
DILATOMETRIA DE ARCILLAS REFRACTARIAS NACIONALES . . .

Dr. Angel Rossini
Dr. Luis A. Mennucci
Tco. Roberto Figueras

Serie II, n° 141

INTRODUCCION

Antecedentes

La tecnología moderna de los materiales cerámicos exige una serie de controles previos de las materias primas y de las mezclas que se utilizan para la elaboración de los diversos productos. Estos controles, son necesarios para establecer el proceso tecnológico más adecuado en la obtención de materiales, que respondan a las características específicas de calidad, que para cada caso que se establezca.

La arcilla, materia prima primordial de la industria cerámica, es controlada frecuentemente mediante ensayos químicos y físicos. Composición química, plasticidad, granulometría, cono pirométrico equivalente ("punto de fusión") y sobre todo, comportamiento a la cocción, son ensayos clásicos de control en todo proceso de elaboración. Sin lugar a dudas, por la importancia que reviste interesa conocer también, la composición mineralógica, mediante el análisis térmico diferencial (A.T.D.), difracción por rayos X o microscopía electrónica, pero estos ensayos son costosos, no solamente por el alto valor de los equipos que utilizan, sino también por que exigen personal especializado para la ejecución de las operaciones e interpretación de los resultados. Además las informaciones que suministran, si bien, como métodos de identificación de especies mineralógicas poseen alto valor por su especificidad y sensibilidad, no aportan datos de gran significación desde el punto de vista tecnológico, como lo ofrecen los ensayos mencionados anteriormente.

Las variaciones de longitud que experimentan las arcillas o sus mezclas con otros materiales cerámicos, cuando se las somete a la acción de la temperatura durante el proceso de cocción, ha sido desde hace tiempo objeto de atención por parte de los ceramistas, ya que permite fijar en forma absoluta la variación de longitud (contracción o expansión) de los cuerpos cerámicos elaborados y en consecuen-

cia, establecer las dimensiones correctas de los moldes con que se los confeccionan.

Los ensayos que se basan en determinar la contracción o dilatación irreversible, sobre una probeta confeccionada con arcilla, en determinadas condiciones de moldeo y sometida a una determinada temperatura de cocción, informan datos de importancia, por cuanto puede apreciarse o medirse propiedades como, textura, resistencia mecánica, porosidad, color, etc., desarrollada en material. No dan, sin embargo, ninguna indicación con respecto a que temperaturas se producen las variaciones de dimensiones, ni a que velocidad ellas se desarrollan. Esta técnica, que se aplica para determinar la temperatura a la que debe calcinarse una arcilla para obtener una máxima densificación del chamote, exige realizar por tanteo, un gran número de ensayos, lo cual puede resultar costoso y a veces con resultados no del todo satisfactorios, ya que la temperatura óptima de cocción de la arcilla puede resultar diferente de la temperatura de cocción del producto elaborado con ella y, en consecuencia, producir variaciones adicionales: expansiones (por exfoliación, hinchamiento) o contracciones (sinterización del material arcilloso).

El análisis dilatométrico, es sin lugar a dudas, la técnica más adecuada para revelar el comportamiento térmico de las arcillas y sus mezclas durante el proceso de cocción, ya que grafica el cambio de dimensiones de una probeta confeccionada con ella, en determinadas condiciones, en función de la temperatura de calentamiento.

Las curvas obtenidas, llamadas dilatogramas, muestran a que temperaturas se producen contracciones y expansiones, y a que velocidad ellas se desarrollan. Además, el análisis de los dilatogramas permite la identificación, en muchos casos, de las especies mineralógicas que predominan, siempre que se disponga, como referencia, de dilatogramas patrones de especies mineralógicas de suficiente grado de pureza y operando en condiciones semejantes.

El análisis dilatométrico tiene sus ventajas con respecto a los otros métodos mencionados, por ser una técnica simple, rápida y fácil de interpretar, especialmente cuando se controla sistemáticamente el grado de uniformidad de

materias primas o de productos elaborados, como así también, establecer curvas óptimas de calentamiento y máxima temperatura de cocción de una arcilla o mezclas de materiales cerámicos, para la obtención de un determinado producto.

Según Davis (1), el análisis dilatométrico ha tenido amplia aplicación en la tecnología cerámica, principalmente para determinar expansión lineal reversible de materiales cerámicos elaborados por cocción.

Los antecedentes bibliográficos del empleo de esta técnica, para el estudio del comportamiento a la cocción de piezas cerámicas es sin embargo limitado, pero según Forbes (3), menciona que Van Der Beck y Everhart han presentado interesantes informes sobre la aplicación de esta técnica para el estudio de productos de arcillas. Forbes y Holdridge (2, 4) han señalado las ventajas del análisis dilatométrico para la investigación de la composición y características de materias primas cerámicas o mezclas de materiales usados en la elaboración de productos cerámicos antes de su proceso de cocción.

La aplicación del análisis dilatométrico a materiales arcillosos, data desde hace tiempo. En el trabajo de Munier y Meneret (5), se menciona una breve referencia bibliográfica de los diferentes investigadores que lo han aplicado, entre ellos a Stevens y Birch, que han medido mediante un dispositivo óptico, las variaciones de longitud, entre 20°C y 1480 °C, de diferentes arcillas refractarias y relacionan sus resultados con los obtenidos por el A.T.D., estableciendo conclusiones para la elección de las curvas óptimas de calcinación para cada arcilla estudiada.

Munier y Meneret (5), en un trabajo relativo a la identificación de arcillas, estudian la influencia del contenido de humedad inicial de la probeta de ensayo, método de moldeo de la misma y velocidad de calentamiento, sobre las modificaciones de las curvas dilatométricas.

Mediante su técnica, con un dilatómetro diferencial con sistema registrador tipo Chevenard, establece dilatogramas tipos de las principales especies mineralógicas que constituyen las arcillas refractarias.

Paquin (6) ha aplicado la dilatometría como ensayo cuantitativo para determinar impurezas de cuarzo y muscovita en las arcillas del tipo caolinitico, llegando a conclusiones interesantes con respecto a la correlación existente, para arcillas del mismo yacimiento, entre la inclinación ascendente sobre la línea de base de la curva dilatométrica y el grado de impurificación. Para arcillas de diferente procedencia, dicha correlación no es cuantitativa. Esta sin embargo se cumple con bastante aproximación, cuando se mide la inclinación sobre el dilatograma entre temperaturas de 200 °C a 900 °C, siendo más perfecta a 700 °C.

Forbes (3) aplica la dilatometría como método para identificar especies mineralógicas que poseen los materiales arcillosos. A partir de los dilatogramas obtenidos, derivan las curvas de coeficiente diferencial de expansión (D.C.E.) que en nuestro trabajo denominaremos, coeficiente de dilatación diferencial (C.D.D.). Este antecedente ha sido aplicado en este trabajo, para mostrar la correlación entre las curvas: dilatométricas (dilatogramas), análisis térmico diferencial (A.T.D.) y coeficiente de dilatación diferencial (C.D.D.), de las arcillas estudiadas, para tratar de interpretar los fenómenos físicos-químicos que se producen durante el calentamiento de las mismas.

Recientemente P. Renault (7), en una serie de comunicaciones presentadas al XXXV Congreso Internacional de Química Industrial (Varsovia), utiliza la técnica de doble análisis dilatométrico, aplicada a arcillas, caolines y pastas cerámicas, como medio de identificación, de estudio de materias primas, y de control de fabricación de productos cerámicos. Del análisis de estos antecedentes, surge la importancia que ha adquirido esta técnica para estudiar, no solamente el comportamiento térmico de materias primas, especialmente arcillas, sino también, las variaciones dimensionales que experimenta un producto cerámico durante su calentamiento, como por ejemplo, la correcta transformación cristalográfica del cuarzo en los ladrillos sílicos.

Objeto del trabajo

Determinar los dilatogramas de las principales arci-

llas refractarias nacionales, frecuentemente utilizadas en la industria de refractarios y procedentes de diferentes zonas del país, con el fin de identificar la especie mineralógica predominante y las impurezas menores que la acompañan (cuarzo, illita o muscovita). Además, para cada una de ellas, determinar las zonas de temperatura donde se producen contracciones y expansiones, durante el proceso de cocción (desde temperatura ambiente hasta 1400 °C - 1500 °C) con el objeto de fijar curvas óptimas de calcinación para obtener chamote o refractarios bien densificados.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras

Las muestras de arcillas utilizadas en este estudio han sido tomadas de los depósitos existentes en las principales fábricas de materiales refractarios del país y utilizadas como ligante cerámico o previamente calcinadas como chamote, para preparar las mezclas destinadas a la elaboración de refractarios sílico-aluminosos de los Tipos II, III y IV, y con chamote aluminoso a base de bauxita, silimanita o cianita calcinadas, refractarios de alta alúmina del Tipo I, norma IRAM 12508.

Estas arcillas son representativas típicas de las zonas donde fueron extraídas y muy difundidas entre los usuarios. Otras arcillas, de canteras vecinas a las estudiadas o de otras zonas del país, no se han incluido en esta trabajo por considerar que poseen una composición química y mineralógica semejante o por ser empleadas en menor escala por la industria de refractarios.

Las muestras, tal cual se recibieron y sin ningún tratamiento previo de purificación, fueron trituradas y molidas a la finura adecuada para confeccionar las probetas de ensayos. La composición química y algunas características físicas fueron determinadas y sus resultados promedios se muestran en la tabla I.

Identificación de las muestras:

Las muestras han sido identificadas de acuerdo a un orden geográfico: norte a sud del país, señalándose para cada una de ellas, la Provincia, Departamento y/o denominación más difundida entre los usuarios:

Muestra Nº 1.- Arcilla "Amaná", Provincia de la Rioja, Departamento de Patquía.

