

Uso de minerales naturales para el desarrollo de materiales cerámicos conformados de cordierita

Use of natural minerals for development of formed ceramic materials of cordierite

Celene García-Carvajal¹
Jhonny Villarroel-Rocha¹
Ernesto Perino²
Karim Sapag¹

¹ Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP, FCFMyN, UNSL, Av. Ejército de los Andes 950, 5700, San Luis, Argentina

² Instituto de Química San Luis - CONICET, Dpto. de Química, FQByF, UNSL, Chacabuco 917, 5700, San Luis, Argentina

RESUMEN

La *Cordierita* es un aluminosilicato de magnesio, clasificado como cerámico refractario, el cual presenta bajo coeficiente de expansión térmica y alta estabilidad térmica y química. Su abundancia como mineral es escasa, por lo que es comúnmente sintetizada a partir de diversas materias primas.

En el presente trabajo, se sintetizó cordierita utilizando materiales de bajo costo y de alta disponibilidad, tal como son los minerales naturales: *alúmina* (fuente de Al), *cuarzo* (fuente de Si), *talco* (fuente de Mg) y *bentonita* (fuente de Si y Al, y por su propiedad plástica); los cuales fueron mezclados en proporciones adecuadas para obtener la composición química de la Cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). En el conformado de la pasta cerámica como monolito tipo panal de abeja, se utilizó la técnica de extrusión. Posteriormente, después de las etapas de secado y calcinación, se obtuvo el material cerámico conformado de cordierita (MCCC). El MCCC junto con los minerales naturales fueron caracterizados química, estructural y texturalmente por medio de las técnicas de Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico y Porosimetría de Hg con el fin de estudiar la relación entre las características individuales de los minerales naturales con las propiedades del MCCC. Se encontró que, para sintetizar Cordierita, es necesario utilizar una proporción de 23, 1.1, 30.9 y 45% de alúmina, cuarzo, talco y bentonita, respectivamente, obteniendo finalmente la fase α -Cordierita.

Palabras clave: cordierita, extrusión, materiales cerámicos conformados, minerales.

ABSTRACT

The Cordierite is a magnesium aluminosilicate, classified as refractory ceramic, which has low coefficient of thermal expansion and high. Its abundance as a mineral is scarce, so it is commonly synthe-

sized from raw materials.

In the present work, cordierite was synthesized using low cost and high availability materials, such as natural minerals: alumina (Al source), quartz (Si source), talc (Mg source) and bentonite (Si and Al source, and for its plastic property); the elements were mixed in appropriate proportions to obtain the chemical composition of Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). In the shape of the ceramic paste as a honeycomb monolith, the extrusion technique was used. Subsequently, after the drying and calcination stages, the cordierite formed ceramic material (MCCC) was obtained. The MCCC together with the natural minerals were characterized as chemical, structural and textural for the medium of the techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and mercury porosimetry for the purpose of studying the relationship between individual characteristics of natural minerals with the properties of MCCC. It was found that, to synthesize Cordierite, it is necessary to use a proportion of 23, 1.1, 30.9 and 45% of alumina, quartz, talc and bentonite, respectively, finally obtaining the α -Cordierite phase.

Key words: cordierite, extrusion, formed ceramic materials, minerals.

INTRODUCCIÓN

La cordierita es un aluminosilicato de magnesio clasificado como un cerámico refractario, que posee propiedades muy características como bajo coeficiente de expansión térmica, alta estabilidad química y térmica y baja constante dieléctrica [1] que hacen que este mineral sea ampliamente utilizado en la fabricación de aislantes, filtros, soportes catalíticos, pigmentos, esmaltes, materiales resistentes a la corrosión, materiales refractarios para la conformación de elementos de calentamiento en equipos de calefacción, hornos, intercambiadores de calor, resistencias, fusibles, entre otras aplicaciones [2,3].

La cordierita presenta como fórmula global molar

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, con composición (en peso) de 13.8% MgO, 34.8% Al_2O_3 y 51.4% SiO_2 [4-6]. La abundancia de la cordierita como mineral es escasa, por lo que es comúnmente sintetizada a partir de diversas y económicas materias primas que contengan sílice, magnesia y alúmina en las proporciones adecuadas [4].

La Cordierita se sintetiza por lo general a partir de una reacción en estado sólido a temperaturas elevadas entre $1340^\circ\text{C} - 1450^\circ\text{C}$ [5], sin embargo, existen vías de síntesis alternativas para la obtención de cordierita como lo son la ruta química de hidroxihidrogeles y síntesis hidrotermal, que proponen un tratamiento térmico menor y obtención de cordierita de alta pureza [1,2], pero aún son síntesis que no son utilizadas industrialmente.

