

ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO, REACTIVIDAD TÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE RESIDUOS SILICOALUMINATOS FELDESPÁTICOS.

J. E. Domínguez-Bravo¹, D. Y. Palafox-Manríquez¹, D. L. Vázquez-Martínez¹, G. Cruz-López¹,
F. Legorreta-García^{1,*}

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: profe_974@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Los residuos silicoaluminatos feldespáticos provenientes del procesamiento de caolín son caracterizados con la finalidad de determinar sus posibles aplicaciones. La reactividad térmica se realizó mediante calcinaciones a diferentes temperaturas en atmósfera de aire, desde los 200°C hasta los 1400°C. Se determinó el análisis químico, el porcentaje de masa perdida, densidad, análisis cristalográfico, superficie específica y análisis de la distribución de tamaño de partículas, ambas por difracción láser. Se pone en evidencia la transformación de los cristales debido a la descomposición térmica de algunas especies contenidas en el material. Se presenta una relación entre la pérdida de la masa y el incremento de la densidad. Se obtiene como producto final un composite de mullita y sílice como fases principales, sin la sinterización de los polvos. Los resultados ponen en evidencia que este material puede ser empleado como material refractario cuya resistencia térmica es superior a los 1400 °C.

Palabras clave: Reactividad térmica, Silicoaluminatos, Arenas de caolín, Caracterización, Mullita.

1. INTRODUCCIÓN

A través de los años, millones de toneladas de residuos de las industrias que procesan materiales han sido depositadas en el suelo con posibles daños al medio ambiente y al ser humano. Esto se convierte en un grave problema debido a la cantidad de polvos tan finos, así como los contenidos metálicos que contienen, los cuales pueden ser lixiviados y transportarse a los mantos acuíferos o arrastrados por medio de la lluvia a los mares y ríos. Las empresas dedicadas al beneficio de arcillas son grandes generadoras de este tipo de residuos los cuales, pueden llegar a alcanzar hasta la mitad de la producción [1]. El éxito del reciclaje de estos residuos, radica en un estudio exhaustivo de los mismos [1-3]. Varios grupos de investigación han realizado esfuerzos para desarrollar estrategias a fin de tratar de minimizar este problema con la finalidad de reciclar los residuos. Mezclando este material con carbonato de calcio y magnesio, ceniza (fuente de SiO₂) y residuos de la industria del papel, es posible elaborar cerámicas refractarias [4,6]. El residuo de caolín mezclado con alúmina ha sido empleado por diferentes autores para la fabricación de mullita [7-10]; los autores coinciden en que la relación arenas de caolín – alúmina debe ser adecuada ya que un exceso de residuos genera una fase de vidrio durante la sinterización, disminuyendo las propiedades mecánicas del composite denso. Con una mezcla de arenas, residuos de caolín, *ball clay* y alúmina también es posible fabricar mullita. Los autores realizaron además un diseño estadístico, con la finalidad de encontrar las mezclas adecuadas y temperatura que generen propiedades mecánicas apropiadas [10]. Concretos mezclados con residuos de la industria de caolín, produce una mezcla superplastificante y es compatible con los materiales para concretos [11-12]. Una mezcla con la dosificación adecuada de residuos de arenas de caolín, activado