Muestra Nº 2.- Arcilla "Sonia", Provincia de la Rioja, Departamento de Patquía.

Muestra Nº 3.- Arcilla "Claraz", Provincia de Buenos Aires, Tandil, Cantera "San Ramón".

Muestra Nº 4.- Arcilla "Barker", Provincia de Buenos Aires, Tandil, Estación Barker.

Muestra Nº 5.- Arcilla "Norquincó", Provincia de Río Negro, Departamento Norquincó. Esta arcilla responde a características químicas, físicas y mineralógicas muy semejantes a las arcillas provenientes de Estación Comallo, Departamento Pilcaniyeu, de la misma provincia; esta arcilla es también muy difundida en la industria de materiales cerámicos.

Muestra Nº 6.- Arcilla "Plástica", Provincia de Neuquén, Estación Ramón Castro.

Muestras Nº 7, 8 y 9.- Arcillas del Departamento Zapala, Provincia de Neuquén.

Equipo utilizado

El equipo utilizado es un dilatómetro Steger Tonindustrie, automático, con programador y registrador electrónico. El horno es calentado con resistencia de platino y alcanza temperaturas de 1500 °C. El registrador de seis puntos, grafica simultáneamente las temperaturas del horno, del interior de la probeta de ensayo y la dilatación total, correspondiente a la probeta y barras soportes. La dilatación

de los soportes, constituidos de material de alta alúmina, se determina previamente por calibración con una probeta de vidrio de sílice (cuarzo fundido). La escala del registrador tiene una amplitud de 25 cm y corresponde a una variación de longitud de 1 mm. Los detalles del equipo se muestran en las figuras 1 y 2.

Probeta de ensayo

Es un cilindro de 100 mm de largo, por 25 mm de diámetro. Tiene una perforación central a lo largo de la probeta, de 6 mm de diámetro, que permite introducir la termocupa de Pt-Pt 10% Rh destinada a medir la temperatura en el centro geométrico de la probeta. Esta se obtiene para materiales elaborados (ladrillos o piezas cerámicas planas-prismáticas) mediante trépanos de diamantes, y para materiales molidos (arcillas, mezclas refractarias crudas, etc.) por moldeo a presión.

La probeta se coloca en el equipo entre tubos de cerámica de alta alúmina y se sostiene mediante una presión regulable entre 10 y 60 g/cm².

Moldeo de la probeta de ensayo

Las arcillas tal cual se reciben, se muelen hasta pasar el tamiz IRAM N^o 70 y se moldean en moldes de acero a una presión de 15 Kg/cm², con una humedad en el polvo de 15%. Luego se secan en estufa a 40 °C, durante 24 h, colocándolas en posición horizontal.

No se observan diferencias en los dilatogramas, si las condiciones de moldeo (presión, humedad y finura del polvo) variaron dentro de ciertos límites, lo cual corroboraría en parte lo establecido por Munier y Meneret (5).

Condiciones de ensayo

Se adopta la velocidad de calentamiento de 2,5 C/min, luego de comprobar experimentalmente que las muy bajas velocidades de calentamiento aconsejadas por la bibliografía co

consultada (5), del orden de 0,5 C/min., no son necesarias para lograr la correcta identificación e interpretación de los termogramas, ya que las diferencias obtenidas, en nada cambian el resultado general del ensayo. Con la velocidad de 2,5 C/min. se consigue acortar el tiempo de duración del ensayo.

Todas las probetas se ensayan con una presión de 10 g/cm², suficiente para sostener la probeta y además se evita la deformación de la misma cuando se alcanzan temperaturas de ablandamiento (estado piropástico del material).

RESULTADOS OBTENIDOS. ANALISIS DE LOS DILATOGRAMAS

Muestra N^o 1: Arcilla "Amaná"

Mediante análisis térmico diferencial (A.T.D.) y difracción de rayos X (D.R.X), se identifica como un material de alto contenido en la especie mineralógica caolinita, impurificada por pequeñas cantidades de materia orgánica del tipo carbonosa (ligero pico exotérmico que aparece a 500 °C aproximadamente, en el A.T.D.), cuarzo y muy pequeñas cantidades de feldespato, el cual disminuye la intensidad del pico exotérmico entre 900 °C a 1000 °C (Figuras N^o 3 y N^o 7).

El dilatograma correspondiente (fig. 3) presenta las siguientes inflexiones:

- a) Suave dilatación que se inicia a temperatura ambiente y llega a un máximo de aproximadamente 500 °C. Se atribuye a la dilatación térmica propia del sólido y dependiente de la naturaleza química, mineralógica y/o cristalográfica.
- b) Rápida contracción entre 500 °C y 550 °C, debida a la pérdida de agua, por condensación de oxidrilos del retículo cristalino de la especie

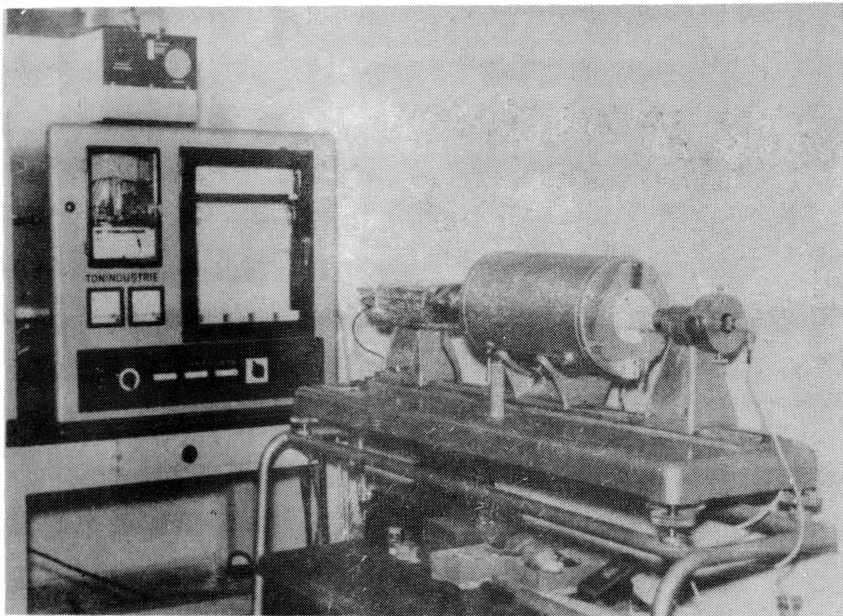
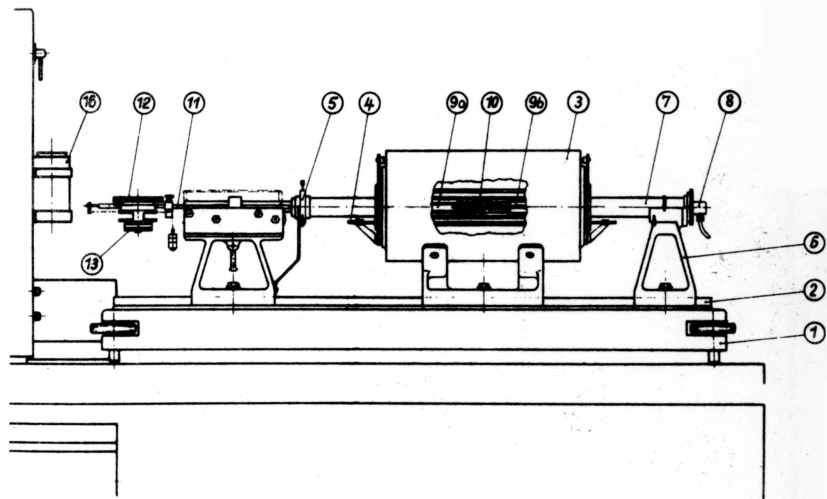


Fig. 1
Dilatómetro automático
Steger-Tonindustrie

Fig. 2



- 1.- Mesa y regulación de nivel
- 2.- Corredera guía del horno y los cabezales
- 3.- Horno a resistencia de platino
- 4.- Termocupla del horno
- 5.- Sostén del tubo exterior de "piroceraam" (porcelana de alta temp.)
- 6.- Base de cabel fija
- 7.- Tubo exterior de "piroceraam"
- 8.- Termocupla del interior de la probeta de ensayo
- 9.^a Soporte de "piroceraam" para transmisión de movimiento
- 9.^b Soporte fijo de "piroceraam"
- 10.- Probeta de ensayo
- 11.- Sistema de aplicación de carga sobre la probeta
- 12.- Dial indicador del dilatómetro
- 13.- Potenciómetro
- 16.- Registrador electrónico y programador