En este sentido, el uso de minerales naturales de bajo costo, como lo son el cuarzo, alúmina, talco y arcillas, podrían ser utilizadas como materia prima para la síntesis de cordierita debido a su gran abundancia y disponibilidad, sin embargo, la obtención a partir de reacción en sólido presenta un alto costo energético, el cual se puede reducir con el uso de fundentes durante el tratamiento térmico, siendo el Bi_2O_3 el más conocido [3,7,8].

Por otro lado, la cordierita puede ser sintetizada en forma de polvo o como conformados (pellets, aglomerados, monolitos, etc.), según sea su aplicación, siendo la estructura monolítica de tipo panal de abejas una de las más utilizadas ya que posee una estructura con poros bien definidos, una buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y baja caída de presión [9], lo cual son propiedades muy relevantes al ser utilizada como soporte catalítico.

En el presente trabajo se muestra los resultados de la síntesis de Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita (MCCC) utilizando minerales de bajo costo (alúmina, cuarzo, talco y bentonita), mediante reacción en sólido, con el uso de 10% Bi_2O_3 como fundente a una temperatura final de calcinación de 1000°C , con estructura de monolito tipo panal de abeja (con 57 celdas/pulg²) obtenido por medio de la

técnica de extrusión. Finalmente, los MCCC obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X y Porosimetría de Hg.

PARTE EXPERIMENTAL

Materias Primas

Los minerales utilizados como materia prima para el presente trabajo fueron adquiridos por diversas empresas que se nombran a continuación: la arcilla bentonita es procedente de depósitos ubicados en la provincia de San Juan, y fue proporcionado por la empresa Bentonitas Santa Gema; la alúmina fue proporcionada por la empresa Carbo San Luis y el cuarzo por la empresa Materiales San Luis S.R.L. Todas las materias primas fueron molidas y tamizadas hasta lograr un tamaño de partícula menor a 150 μm (Tamiz ASTM malla 100) para garantizar la homogeneidad de la mezcla sólida en la etapa inicial de la obtención de los MCCC.

Técnicas de Caracterización

El análisis de *Difracción de Rayos X* con el método de Polvo se realizó difractor de rayos X “Geigerflex” marca Rigaku, utilizando radiación de $\text{CuK}\alpha$ y filtro β de Ni, con una intensidad de corriente de 10 mA y una tensión de 30 kV. Las condiciones de medición fueron: un barrido desde 3 hasta 80 ° de 2θ , con pasos de 0.02 °. La determinación de las fases presentes en cada material se realizó a partir de la base de datos de difracción de rayos X del software Match.

El análisis de *Fluorescencia de Rayos X* se realizó usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PW1400 X-ray spectrometer marca Philips, donde las muestras en polvo se prepararon en forma de pastillas, la fuente de rayos X empleada fue un tubo de Rh que operó a 50 kV y 50 mA y los elementos analizados con este espectrómetro fueron: Fe, K, Ca, Ti, Si, Al, Mg y P, con sus respectivas curvas de calibración que tenían mínimo 5 patrones.

El *Análisis termogravimétrico* se utilizó un equipo SDT Q600 (TA

instruments), con un flujo de aire de 50 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

El análisis textural mediante *Porosimetría de Hg* se realizó en un equipo AUTOPORE-III marca Micromeritics, con una evacuación previa al análisis hasta $30 \text{ }\mu\text{mHg}$ (0.4 Pa).

Obtención de MCCC

Los MCCC fueron obtenidos por la técnica de extrusión, con los pasos que se enumeran en la Figura 1.

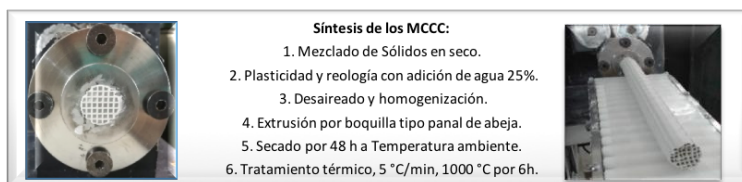


Figura 1. Síntesis de los MCCC

Caracterización de los Materiales

Las materias primas fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y Análisis Termogravimétrico, y los Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita se caracterizaron por Difracción de Rayos X y Porosimetría de Hg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3, se puede observar los difractogramas de las materias primas seleccionadas, con sus respectivas asignaciones mineralógicas de los principales picos, donde se evidencia la presencia de α -alúmina (C: Corindón) y cuarzo (Q: Cuarzo) como únicas fases presentes en la alúmina y el cuarzo (parte izquierda de la Figura 2), respectivamente. En el caso de la arcilla bentonita (parte derecha de la Figura 2), se observa como fase mayoritaria a la M: Montmorillo-