con silicato de sodio e hidróxido de calcio, ha sido empleado por Gómez *et al.*, para la fabricación de block de construcción [13]. Con las arenas de caolín se han logrado producir cerámicos con alta resistencia térmica, gracias a sus propiedades puzolánicas se ha empleado para la elaboración de cementos [14,15]. La activación promueve la formación de geo polímeros que permite incrementar las propiedades mecánicas del block. La síntesis de zeolitas a partir de residuos calcinados de caolín y mezclados con NaOH por el método hidrotermal también ha sido ampliamente investigado [16-21]. En este trabajo de investigación se estudia la estabilidad térmica de las arenas de caolín del estado de Hidalgo y se relaciona su caracterización con la densidad, tamaño de partícula, superficie específica, análisis cristalográfico y químico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material a estudiar es un residuo obtenido de la planta piloto para procesamiento de caolín desarrollada en el Laboratorio de Tecnología de Cerámicos de la UAEH [22], al cual se le denominará en este trabajo y a partir de este momento, arenas de caolín. Las arenas fueron homogeneizadas y cuarteadas con un cuarteador tipo Jones. El procedimiento de secado se realizó en una estufa marca Thermo Scientific a una temperatura de 100°C durante 24 horas. La densidad de las arenas secas, se determinó con un matraz de Le Chatelier, y se calculó el promedio ejecutando el procedimiento cinco veces. Se determinó el tamaño y la superficie específica a cada temperatura, por medio de un analizador de tamaño de partícula de difracción laser marca Beckman & Coulter, modelo LS-13320. El análisis cristalográfico de polvos fue realizado por medio de difracción de rayos X (DRX), en el equipo Inel Equinox 2000, en un intervalo desde 10° hasta 80° utilizando radiación de Cobalto (CoK α_1). Se realizó además un análisis de óxidos por espectroscopía de energía dispersiva EDS del inglés (Electronic Dispersive Spectrometer), equipo acoplado a un microscopio electrónico modelo JEOL modelo 6300. Finalmente, las diferentes calcinaciones fueron realizadas sometiendo la muestra distintas temperaturas en atmósfera de aire, en horno de mufla, de alta temperatura marca Universe, Modelo 1700X-10. La temperatura máxima de calcinación seleccionada se mantuvo durante una hora y enfriando dentro del horno de manera natural.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis químico

La tabla de los análisis químicos obtenidos por medio de EDS, son mostrados en la Tabla 1. Se aprecia claramente que la mayor proporción corresponde a la sílice, conteniendo 54.88% en masa y en segundo lugar se encuentra la alúmina con 19.97%. Se encontró además la presencia de otros óxidos de Fe, Na, K, Ti y Ca, comúnmente encontrado en las arcillas de origen caolinítico, en este caso, formando feldespatos. La pérdida por ignición (P.P.I.), fue de 15.76 % en masa.

Tabla 1. Análisis químico de óxidos por espectroscopía de energía dispersiva EDS de la arena de caolín. (P.P.I. Pérdida por ignición).

FASE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CaO	P.P.I
% En masa	54.88	19.57	4.40	2.04	0.78	2.19	0.38	15.76

El tercer óxido en orden de contenidos es el Fe₂O₃, lo cual se puede ser relacionado al encontrar partículas magnéticas en las arenas. Es bien sabido que el óxido de titanio es una impureza que está presente en el caolín, lo cual se muestra en la tabla referida. Es notoria la cantidad de óxido de hierro y sodio, lo cual puede ser atribuido a feldespatos.

Distribución de análisis por tamaño de partícula en función de la temperatura

La variación del porcentaje de material cernido en función de la temperatura de calcinación es mostrada en la Tabla 2 y en la figura 1.

Tabla 2. Distribución de análisis por tamaño de partícula a diferentes temperaturas (unidades en micrómetros).

% Volumen	Sin Calcinar	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
< 10	12.9	12.43	17.64	19.69	19.9	19.41	20.33	11.33
< 25	28.95	26.88	33.33	36.98	40.38	38.3	37.12	31.4
< 50	51.65	45.92	56.93	64.18	76.9	71.51	64.18	69.47
< 75	86.3	73.67	100	111.3	135.5	130.1	115.5	155.9
< 90	124.4	112.4	150.4	160.1	196	194.5	174	205.2
Diámetro promedio	61.09	54.78	71.43	78.25	94.24	91.48	82.55	93.16

Se observa una tendencia de aumento en el tamaño de las partículas al incrementar la temperatura en todas las proporciones analizadas. Este resultado es evidente hasta los 800°C, sin embargo, a una temperatura de calcinación de 1200°C, se observa una disminución significativa, la cual puede ser explicada a una segunda demisión de los compuestos en forma de gases, generando partículas porosas y por lo tanto frágiles, las cuales pudieron haberse fragmentado durante la manipulación al preparar y evaluar la muestra. Se puede observar un acrecentamiento a una temperatura de calcinación de 1400°C, lo cual puede ser explicado a una ligera coalescencia de las partículas.