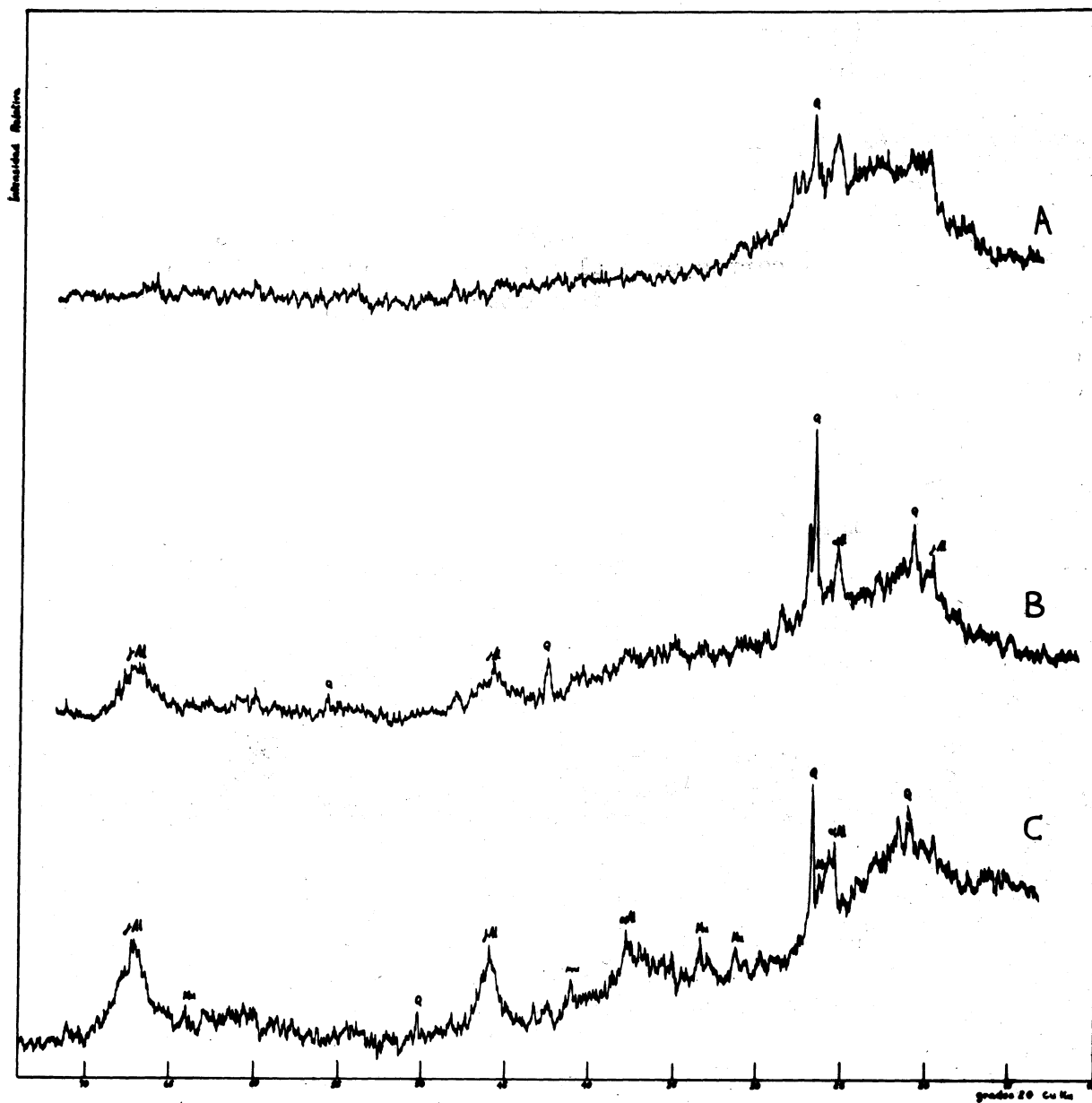


Fig. 4

Muestra n° 2 - Arcilla "SONIA", calcinada durante una hora

Difractogramas: (A) a 850 C, (B) a 1000 C, (C) a 1100 C.

Referencias: Q-cuarzo; γ Al-gama alúmina; α Al-alfa alúmina; Mu-mullita

Equipo: Philips P.W.1010-40 K volt. 20 mA.

Registro: 100 c.p.s.

mineralógica. Luego esta contracción continúa suavemente hasta 850 °C, como consecuencia de la eliminación del agua residual del retículo cristalino.

Esta zona del dilatograma - primera gran contracción - rápida al principio y suave al final, corresponde al pico endotérmico del A.T.D., cuya temperatura de "pico" se sitúa en los 600°C, siendo ésta una de las características de la especie caolinita.

- c) La segunda gran contracción se inicia aproximadamente a 850 °C y se prolonga hasta la máxima temperatura alcanzada en el ensayo. En su primera parte (850 °C a 900 °C) es debida, probablemente a la formación del metacaolín y/o reordenamiento de las formas cristalinas, no perfeccionadas de silicatos de aluminio anhidro, con liberación de sílice amorfa que a mayores temperaturas se transforma en cristobalita.

La difracción de rayos X, muestra en la arcilla calcinada durante una hora a 850 °C un pico característico de cuarzo de poca intensidad, proveniente de la muestra original. Además, una línea de fondo desplazada, dentro de cierto rango de ángulos de difracción, debida a numerosos picos de poca intensidad que indicarían la presencia de compuestos no identificables y de bajo desarrollo cristalino.

Entre 900 °C a 1030 °C se desarrolla una reacción expansiva, que corresponde al pico exotérmico entre 900 °C a 1000 °C del A.T.D., que algunos autores atribuyen al proceso de mullitización y otros a la formación de gama alúmina.

La difracción de rayos X, muestra en la arcilla calcinada en el rango de temperatura antes mencionado, el aumento de la amplitud del pico que caracteriza al cuarzo, debido a una reflexión anómala, que no debe considerarse, y la aparición de cristales de gama alúmina con

desarrollo cristalino no muy perfeccionado (picos de poca altura y base ancha).

Si bien el difractograma no muestra la presencia de cristales de mullita, es un hecho bien conocido, que la reacción de su formación se inicia a temperaturas de 900 °C a 1000 °C; que el perfeccionamiento y crecimiento de los núcleos de los cristales (no identificables por D.R.X.), por reacción difusional de la sílice en los granos de alúmina, depende de la temperatura y de la naturaleza físico-química de sus componentes (tamaño de partículas, forma cristalográfica, presencia de catalizadores, etc.), acelerándose en rangos de temperaturas del orden de 1300 °C a 1400 °C, y siendo muy rápida entre 1600 °C a 1700 °C, como se ha demostrado en los ensayos de variación lineal permanente por recalentamiento de ladrillos refractarios de alta alúmina elaborados a base de bauxitas calcinadas (8).

Como los procesos de formación de mullita y cristalización de gama alúmina son expansivos, según sus intensidades y velocidades de reacción, pueden anteponerse a la contracción originada por la formación del metacaolín y como consecuencia el material, dentro de ese rango de temperatura, no experimenta variaciones de dimensiones (zona de estabilización, primera meseta o escalón del dilatograma), o bien disminuir la velocidad de contracción, originando ligera inflexión en la curva dilatométrica, inflexión que será tanto más visible, cuando mayor sensibilidad tenga el aparato registrador de las variaciones de dimensiones (ver dilatogramas correspondientes a las arcillas N°s 2, 4 y 6).

Puede observarse en el gráfico, que la primera zona de estabilización de dimensiones o de disminución de la velocidad de contracción (primera meseta), coincide, dentro del mismo rango de temperatura, con el pico exotérmico del A.T.D. cuya máxima temperatura de "pico" se ubica aproximadamente en 980 °C. Cuanto mayor amplitud posea este pico, otras de las características de caolinitas muy puras y con buen desarrollo cristalino, tanto mayor será el rango de temperatura que limita dicha zona.

Entre 1050 °C a 1200 °C, continúa la contracción y comienzo del fraguado cerámico por sinterización del material, contracción que disminuye de velocidad o hasta puede anularse entre 1200 °C a 1350 °C, nueva zona de estabilización (segunda meseta) por reacción expansiva debida a la transformación de cuarzo en cristobalita y crecimiento de los cristales de mullita. Esta segunda meseta dependerá: del contenido de cuarzo presente en la arcilla, del contenido de mullita y velocidad de crecimiento de sus cristales. Ambos procesos expansivos se oponen al de contracción por sinterización del material, con aumento del contenido de fase líquida y este último dependerá principalmente, de la refractariedad del material (óxidos fundentes que puede contener la arcilla).

La difracción de rayos X, de la arcilla calcinada durante una hora a temperaturas de 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C, muestra en las figuras 4 y 5 lo siguiente:

A 1100 °C, aparecen los primeros picos que indican la formación y crecimiento de cristales de mullita, de poca amplitud. Se observa además, el aumento del contenido y grado de cristalinidad de gama alúmina.

A 1200 °C, el pico de cuarzo se mantiene de la misma magnitud que a 1100 °C, pero disminuye la intensidad de los picos que caracterizan a la gama alúmina; se incrementan los picos de mullita a expensas de la sílice amorfa y parte de gama alúmina.

A 1300 °C, desaparecen completamente los picos de cuarzo y gama alúmina y aparecen bien desarrollados los de cristobalita y mullita. Además, la línea de fondo del dilatograma resulta más baja, sin los pequeños picos de compuestos no identificados en los diagramas anteriores y atribuibles a silicatos complejos intermedios.