nita Sódica, y como fases minerales minoritarias a la B: Beidelita, F: Feldespato y Q: Cuarzo. Finalmente, el difractograma del talco muestra la presencia de diferentes fases minerales de Mg, tales como T: Hidróxido de Silicato de Magnesio ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), A: Antigorita un Hidróxido de Silicato de Magnesio ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), C: Clinocloro ($Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$) y H: Hastingsita ($((Ca, Na)_2(Fe, Mg)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2$).

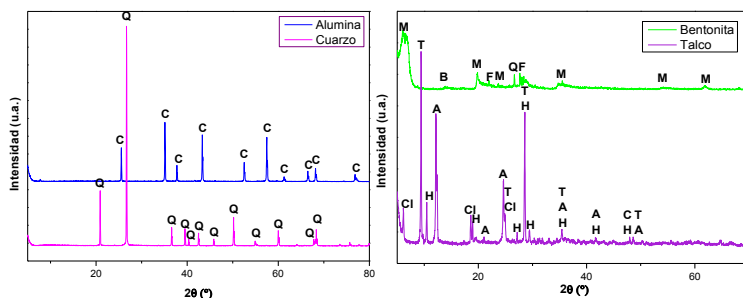


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de las materias primas: alúmina y cuarzo (izquierda); y talco y bentonita (derecha). C: Corindón; Q: Cuarzo; M: Montmorillonita Sódica; B: Beidelita; F: Feldespato; T: Hidróxido de Silicato de Mg; A: Antigorita; Cl: Clinocloro; H: Hastingsita.

En la Figura 3 se observa las curvas de análisis termogravimétrico TGA (línea continua) con su respectiva derivada DTG (línea discontinua) de las materias primas, donde se puede observar que el mineral que presenta mayor pérdida por calcinación (a 1000 °C) es el talco con un 10.7%, seguido por la bentonita con una pérdida total de 9.3%, los cuales tienen tres pérdidas de peso, siendo la primera atribuida al agua fisisorbida en la superficie interior y exterior de la arcilla/talco aproximadamente a 50° C, la segunda pérdida de peso pertenece a una región comprendida entre 200 y 400 °C atribuida a la pérdida de agua interlamilar de la estructura de la bentonita/minerales de Mg y una tercera región se puede observar entre los 500 a 700 °C y es debido a

la deshidroxilación de la bentonita/minerales de Mg. En el caso de los minerales alúmina y cuarzo, la pérdida de peso es muy baja, siendo menor a 1.5%.

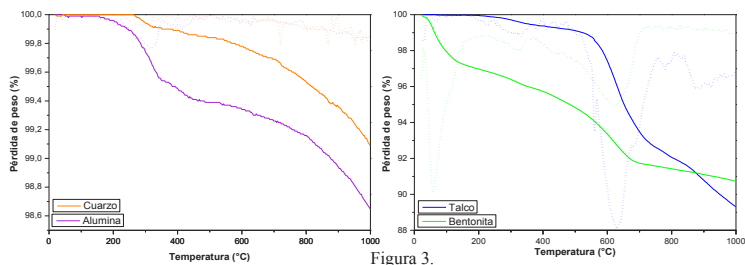


Figura 3. Análisis Termogravimétrico de las materias primas.

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la composición química elemental de las materias primas obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X, donde se puede observar que el talco (fuente de Mg) tiene 22.3% de MgO y que además dicha materia prima junto con la bentonita serán la fuente de SiO₂ y Al₂O₃, óxidos que serán balanceados (hasta la proporción que requiere para sintetizar cordierita) con cuarzo y alúmina, respectivamente.