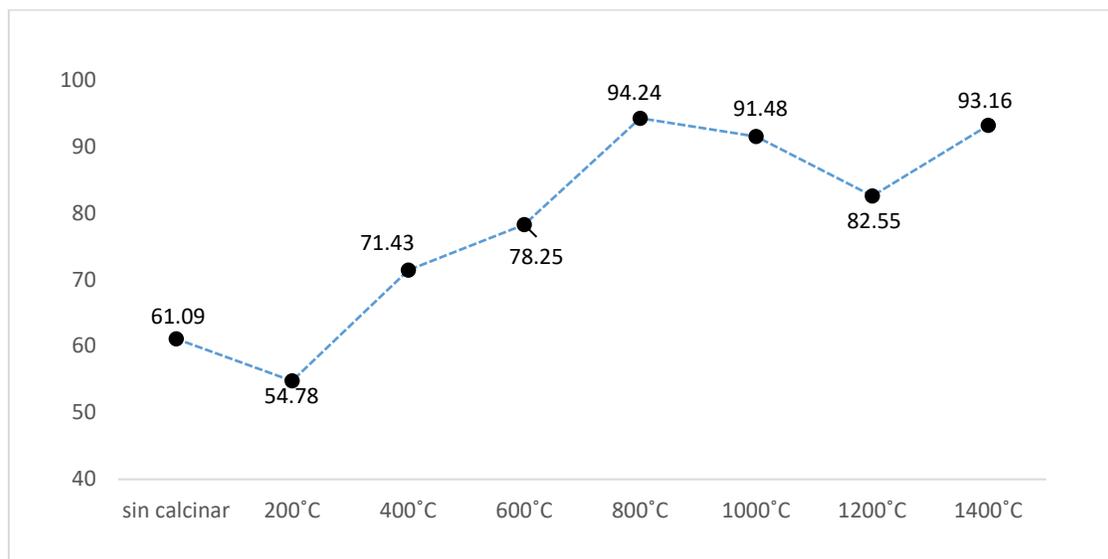


Figura 1. Diámetro promedio resultado de la distribución de análisis de tamaño de las partículas a diferentes temperaturas de calcinación.

Área superficial promedio

En la figura 2 se muestra la variación del área superficial en función de la temperatura de calcinación. Podemos observar que a partir de los 200°C el área superficial empieza a incrementar debido a la descomposición de algunos compuestos presentes en las arenas.