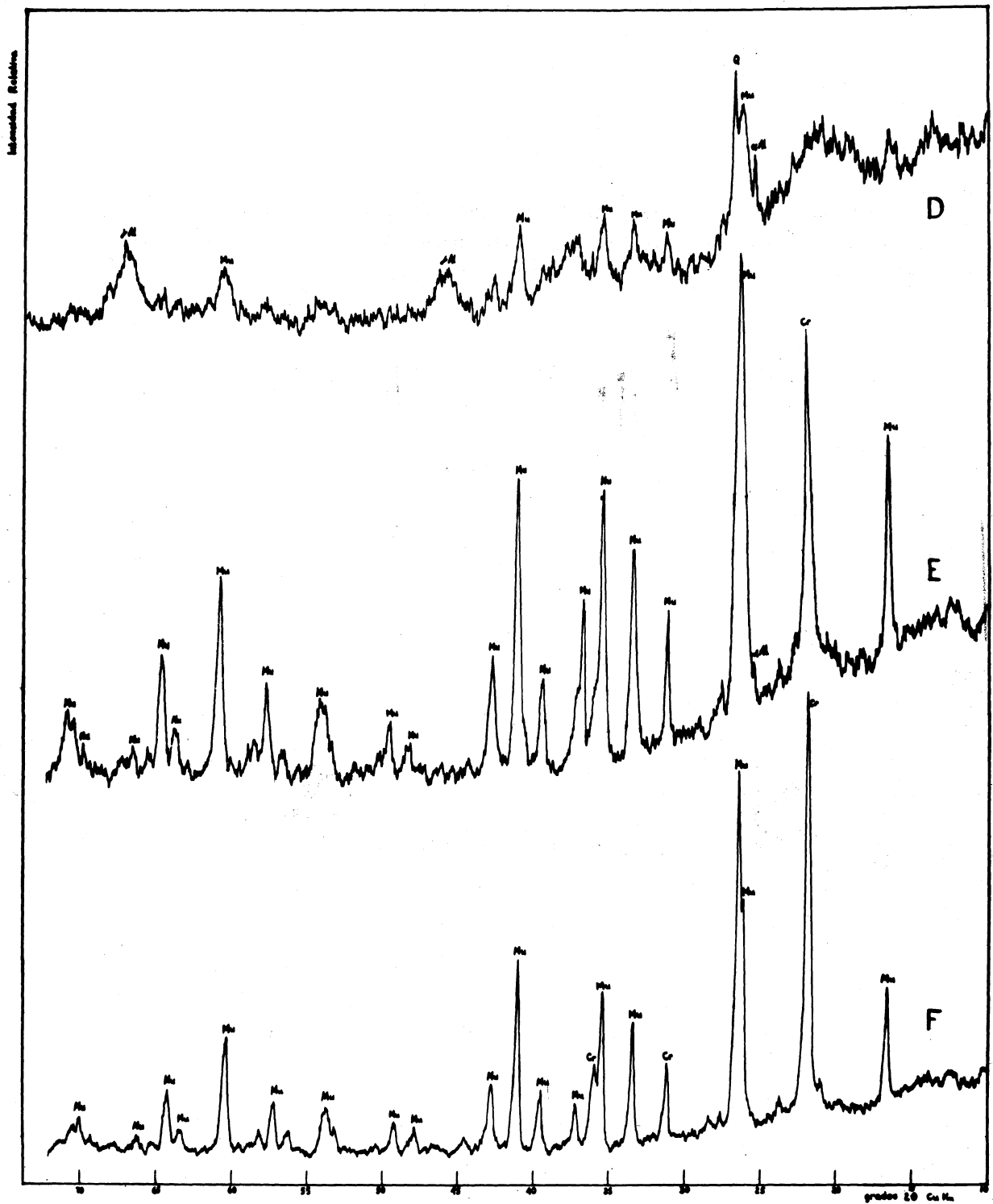


Fig. 5

Muestra n° 2 - Arcilla "SONIA", calcinada durante una hora

Difractogramas: (D) a 1200 C, (E) a 1300 C, (F) a 1400 C.

Referencias: Q-cuarzo; Cr-cristobalita; Al-gama alúmina;

Al-alfa alúmina; Mu-mullita

Equipo: Philips P.W. 1010-40 Kvolt, 20 mA

Registro: 200 - - - - -

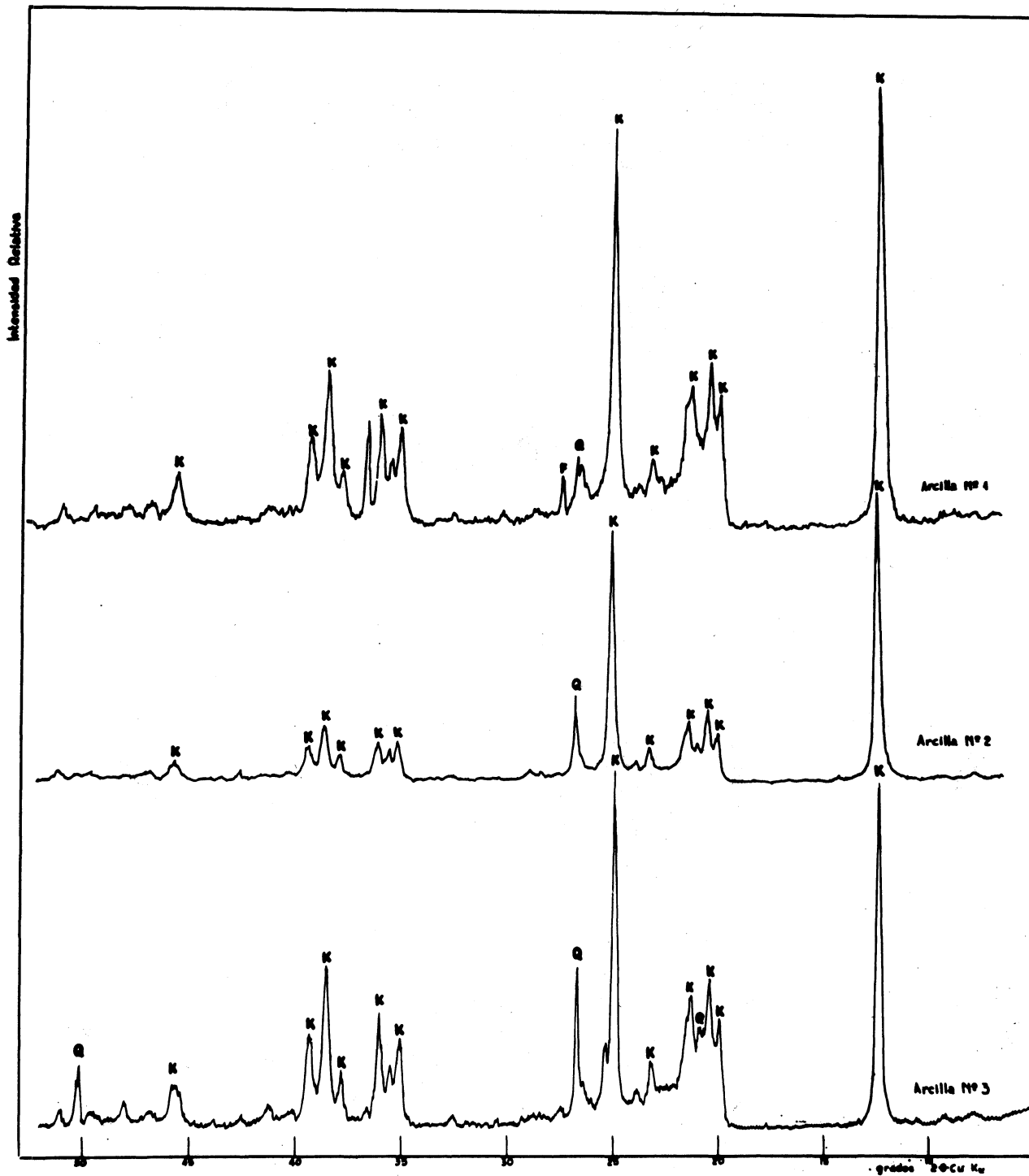


Fig. 7

Difractometría: Arcilla n° 1 "AMANA"; arcilla n° 2 "SONIA"
arcilla n° 3 "CLARAZ"

Referencias: K-caolinita; Q-cuarzo; F-feldespato; Mu-muscovita;
Mo-montmorillonita; P-pirofilita

Equipo: Philips P.W.1010-40 Kvolt, 20 mA.

Registro: 200 c.p.s.

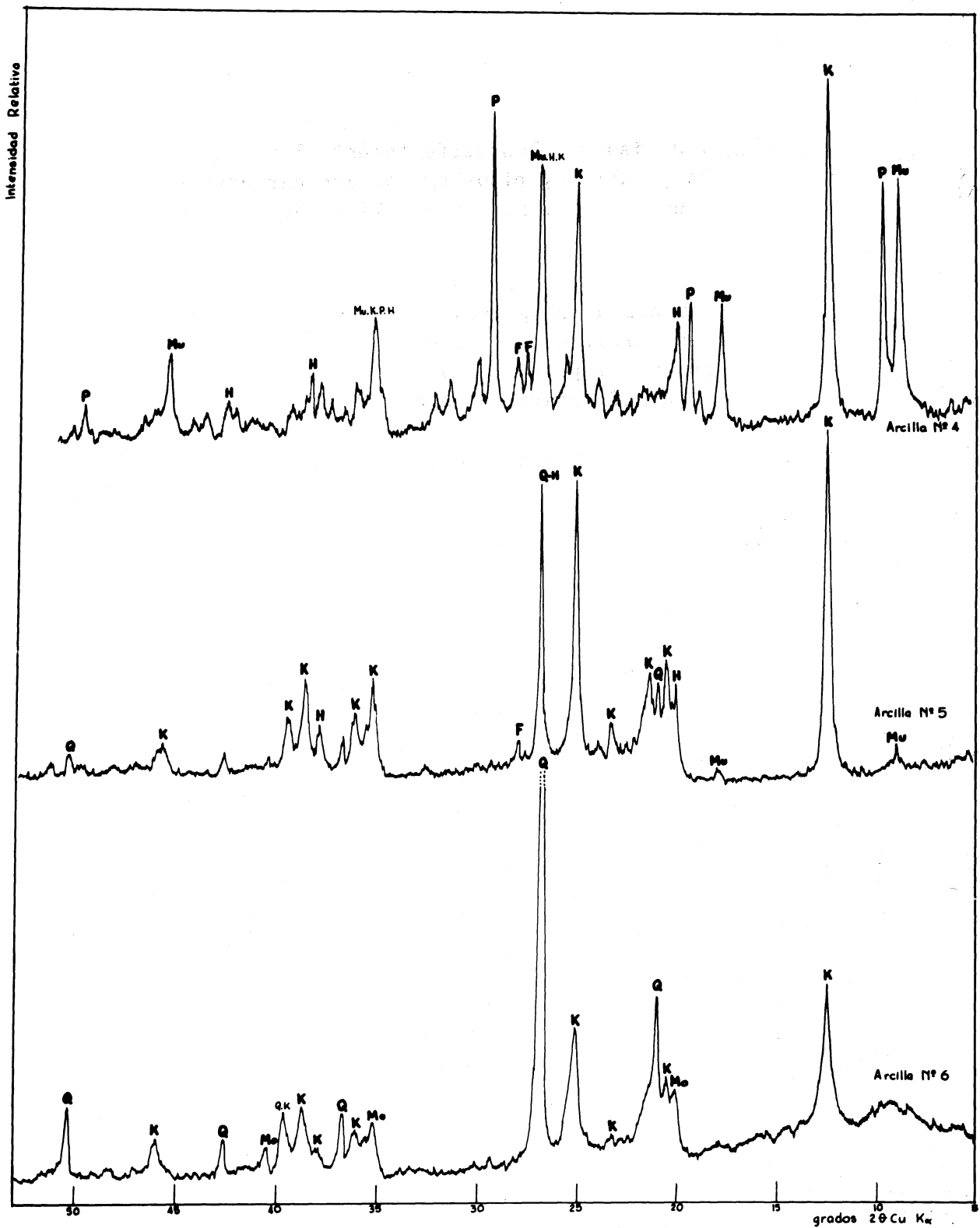


Fig. 8

Difractometría: Arcilla nº 4 "BARKER"; arcilla nº 5 "NORQUINCO"
 arcilla nº 6 "PLASTICA NEUQUEN"

Referencias: K-Caolinita; Q-cuarzo; Mu-muscovita; P-pirofilita;
 Mo-Montmotillonita; F-feldespato; H-haloisita

Equipo: Philips P.W.1010-40 Kvolt, 20 mA.