Tabla 1. Composición química elemental (% en peso) de las materias primas expresada como óxidos

	TALCO 100	BENTONITA 100	ALUMINA 100	CUARZO 100
Fe ₂ O ₃	8.0	1.7	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.5	0.0	0.0
CaO	7.9	1.3	0.0	0.0
SiO ₂	54.8	60.2	0.0	99.1
TiO ₂	0.1	0.3	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	5.9	13.0	98.7	0.0
MgO	22.3	11.6	0.0	0.0
PPC*	10.7	9.3	1.3	0.9

* PPC: Pérdidas por Calcinación tomadas a 1000 °C del análisis termogravimétrico

Con el fin de obtener una pasta cerámica (precursor de cordierita) con propiedades reológicas adecuadas y así pueda ser de fácil extrusión, se utilizó 45% de bentonita (por sus propiedades plásticas), para lo cual fue necesario mezclar con 30.9% de talco, 23% de alúmina y 1.1% de cuarzo, para así lograr la fórmula global molar de la cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Adicionalmente, a la mezcla sólida anterior se agregó como fundente 10% de Bi_2O_3 (agregado como $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), donde después de ser homogeneizado, se agregó agua destilada (aproximadamente un 25%) hasta obtener la pasta cerámica, la cual después de ser extruida y secada, fue calcinada a 1000°C , obteniéndose el MCCC mostrado dentro de la Figura 4 (lado derecho).

En el difractograma del MCCC mostrado en la Figura 4 (lado izquierdo) se puede observar que la señal predominante es la fase α -cordierita y se puede observar los picos correspondientes al Bi_2O_3 , lo que corrobora que el óxido actuó como fundente en la síntesis ya que se obtuvo la fase deseada de cordierita a 1000°C como temperatura final de calcinación, por otro lado, se puede observar en la distribución de tamaño de poros (DTP) del MCCC (lado derecho de la Figura 4) que dicho monolito posee macroporos en el rango 6 a 10 de μm , lo cual les da propiedades interesantes para poder ser utilizados como soporte catalítico.

Caracterización χ_{PZC} y χ_{PZC} de minerales

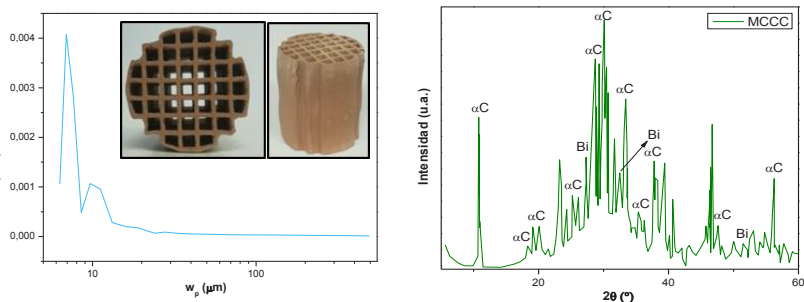


Figura 4. Difractograma del MCCC (izquierda). DTP del MCCC obtenida por intrusión de Hg (derecha). Fotos del MCCC (superior derecha)

CONCLUSIONES

Se logró obtener Materiales Cerámicos Conformados de Cordierita a partir minerales naturales, los cuales fue sintetizados por medio de una reacción en estado sólido a baja temperatura utilizando como fundente al Bi_2O_3 . Se encontró que la fase predominante de los MCCC es la α -cordierita y que este monolito presenta macroporos menores a $10\ \mu\text{m}$.

BIBLOGRAFÍA

1. Díaz, A.I., *Síntesis y conformación de cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), para posibles aplicaciones como soporte catalítico*. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia (2007).
2. Álvarez Quintero K. *Síntesis de Cordierita a partir de hidroxihidroxidos bajo tratamiento hidrotermal*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia (2012).
3. Chowdhury, A., Maitra, S., Das, S., Sen, A., Samanta, G.K., Datta, P. *Synthesis, Properties and Applications of Cordierite Ceramics*. *InterCeram* 56 (2007) 18-22.
4. Hipediger, N. *Desarrollo y Aplicación en Cementos y Hormigones Refractarios*. Área Departamental Construcciones. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2007) 252.
5. Camerucci, M.A., *Desarrollo y Evaluación de Materiales Cerámicos de Cordierita y Cordierita-Mullita*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina (1999).
6. Malaiskiene, J., Maciulaitis, R., Kicaite, A. *Dependence of ceramics physicalmechanical properties on chemical and mineralogical composition*. *Construction and Building Materials*, (2011). 3168-3174.
7. Djordjević, N. *Influence of Bi_2O_3 On Sintering and Crystalliza-*

tion of Cordierite Ceramics. Science of Sintering, 37 (2005) 189-197.

8. Bugaris, D. E., Zur Loye, H.C. *Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides*. Angewandte Chemie, 51 (2012) 3780 – 3811.
9. Yao, J., Zeng, C., Zhanga, L., Xuaet, N., Vapor phase transport synthesis of SAPO-34 films on cordierite honeycombs. *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 637-640.