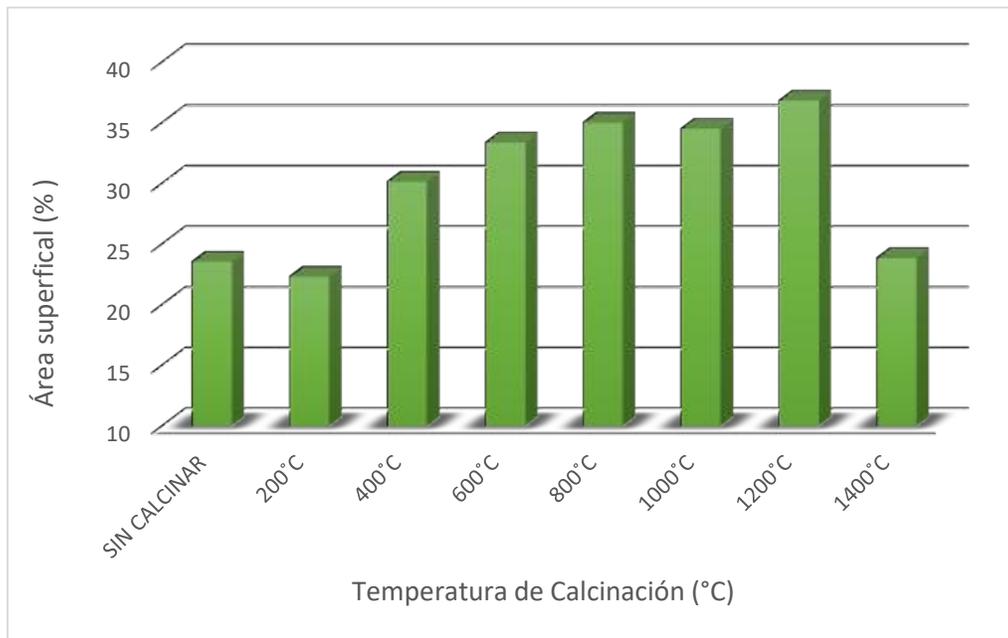


Figura 2. Variación del área superficial en función de la temperatura de calcinación.

El desprendimiento de los compuestos en forma de gases, generando probablemente la porosidad de las partículas, incrementando así, la superficie específica. Este comportamiento se mantiene con muy poca variación desde los 600 hasta los 1000°C. Nótese una disminución del área superficial a la temperatura de calcinación de 1400°C esta respuesta puede ser debido a la coalescencia entre las partículas más grandes, provocando el incremento del tamaño de las partículas, este resultado está en concordancia con el análisis de distribución de tamaños de partículas, mostrado en la Tabla 2 y la figura 1. Este fenómeno, podría estar indicando el inicio de una sinterización.

Porcentaje de masa perdida

La figura 3, muestra la calcinación de las arenas desde 200° C hasta 1400° C, sufriendo un porcentaje de pérdida total de masa de 17.01%. Durante la calcinación de temperatura ambiente a 200°C, se obtuvo una pérdida de masa debido la dimisión del agua retenida como humedad. De 200 a 400 °C la pérdida va siendo cada vez mayor, esto se debe que a 200°C se inicia la deshidroxilación. A partir de los 400°C continúa la deshidroxilación la cual termina aproximadamente a los 800°C. Numerosos estudios han demostrado que para los residuos de la industria del caolín el fenómeno de deshidroxilación termina aproximadamente a los 700 °C [3], no obstante, este material contiene en su estructura iones que al combinarse con el oxígeno pueden formar gases a temperaturas superiores a 700°C, este fenómeno se explica por la pérdida de azufre y carbonatos presentes en los cristales encontrados por DRX. A partir de la temperatura de 1200°C, la disminución de masa ya no es significativa.

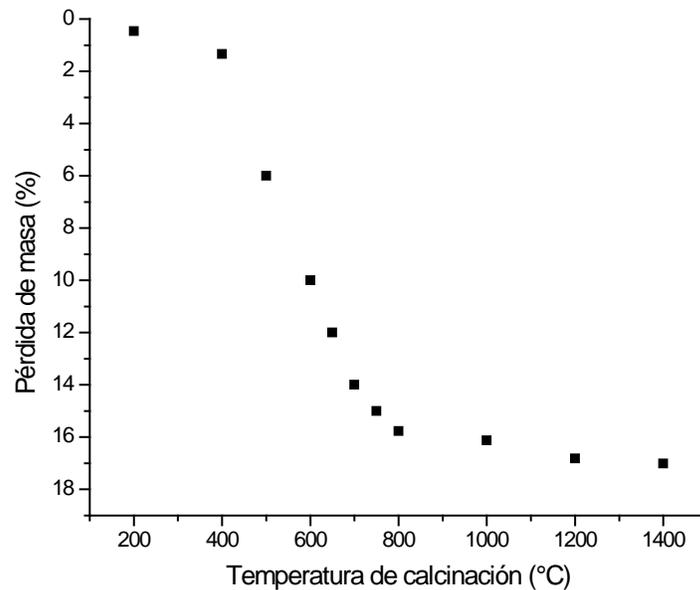


Figura 3. Pérdida de masa conforme a la calcinación.