A 1400 °C, se desarrollan perfectamente los cristales de cristobalita y mullita, picos agudos que caracterizan estado cristalino perfeccionado y con línea de fondo sin los pequeños picos.

Los difractogramas descriptos confirman lo expuesto en la interpretación del dilatograma. Sin embargo debemos aclarar, que ello es válido cuando se calcinan arcillas caoliníticas puras, ya que la presencia de otras especies mineralógicas o minerales refractarios, caso de mezclas para la elaboración de productos cerámicos, puede alterar significativamente la curva dilatométrica como es dable observar en la fig. 16, que representa dilatogramas de mezclas crudas destinadas a la elaboración de refractarios, clasificados según norma IRAM 12508 en los Tipos I, II y III.

Después de la segunda meseta que caracteriza la formación de cristobalita, la contracción aumenta nuevamente de velocidad hasta alcanzar la máxima temperatura de ensayo, debido a que el proceso de sinterización prosigue con aumento de fase líquida (estado pirolástico).

En la fig. 3, se muestra también la curva que representa el coeficiente dilatométrico diferencial (C.D.D.) en función de la temperatura. Este coeficiente, no es más que la variación de longitud, expresada en por ciento ($\Delta L\%$), para incrementos constantes de temperaturas (ΔT) y en función de la temperatura de calcinación; expresa los cambios de pendiente del dilatograma.

Las inflexiones indican variaciones de velocidad de: contracción (debajo de la línea del cero), o expansión (por encima de la línea del cero), y originándose picos, cuando las mismas son bruscas y ondas cuando son suaves.

Cuando el C.D.D. se aproxima a la línea del cero el material no experimenta variaciones significativas de volumen, dentro de ese intervalo de temperatura. Puede observarse que los picos descendentes, de alta velocidad de contracción, coinciden con la primera y segunda gran contracción; mientras que los ascendentes, con las zonas de estabilización de dimensiones (meseta del dilatograma) o rangos de temperatura donde la velocidad de contracción o expansión disminuyen o se anulan.

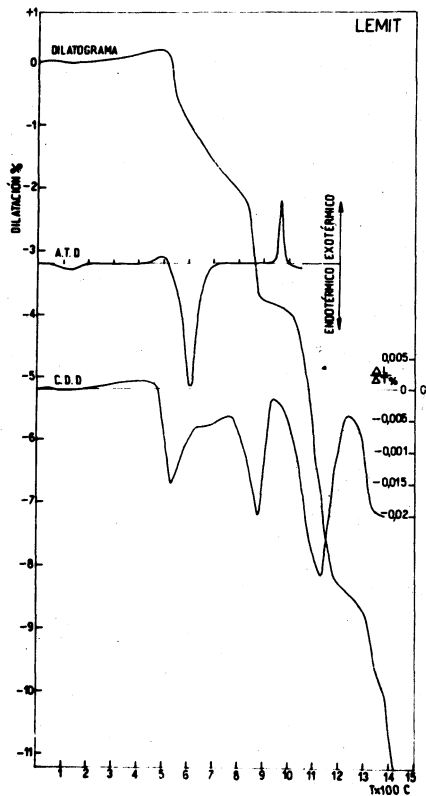


Fig. 3

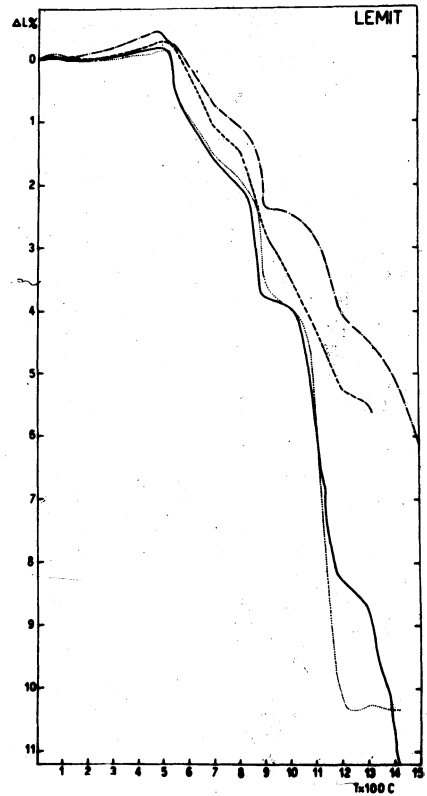


Fig. 6 Arcilla 1 - "Amaná" : _____
 Arcilla 2 - "Sonia" : - - - - -
 Arcilla 3 - "Claráz" : - · - · - · -
 Arcilla 4 - "Norquincó" : ·····

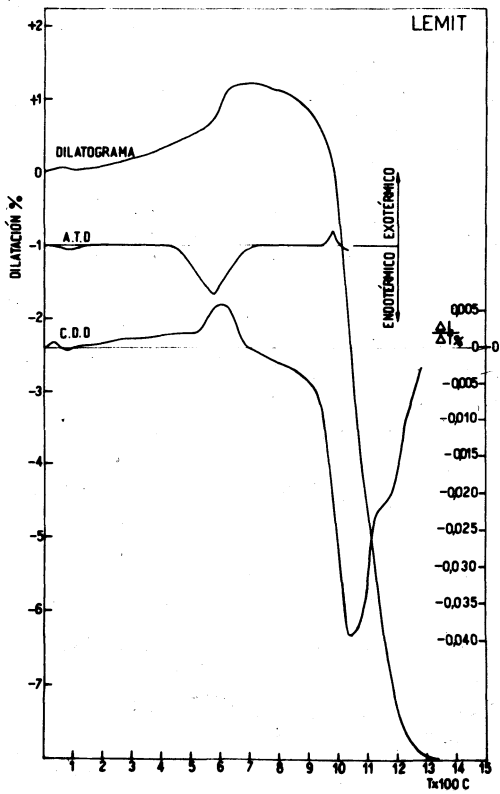


Fig. 9

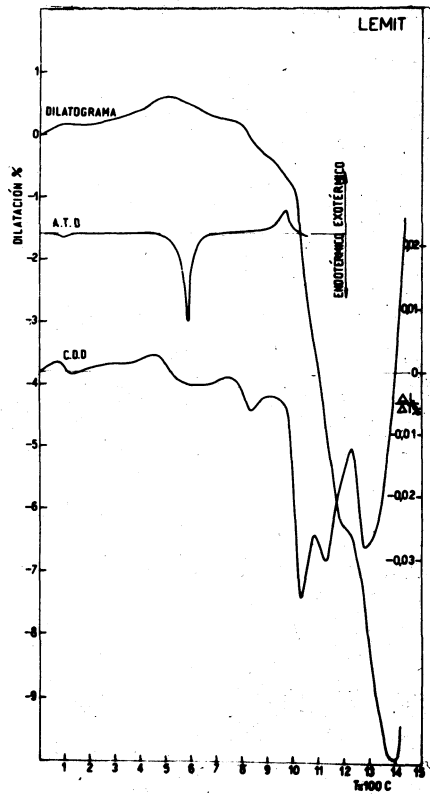


Fig. 10

COMPOSICION QUIMICA, C.P.F.E., INDICE PLASTICO DE LAS ARCILLAS ESTUDIADAS

TABLA I

Identificación	Provincia	Denominación	Pérdida por calcinación a 960 C, o/o	Si O ₂ o/o	Al ₂ O ₃ o/o	Fe ₂ O ₃ o/o	TiO ₂ o/o	Ca O o/o	Mg O o/o	Na ₂ O o/o	K ₂ O o/o	C.P.F.E.	Temperatura Equivalente C	Indice Plástico	Límite Líquido	Límite Plástico
1	La Rioja	"Amaná"	14,20	42,00	38,90	1,10	1,40	0,50	0,30	0,35	0,50	33/34	1743/1763	5/7	22/23	16/18
2	La Rioja	"Sonia"	13,70	45,00	38,50	1,30	0,50	--	--	0,30	0,52	32/35	1724/1785	3/4	18/19	15/17
3	Bs. Aires	"Claréz"	13,20	43,50	37,00	1,20	3,10	0,40	0,20	0,10	1,40	32/33	1717/1743	4/6	17/20	13/40
4	Bs. Aires	"Barker"	8,00	46,40	35,50	1,60	1,40	0,80	0,40	0,50	4,50	31/32	1683/1717	14/15	35/38	20/24
5	Río Negro	"Norquincó"	13,30	44,00	36,00	1,50	1,80	2,50	--	0,50	0,20	32/33	1724/1743	7/13	25/33	17/20
6	Neuquén	"R. Castro"	9,50	58,40	25,20	3,20	0,60	0,50	0,30	0,40	1,40	26/27	1621/1640	22/25	42/50	20/25
7	Neuquén	"Zapala"	13,40	46,80	36,80	1,50	0,60	--	--	0,10	0,80	34	1763	14/16	35/37	20/23
8	Neuquén	"Zapala"	11,50	53,60	27,40	1,90	1,10	1,40	--	0,10	1,30	31	1683	29/31	56/58	25/27
9	Neuquén	"Zapala"	11,40	52,90	27,10	3,45	1,00	1,00	--	0,10	1,10	30	1665	32/34	58/60	25/27

En esta curva se hace más nítida las muy ligeras inflexiones o cambios de la pendiente del dilatograma y los picos y ondas coinciden con las que se producen en las curvas dilatométricas y A.T.D. Según Forbes (3) el pequeño pico endotérmico que aparece entre 100 °C a 200 °C en el A.T.D., se atribuye a la eliminación del agua "mecánica" residual utilizada en el moldeo de la pieza cerámica y que resiste el secado a 100 °C. La parte de la curva, ligeramente ascendente entre 600 °C a 750 °C corresponde a la oxidación de la materia orgánica que contiene la arcilla.