Análisis cristalográfico

El estudio cristalográfico de la muestra sin calcinar, así como las calcinadas de 200 hasta 1400°C, es presentado en la figura 4. Es importante mencionar que, sí se efectuó la calcinación a 200°C, sin embargo, no se muestra en la serie de difractogramas debido a que no muestra diferencia con la arena sin calcinar. En un trabajo anteriormente sometido a publicación, la misma arena fue caracterizada por difracción de rayos X, entre otros estudios [2]. Se determinó la presencia de cuarzo SiO_2 , caolinita $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y alunita $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Estos resultados son congruentes a los análisis químicos en donde se encontraron contenidos metálicos de K y Na, el sodio podrá estar formando feldespatos. En figura 5 se puede observar que la muestra de arena sin calcinar (ASC) y la calcinada a 400°C, conservan los picos de caolinita, cuarzo y alunita, esto significa que el material solo pierde agua sin una relevante modificación de la estructura cristalina. Sin embargo, a la temperatura calcinación de 600°C, es evidente la pérdida del pico que a 400°C se presentaba a un valor de 2 theta de 15.1, lo cual muestra un cambio estructural, y se atribuye a la descomposición de la alunita y la caolinita con contenidos de azufre e iones OH^- , que son desprendidos como gases. Es posible que a la temperatura de calcinación de 600°C, el silicio que estaba contenido tanto en la caolinita como en la alunita, migre y reaccione con el oxígeno para generar la formación de cristales de polimorfos de la sílice, cuarzo Q(100), Q(011) y cristobalita C(111), cuyos picos son más intensos a esta temperatura. A una temperatura de calcinación de 800 y 1000°C se conservan estos mismos picos de cuarzo y cristobalita, presentándose como los más importantes del difractograma. La calcinación a 1200°C muestra los mismos cristales de cuarzo y cristobalita, no obstante, se observa la aparición de cristales de mullita. Esto indica la reacción en estado sólido entre las fases de la sílice con la alúmina a pesar de que ésta última, este contenida en un porcentaje de 19.57%.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que el incremento de la temperatura implica diferentes fenómenos, cambios estructurales y reacciones en estado sólido en las fases presentes en las partículas de las arenas, tales como: pérdida de masa debido a la humedad, deshidroxilación y finalmente a la pérdida de otros gases. Esta pérdida de gases generada por la calcinación presenta cambios en la estructura cristalina y una posible porosidad en las partículas de arena, lo que se ve reflejado en el incremento de la superficie específica de las mismas. No obstante, a temperaturas superiores a los 1000°C, es evidente un comportamiento que pierde la tendencia con respecto al diámetro promedio de las partículas y la superficie específica. Esto es explicado por una segunda pérdida de otro tipo de gases presentes en las muestras así como un probable inicio de sinterización. Finalmente la DRX indica la evolución de las fases cristalinas conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Los cristales de alunita y caolinita se destruyen dando lugar a un incremento de las fases polimórficas de la sílice, el cuarzo y la cristobalita. Sin embargo una parte de estas fases de sílice reacciona con los metales presentes en la muestra como son Al, Fe, Na, K, Ti y Ca, para formar la mullita y silicatos metálicos, probablemente responsables del inicio de la sinterización.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a la química Marta López Tolentino, Técnico de los Laboratorios Generales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por su gran apoyo que nos brindó para llevar a cabo esta investigación, ya que sin su aporte este trabajo no se habría llevado a cabo, también queremos agradecer al M. en C. Marcelino García Ramírez por asesorarnos en la investigación, de igual manera reconocer el apoyo ofrecido por el Dr. Arturo Chávez Urbiola, co-Responsable del Laboratorio de Tecnología de Cerámicos de la UAEH.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Legorreta-García, L. Hernández-Cruz, and P.F. Mata Muñoz: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, México, 2013, vol. 33 (2).
- [2] Y.D. Palafox-Manríquez, D.L. Vázquez, J.E. Domínguez Bravo, G. Cruz López, F. Legorreta, L.E. Hernández Cruz: Characterization of caolín sands processing. “Investigación no publicada”.
- [3] H. Li, C. Wang, Z. Peng and S. Zhang: J Thermal Analy. Calorimetry, 2011, vol. 105-1, pp. 157-160.
- [4] T. Toya, Y. Tamura, Y. Kameshima, and, K. Okada: Ceram Int. 2004, vol. 30-6, pp. 983-989.
- [5] Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato: Ceramics International, 2000, vol. 26-7, pp. 739-743.
- [6] K. Okada, T. Toya, Y. Kameshima, and A. Nakajima: WIT Transactions on Ecology and the Environment, 2004, pp. 79.
- [7] R.R. Menezes, F.F. Farias, M.F. Oliveira, L.N. Santana, G.A. Neves, H.L. Lira, H.C. Ferreira: Waste Management & Research, 2009, pp. 78-86.
- [8] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart: Ceramics International, 2009, vol. 27(5), pp. 517-522.
- [9] E.M. Lozada, O. Alanís, F. Legorreta and L.E. Hernández: MRS Online Proceedings Library Archive, 1481, 2012, pp. 11-17.
- [10] R.R. Menezes, M.L. Brasileiro, W.P. Gonçalves, L.N.D.L. Santana, G.A. Neves, H.S. Ferreira, H.C. Ferreira: Materials Research, 2009, vol. 12(2), pp. 201-209.
- [11] R.R. Menezes, M.L. Brasileiro, L.N. Santana, G.A. Neves, H.L. Lira, and H.C. Ferreira: Waste Management & Research, 2008, vol. 26(4), pp. 362-368.
- [12] G. Azeredo, and M. Diniz: Construction and Building Materials, 2013, vol. 38, pp. 515-523.

- [13] K.C. Gomes, B.D. Rocha, D.T. Ferreira, E.C. de Lira, S.M. Torres, S.R. de Barros, and N.P. Barbosa: *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, A, 2012, vol. 517. pp. 622-627.
- [14] G. Kakali, T.H. Perraki, S. Tsvilis, and E. Badogiannis: *Applied Clay Science*, 2001, vol. 20(1), pp. 73-80.
- [15] C. He, E. Makovicky, and B. Osbaeck: *Applied Clay Science*, A, 1994, vol. 9(3), pp. 165-187.
- [16] J. Wittayakun, P. Khemthong, S. Prayoonpokarac: *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25(4), pp. 861-864.
- [17] A.A.B. Maia, R.S. Angélica and R.F. Neves: *Clay Minerals*, 2011, vol. 46(1), pp. 127-136.
- [18] A.A.B. Maia, R.F. Neves, R.S. Angélica: *Applied Clay Science*, 2015, vol. 108, pp. 55-60.
- [19] E.A. Hildebrando, C.G.B. Andrade, C.A.F.D. Rocha Junior, R.S. Angélica, F.R. Valenzuela-Díaz and R.D.F. Neves: *Materials Research*, 2014, vol. 17, pp.174-179.
- [20] E.A. Hildebrando, R.S. Angélica, R. de Freitas Neves, and F.R. Valenzuela-Díaz: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, A, 2012, vol. 727, pp. 1349-1354.
- [21] A.G. San Cristóbal, R. Castelló, M.M. Luengo, C. Vizcayno: *Applied Clay Science*, 2010, vol. 49(3), pp. 239-246.
- [22] F. Legorreta-García, E.A. Chávez-Urbiola, J.P. Martínez Pérez: *Formulación para el Blanqueo de Caolin y Procesamiento del Mismo*, Solicitud de patente al Instituto Mexicano de Protección Industrial, Secretaría de Economía, 26 de septiembre de 2016.
- [23] A.G. Betehtin: *M Gosizdat of geological literature*, 1959, pp. 958.