Muestra N^o 2: Arcilla "Sonia"

Las características químicas y físicas de esta arcilla no difieren mayormente de la muestra N^o 1 (Tabla I). Se diferencia en el mayor contenido de impureza de cuarzo y no se detecta por D.R.X la presencia de feldespatos.

La fig. 6 muestra los dilatogramas correspondientes a las arcillas N^o 1, 2, 3 y 5, todas del tipo caolinítico.

La N^o 2 presenta un dilatograma semejante a la N^o 1 con ligeras diferencias debido al mayor contenido de cuarzo (curva ligeramente más ascendente entre 500 °C a 600 °C) y de menor pendiente al comienzo de la primera gran contracción.

La segunda gran contracción se inicia a igual temperatura que en el caso anterior, pero la primera meseta aparece con una ligera inflexión debido a que los procesos de contracción, por formación de cuarzo y sinterización son de mayor amplitud que los de mullitización y cristalización de gamma alúmina. La segunda meseta que caracteriza la formación de cristobalita, se produce dentro del mismo rango de temperatura.

La máxima contracción alcanzada a 1300 °C es de aproximadamente 5,5 %, mientras que en la arcilla N^o 1 es de 8,6 %, ello es debido a la acción expansiva del mayor contenido de cuarzo que posee; como consecuencia se densifica en menor grado, cuando se calcina en rango de temperatura de ese orden.

Muestra N^o 3: Arcilla "Claráz"

Mediante A.T.D. y D.R.X, se identifica como una arcilla caolinítica con mayor contenido de cuarzo que en las muestras anteriores (fig. 7).

El dilatograma (fig. 6), debido al mayor contenido de cuarzo que posee, es ascendente entre 200 °C a 500 °C, y más pronunciado, desplazándose la zona de la primera gran contracción a mayores temperaturas y con una menor pendiente en su comienzo. Las demás características se producen como en el caso de la muestra N^o 1, pero con la diferencia que la máxima contracción alcanzada a 1300 °C es de 4 %, valor mucho menor que en las arcillas anteriores.

Muestra N^o 5: Arcilla "Norquincó"

El A.T.D. y D.R.X muestran termogramas y difractogramas que revelan una arcilla con alta proporción de la especie mineralógica caolinita, menor cantidad de haloisita, poco cuarzo y ligeras impurezas de feldespato y muscovita (fig. 8).

El dilatograma de esta arcilla (fig. 6) muestra un comportamiento semejante a la arcilla N^o 1. La segunda meseta, característica de formación de cristobalita, se produce a la misma temperatura, pero con la diferencia que se alcanza una contracción de 10,6 %, valor este mucho mayor que en los casos anteriores y manteniéndose constante hasta los 1450 °C. Esta mayor densificación es debida a la presencia de haloisita o impurezas menores de muscovita.

Muestra N^o 4: Arcilla "Barker".

La difracción de rayos X revela la presencia de caolinita, muscovita y pirofilita, impurificada con muy poco cuarzo y feldespato. El A.T.D., muestra un termograma característico de caolinita, pero muy impurificada y de bajo desarrollo cristalino. (fig. 8 y 9)

El dilatograma de esta arcilla (fig. 9) se diferencia notablemente de los correspondientes a las arcillas caoliníticas de cierto grado de pureza (arcillas 1, 2, 3 y 5).

Por la presencia de muscovita o illita y pirofillita, origina una curva ligeramente ascendente hasta aproximadamente 550 °C, interrumpida por una pequeña contracción en el rango de temperaturas de 100 a 200 °C, que, como se ha señalado anteriormente, es debida en todos los casos, a la eliminación del agua residual de moldeo.

La máxima expansión alcanzada a 550 °C es de aproximadamente 0,6 %, y por la presencia de pirofillita y muscovita o illita se produce un cambio brusco en la expansión que llega a 1,2 %, cuando la temperatura alcanza los 650 °C. Esta expansión supera a la contracción producida por la pérdida del agua constitucional de la arcilla, dando origen a valores positivos del C.D.D., en el mismo rango de temperatura que corresponde al pico endotérmico del A.T.D.

Entre 650 y 800 °C se produce una meseta u onda en la curva dilatométrica, característica de las especies mineralógicas illita-muscovita y pirofillita. A partir de 800 °C, la contracción comienza a predominar sobre la expansión y origina una lenta y gradual disminución de las dimensiones del material hasta los 950 °C a 1000 °C.

La primera gran contracción, de rápida velocidad, se inicia entre 950 °C a 1000 °C y se continúa hasta los 1200 °C donde se produce la zona de estabilización de volumen (segunda meseta) o zona de disminución de la velocidad de contracción, que caracteriza la formación de cristobalita.

La primera meseta observada en las arcillas caoliniticas en el rango de temperaturas de 900 °C a 1000 °C, que como se ha indicado, caracteriza a los procesos expansivos de formación de mullita y gama alúmina, no se produce en esta arcilla debido al bajo contenido de caolinita (pico exotérmico a 880 °C de poca magnitud en el A.T.D.), y al mayor contenido de óxidos fundentes que posee la arcilla, especialmente de sodio y de potasio, los cuales aceleran el proceso de sinterización con aumento de la fase líquida en el rango de temperaturas de 1000 °C a 1200 °C. Sin embargo, la pendiente del dilatograma sufre cambios que muestran disminución progresiva de la velocidad de contracción, desde aproximadamente 1025 °C en adelante, como lo revela el pico entre 950 °C a 1300 °C de la curva del C.D.D..

Muestra Nº 6: Arcilla "Neuquén"

El A.T.D. muestra el pico agudo endotérmico de 600 °C, característico de caolinitas y el exotérmico de 980 °C de poca amplitud, lo cual indica en cierta medida la presencia de impurezas no detectadas por esta técnica. La D.R.X revela cuarzo, caolinita y montmorillinita (fig. 8).

El dilatograma (fig. 10) muestra ligera expansión entre la temperatura ambiente y hasta los 400 °C, interrumpido por una débil contracción, entre 100 °C y 150 °C, por la eliminación del agua residual de moldeo (agua "mecánica" o agua "superficial"). A partir de 400 °C y por la presencia de cuarzo, se produce un cambio en la pendiente con aumento de la expansión que llega a un máximo de 0,6 % a 525 °C. Luego comienza a predominar la contracción sobre la expansión del cuarzo, por eliminación del agua constitucional de la arcilla, originando una gradual y lenta contracción hasta los 1000 °C; en consecuencia, se anula la primera gran contracción que caracteriza a las arcillas con predominio de la especie caolinita.

Las ligeras inflexiones o cambios de pendiente que se observan en el dilatograma, entre 600-625 °C, 750-800 °C y 925-1000 °C, se atribuyen, las dos primeras, a la impureza de montmorillonita, y la última al proceso de formación de mullita y gama alúmina. Esta última coincide con el pico exotérmico de 900 °C a 1000 °C del A.T.D.

La segunda gran contracción, de rápida velocidad, se inicia aproximadamente en los 1000 °C y se continúa hasta 1370 °C, interrumpida por una zona de menor velocidad entre 1175 °C a 1225 °C (zona que hemos denominado segunda meseta) y que caracteriza la formación de cristobalita.

A 1100 °C, se produce una muy ligera inflexión, apenas perceptible, atribuida a la acción expansiva del crecimiento de los núcleos cristalinos de mullita. Todas estas ligeras inflexiones o cambios de la pendiente del dilatograma, se magnifican en la curva que representa la variación del C.D.D. en función de la temperatura.

Una de las principales características de esta arcilla, que la diferencia de las restantes, es la rápida ex-

pansión que se produce en el rango de temperaturas comprendido entre 1300 °C a 1400 °C, como se muestra en el dilatograma y atribuida a la eliminación de compuestos gaseosos de composición química desconocida, eliminación que es favorecida por el estado pirolástico que adquiere el material a esas temperaturas. Esta brusca dilatación se atribuye a la presencia de montmorillonita, illitas estratificadas con montmorillonita o bravaisitas impuras, como lo mencionan Munnier y Meneret (5).

La arcilla calcinada en el rango de temperaturas antes mencionado presenta una textura alveolar porosa, de baja densidad aparente; esta característica se conoce generalmente con el nombre de "arcilla expandida". Cuando se utiliza en la dosificación de mezclas refractarias, produce materiales cerámicos poco densos si se someten a temperaturas de coochura de ese orden y en sus usos a mayores temperaturas, expanden con aumento de la porosidad, como se muestra en las figuras 11 y 12. Las mismas corresponden a ladrillos refractarios elaborados con un 25 % de esta arcilla, mezclada con otros materiales refractarios y sometidos al ensayo de variación lineal permanente por recalentamiento a 1600 °C, según norma IRAM 12516.

Muestras 7, 8 y 9. Arcillas de la provincia de Neuquén

Estas arcillas, provenientes de las canteras denominadas "Chita" e "Iris", Departamento Zapala, de acuerdo a sus dilatogramas (fig. 13) responden a las siguientes características:

Arcilla Nº 7

Caolinita de muy buena pureza, impurificada con muy poco cuarzo (curva ligeramente ascendente hasta los 450 °C a 500 °C); luego presenta las mismas zonas de contracción y mesetas de estabilización de dimensiones o de menor velocidad de contracción que en los casos analizados anteriormente, dando origen a un dilatograma escalonado que caracteriza a las arcillas del tipo caoliníticas.

Quando se calcina en rango de temperaturas de 1300°C a 1350 °C, zona de formación de cristobalita, produce un

chamote de buena densificación ya que la máxima contracción lineal alcanzada es de 13,8 %.

Arcilla N^o 8

Su dilatograma revela una arcilla que contiene: caolinita, muy poco cuarzo y montmorillonita, ésta se caracteriza por la pequeña inflexión que se observa a 800 °C y sobre todo, la expansión que se produce entre 1250 °C a 1400 °C, como lo muestra también la arcilla plástica N^o 6.

Cuando se calcina entre 1200 °C a 1300 °C, origina un chamote de buena densificación (máxima contracción lineal 11,4 %), pero a mayores temperaturas expande con aumento de la porosidad.

Arcilla N^o 9

El dilatograma revela, como en el caso de la muestra N^o 8, una arcilla que contiene caolinita y mayores cantidades de cuarzo y montmorillonita, por la mayor amplitud de las inflexiones ascendentes que aparecen en la curva dilatométrica: a 550 °C (transformación de cuarzo alfa a cuarzo beta); 800 °C y expansión brusca entre 1200 °C a 1300 °C, que caracteriza especialmente a la montmorillonita.

La máxima densificación de la arcilla (9,5 % de contracción lineal) que se obtiene a 1200 °C, es inferior al de la muestra N^o 8, debido al mayor contenido de cuarzo.

En la fig. 14, se muestran los dilatogramas correspondientes a las arcillas 4 y 6, que difieren notablemente de las arcillas del tipo caoliníticas. Ambas contienen caolinita, pero en la primera predominan las especies, muscovita y pirofilita y en la segunda, cuarzo y montmorillonita. Esta última se caracteriza por su buena plasticidad y acción expansiva cuando se calcina en rango de temperaturas de 1200 °C a 1400 °C.

Estas arcillas poseen la característica común de tener una zona de rápida e intensa contracción, que se inicia a temperaturas del orden de los 900 °C a 1000 °C y se continúa hasta los 1200 °C a 1400 °C, y no producen dilatogramas escalonados como en el caso de las caolinitas.

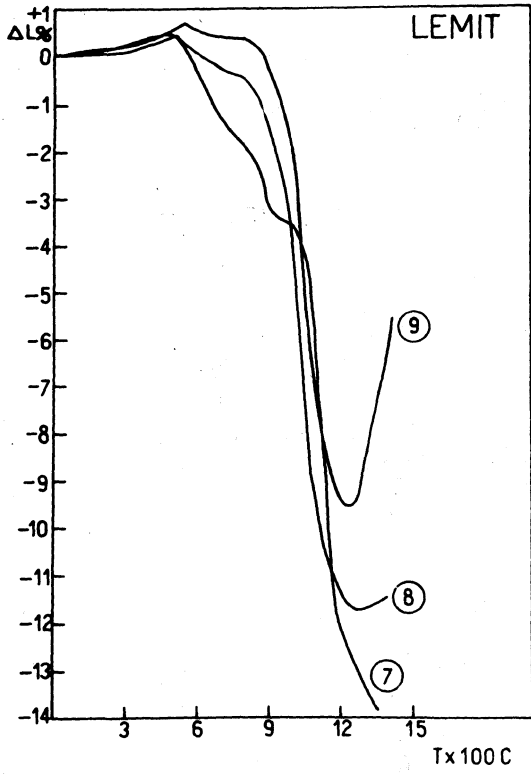


Fig. 13

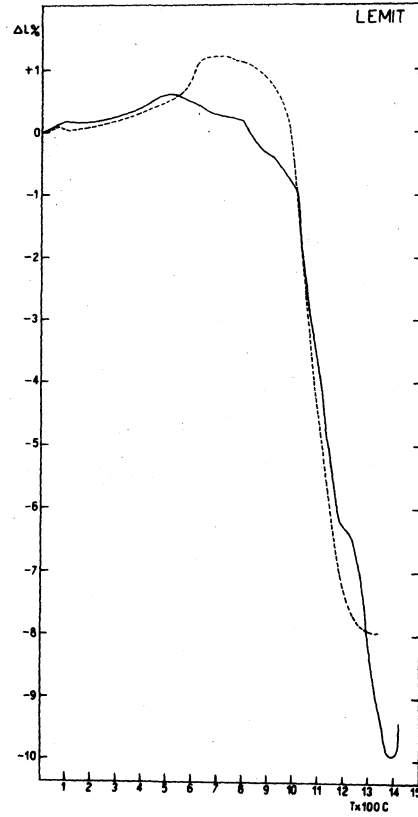


Fig. 14

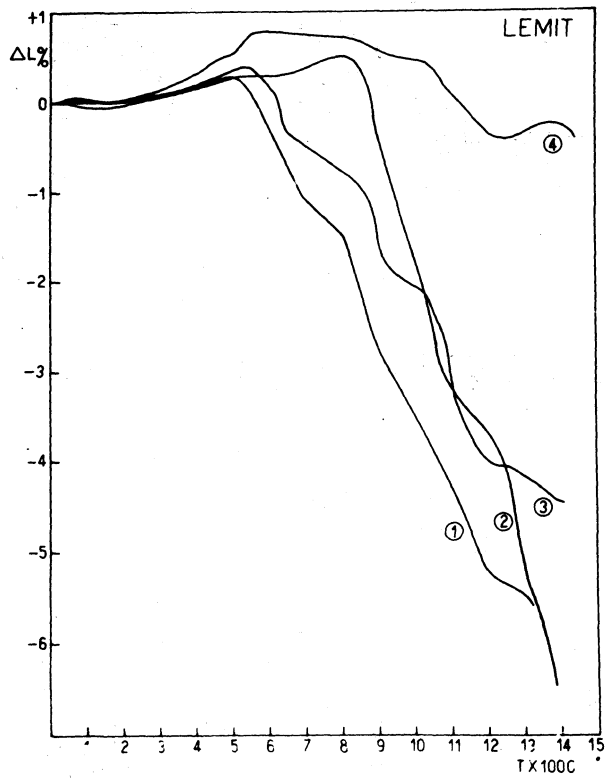


Fig. 15

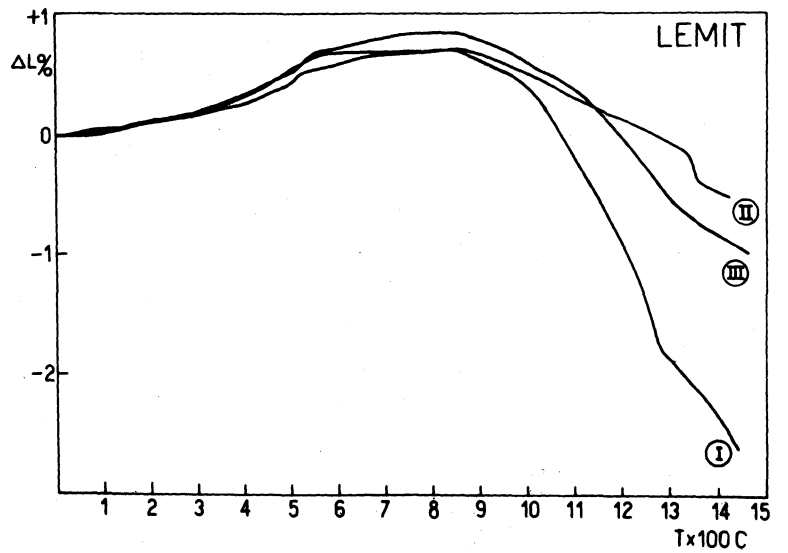


Fig. 16

INFLUENCIA DE COMPONENTES MENORES

En las experiencias que se exponen a continuación, se estudia la influencia del cuarzo, muscovita-illita, y montmorillonita, en el dilatograma de una arcilla caolinítica, componentes estos, que generalmente y en variadas proporciones pueden encontrarse presentes en las arcillas refractarias. La arcilla caolinítica utilizada en las mezclas es la N.º 2 "Sonia". Los dilatogramas se muestran en la fig. 15.

Influencia del cuarzo

Se emplea cuarzo de alta pureza, molido hasta que pasa la malla A.S.T.M. N.º 200.

a) Con agregado de 10 %: La presencia del 10 % altera ligeramente el dilatograma escalonado de la arcilla original (curvas N.º 1 y N.º 3). Se obtiene una mayor expansión entre 500 °C a 550 °C, que de 0,3 % a 500 °C en la arcilla pura, pasa a 0,4 % a 550 °C en la mezcla. Esta mayor expansión se antepone a la contracción producida por la eliminación de agua del retículo cristalino de la arcilla, desplazándose a mayores temperaturas la primera contracción rápida, que generalmente se observa en las arcillas caoliníticas con poco o sin contenido de cuarzo.

La primera zona de estabilización de dimensiones o de menor velocidad de contracción (primera meseta), que como se ha señalado, se atribuye al proceso de formación de mullita y cristalización de γ alumina, se hace más nítida que en la muestra original, debido a que el cuarzo presente disminuye el proceso de sinterización, predominando así las reacciones expansivas de mullitización y formación de γ alumina. Igualmente, por el mayor contenido de cuarzo, la segunda zona de menor velocidad de contracción (segunda meseta), se desarrolla dentro del mismo rango de temperaturas, pero de mayor amplitud e insinuándose una ligera expansión a 1250 °C debida a que la formación de cristobalita se hace más intensa. Además, la máxima contracción que

se obtiene a 1325 °C es de 4,2 % y en consecuencia la densificación del material es menor.

b) Con agregado de 25 %: El agregado de 25 % p/p de cuarzo de la misma finura que en el caso anterior, altera completamente el dilatograma correspondiente a la arcilla original (curvas N= 1 y N= 4). Se produce una gradual y más pronunciada expansión, en el rango de temperaturas comprendido entre 300 °C a 550 °C, con cambio brusco entre 500 °C a 550 °C, debido a la transformación de cuarzo alfa a cuarzo beta.

El mayor contenido de cuarzo anula completamente la primera y segunda zona de contracción, dando origen a C.D. D. positivos entre 600 °C a los 1000 °C. A partir de los 600 °C, se produce una lenta y gradual contracción hasta los 1050 °C, para continuar luego a mayor velocidad (mayor pendiente del dilatograma) hasta los 1200 °C, zona de formación de cristobalita, de mayor extensión y con tendencia a una más pronunciada dilatación que el caso anterior. La máxima contracción obtenida entre 1250 °C a 1350 °C es de 0,4 %, valor mucho menor que en la mezcla anterior y debida al mayor contenido de cuarzo.

Influencia de muscovita

La presencia de 25 % p/p de muscovita en la arcilla caolinitica origina un dilatograma semejante al de la arcilla N= 4 (curva 2 de la fig. 15), pero con la diferencia que no expande en el rango de temperaturas que va de la ambiente hasta los 500 °C y no se observa la brusca dilatación entre 500 °C a 600 °C, debido a la ausencia de pirofilita y regular cantidad de cuarzo. Por el contrario, dentro de ese rango de temperaturas, se insinúa una ligera contracción por eliminación del agua de constitución de la caolinita.

La gradual y lenta dilatación se prolonga hasta los 800 °C, con un máximo valor de 0,45 %, siendo esta zona del dilatograma una de las principales características de arcillas que contienen regular cantidad de muscovita. A partir de esta temperatura, se inicia la primera gran contracción

de rápida velocidad con ligeros cambios, entre 1100 °C a 1200 °C y entre 1300 °C a 1350 °C, zonas que corresponden, la primera, a la formación de mullita y cristalización de gama alúmina, y la segunda, a la transformación de cuarzo en cristobálita, ambas desplazadas a mayores rangos de temperaturas.

La máxima contracción a 1400 °C de 6,5 %, es superior a las mezclas con cuarzo, en consecuencia, esta especie mineralógica provoca una mayor densificación del material cuando se calcina dentro de ese rango de temperatura y sin expandir posteriormente por desprendimiento gaseoso.

Influencia de montmorillonita

Como no se ha podido conseguir en nuestro medio la especie mineralógica montmorillonita de cierto grado de pureza, las mezclas se preparan utilizando bentonita de procedencia argentina y de regular contenido en montmorillonita, con la arcilla caolínica N^o 2 ("Sonia").

Con 10 % p/p y 25 % p/p de bentonita, los dilatogramas que se obtienen no difieren mayormente del obtenido con la arcilla original y ni se observa la expansión, por desprendimiento gaseoso, en el rango de temperaturas comprendido entre 1200 °C a 1400 °C. Esto ha hecho pensar que no todas las variedades del tipo montmorillonítico, poseen la propiedad expansiva, como ha sido observado en las arcillas refractarias plásticas analizadas, y en los trabajos de Munier y Meneret (5).

Para revelar esta incógnita será necesario proseguir esta parte del estudio con otras bentonitas, cuyo contenido de montmorillonita sea variable y con bases de intercambio iónico diferentes, como así también, bentonitas estratificadas con illita o illitas en vía de transformación a montmorillonita, presencia de sulfuros, óxido de hierro hidratados, etc.

Mezclas refractarias

En la fig. 16 se presentan los dilatogramas corres-

pondientes a mezclas refractarias crudas destinadas a la elaboración de refractarios del tipo Alta alúmina (60 % en óxido de aluminio), Super-refractarios y Altamente refractarios (Norma IRAM 12508).

En el caso de los refractarios tipo Alta alúmina (dilatograma II), las mezclas contienen en proporciones adecuadas, bauxita calcinada, arcilla plástica de Neuquén (muestra N^o 6), arcilla Barker (muestra N^o 4) y arcilla Claraz (muestra N^o 3). Los super refractarios, con 45 % de óxido de aluminio (dilatograma III), contienen arcillas plásticas Barker y Claraz, con chamote de la arcilla Amaná, y bauxita. Los altamente refractarios con 38 % de óxido de aluminio (dilatograma I), contienen arcillas plásticas, Barker y Claraz, con chamote de arcilla Amaná.

El análisis de los dilatogramas permite, en todos los casos, revelar la presencia de cuarzo por su inflexión ascendente en el rango de temperaturas comprendido entre 500 a 600 °C y la zona con C.D.D. positivos, pero con poca variación de dimensiones, entre 600 °C a 1050 °C, como consecuencia de la presencia, en las mezclas, de arcillas que contienen muscovita-illita, pirofilita y montmorillonita que anulan la primera gran contracción correspondiente a la arcilla del tipo caolinítica. A partir de 1050 °C aproximadamente, se inicia la segunda gran contracción, siendo más rápida (mayor pendiente del dilatograma) y de mayor magnitud la que corresponde a la mezcla de menor refractariedad, como consecuencia de que los procesos de sinterización y formación de cuarzo, son más intensos (Dilatograma I).

La importancia de orden tecnológico que adquiere el dilatograma, en zonas de temperatura comprendidas entre 1000 °C y las que se utilizan corrientemente para la elaboración de estos materiales, 1300 °C a 1500 °C, es el de revelar las zonas de rápida contracción y de estabilización de dimensiones (mesetas) o de menor velocidad de contracción, y sobre todo la máxima contracción alcanzada en cada caso.

La segunda meseta o zona de formación de cristobalita, se produce en todos los casos entre 1200 °C a

1350 °C, pero su mayor amplitud muestra el mayor contenido de cuarzo libre que queda sin reaccionar para formar mullita y que a esas temperaturas se transforma en cristobalita, como es dable observar en las mezclas cuyos dilatogramas I, III y II representan, en ese orden, el menor contenido de cuarzo y el mayor de óxido de aluminio.

CONCLUSIONES

a) La dilatometría de arcillas y de sus mezclas resulta una técnica de análisis que permite identificar la especie mineralógica que predomina y componentes menores tales como cuarzo, muscovita, pirofilita y montmorillonita.

b) Como método de identificación, el trazado de la curva que representa el C.D.D. a partir del dilatograma obtenido, es más demostrativo por su mayor sensibilidad.

c) De acuerdo a la sensibilidad de registro del dilatómetro empleado en este trabajo, dilatogramas escalonados con tres o cuatro zonas de rápida contracción comprendidas entre aproximadamente: 450 °C a 650 °C, 850 °C a 900 °C, 1050 °C a 1150 °C y 1300 °C a 1500 °C, y tres zonas de menor velocidad de contracción o zonas de estabilización de dimensiones (mesetas), comprendidas: 650 °C a 850 °C, 900 °C a 1050 °C, 1150 °C a 1300 °C, caracterizan a las arcillas con predominio de caolinita.

d) Dilatogramas con onda expansiva o sin la primera zona de rápida velocidad de contracción en el rango de temperaturas comprendido entre 500 °C a 900 °C aproximadamente, caracteriza a las arcillas de bajo contenido en caolinita, pero con regular cantidad de muscovita-illita y/o pirofilita. Además, estas arcillas poseen una zona de rápida contracción que se inicia a temperaturas del orden de los 900 °C a 1000 °C.

e) La expansión observada en algunas arcillas entre 1200 °C y 1400 °C, se debe probablemente a montmorillonitas estratificadas con illita o a illitas impuras o en vía de

transformación en montmorillonita. Al respecto, algunas bentonitas de regular contenido en montmorillonita, agregada hasta un 25 % p/p a las arcillas del tipo caolinitico, no expanden en el rango de temperatura mencionado.

f) La dilatometría hasta temperaturas de 1450 °C a 1500 °C, resulta de interés para la tecnología de materiales cerámicos, por cuanto permite establecer curvas óptimas de cochura e identificar las zonas de rápida variación de dimensiones (contracciones o expansiones). Permite también conocer en forma rápida la máxima densificación en la cocción para la obtención de chamote o materiales refractarios.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Davis H.E. - J. Am. Ceram. Soc., 16, n° 5, 229-31 (1933).
- 2) Forbes D.W.A. - J. Can. Ceram. Soc., 22, 77-92 (1959).
- 3) Forbes D.W.A. - Ceramic Age, 38-41, September(1965).
- 4) Holdridge D.A. - Clay Min. Bull. 4, n° 22, 94-105 (1959).
- 5) Munier P. y Meneret J. - Bull. Soc. Franc. Ceram., Partie II, n° 7, 6-17 (1959).
- 6) Paquin P. - Bull. Groupe Franc. Argiles, 14, n° 99, 3-35 (1964).
- 7) Renault P. - L'Ind. Ceram., n° 591, 1040-1045 (1966).
- 8) Mennucci L.A. y Timpone F. - Cerámica y Cristal, 4, n° 7, 32-53 (1965).
- 9) Norma IRAM 12 508: Clasificación de Refractarios Sílico-aluminosos.

Agradecimiento: Al Dr. Teodoro Krenkel, Profesor titular del Departamento de Tecnología Química, Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, por la colaboración prestada en el estudio de difracción con Rayos X.