

Efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura y estabilidad de arcillas naturales de la provincia de San Luis

Effect of calcination temperature on the structure and stability of natural clays from the province of San Luis

Presentación: 09/10/2023

Débora Belén Tagua

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - Argentina
deborabelentagua@gmail.com

Bibiana Patricia Barbero

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - Argentina

Jorge Alberto González

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - Argentina

Resumen

Tres arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis fueron calcinadas a distintas temperaturas, entre 200 °C y 900 °C, para estudiar los cambios estructurales y la estabilidad del material cerámico obtenido. Para esto, se realizaron análisis térmicos (TGA-DSC), difracción de rayos X (DRX) y un estudio de resistencia a la desintegración en medio acuoso. Los resultados demostraron que a 450 °C se produce la illitización de la fase montmorillonita, a alrededor de 600 °C ocurre la deshidroxilación y comienza la sinterización de las arcillas. Finalmente, a 700 °C se logra adecuada resistencia a la desintegración.

Palabras clave: Cerámica, Mineralogía, Tratamiento térmico

Abstract

Three natural clays obtained from soils in the Province of San Luis were calcined at different temperatures, ranging from 200 °C to 900 °C, in order to study the structural changes and stability of the resulting ceramic material. For this purpose, thermal analyzes (TGA-DSC), X-ray diffraction (XRD) and a study of resistance to disintegration in an aqueous medium were conducted. The results demonstrated that illitization of the montmorillonite phase occurs at 450 °C, and around 600 °C dihydroxylation arises and sintering of the clays begins. Finally, adequate resistance to disintegration is achieved at 700 °C.

Keywords: Ceramic, Mineralogy, thermal treatment

Introducción

Las arcillas son minerales sedimentarios formados principalmente por la descomposición de rocas ígneas y metamórficas. Son conocidas por su plasticidad cuando están mojadas y por su capacidad de endurecerse cuando están secas o se someten a altas temperaturas.

La composición de las arcillas puede variar según su origen geológico y su ubicación, pero en general, están compuestas principalmente de minerales de arcilla, minerales accesorios y materia orgánica. Los minerales de arcillas son los componentes principales y definen las propiedades y características de las mismas. Los minerales más comunes son la illita, la montmorillonita y caolinita y menos frecuente se puede encontrar la halloysita y la esmectita. La presencia de minerales accesorios como el cuarzo, el feldespato, mica, calcita y el óxido de hierro, puede influir en las propiedades como su color y la textura [1, 2].

Las arcillas son materiales complejos que exhiben una serie de cambios en sus propiedades físicas y químicas a medida que se someten a un aumento de temperatura. El tratamiento térmico más básico es el secado y se realiza a temperaturas relativamente bajas para eliminar la humedad, esto evita la deformación y las fisuras durante los tratamientos posteriores. Cuando las arcillas se calientan a temperaturas más altas, se produce la deshidroxilación de los minerales, la sinterización de partículas y la consolidación de la cerámica, este tratamiento recibe el nombre de cocción o quemado. La sinterización del material da como resultado una mayor densidad y resistencia mecánica en la cerámica final. Además, estos tratamientos disminuyen la porosidad, lo que hace que sean menos permeables al agua y otros líquidos [3].

Las arcillas tienen una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades. Son empleadas para obtener materiales cerámicos de construcción, materiales refractarios, catalizadores, intercambiadores catiónicos, filtros, pueden actuar como materiales retenedores de humedad para el secado de fases gaseosas, en la industria farmacéutica son empleados como excipientes, en la fabricación de lodos de perforación en la industria petrolera, como relleno en la industria del papel, del plástico y pinturas, incluso en la industria cosmética se usan como mascarillas faciales y productos del cuidado de la piel debido a sus propiedades exfoliantes, desinflamatorias, absorbentes y purificantes [4].

En este trabajo, se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación sobre la naturaleza y la resistencia a la desintegración de 3 arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis.

Desarrollo

Obtención de las arcillas naturales y tratamiento térmico

Las muestras de suelo se extrajeron en zonas aledañas a la ciudad de San Luis: Las Chacras, Potrero de los Funes y Los Puquios. Mediante el método de flotación se separó la fracción correspondiente a las arcillas, quedando limo y arena como subproductos. Las arcillas obtenidas se denominaron C (la de Las Chacras), P (la de Potrero de los Funes) y L (la de Los Puquios). La calcinación se realizó al aire, en un horno eléctrico, con incrementos de temperatura de 50 °C desde temperatura ambiente hasta 900 °C, manteniendo constante cada valor de temperatura durante 30 minutos. A cada temperatura se extrajo una muestra, la cual se denominó con la letra correspondiente (C, P o L) seguida de un número que representa la temperatura.

Por otro lado, las arcillas se hidrataron hasta obtener una pasta y se moldearon en forma de pellets cilíndricos de 9 mm de diámetro por 10 mm de largo, se secaron en estufa a 60 °C hasta peso constante y se calcinaron a temperaturas seleccionadas. Luego, estos pellets se sometieron a un ensayo de resistencia a la desintegración, sumergiéndolos en agua y aplicando agitación ultrasónica durante 1 hora. Al cabo de esto, los pellets se extrajeron, se secaron, se calcinaron a 200 °C y finalmente se pesaron para determinar la pérdida de masa durante el ensayo.

Técnicas de caracterización de los materiales

Las arcillas originales se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las muestras calcinadas a distintas temperaturas fueron analizadas mediante un equipo de Difracción de Rayos X (DRX).

Para el análisis de TGA se usó un equipo Shimadzu TGA-50H en atmosfera de aire, y las purgas se llevaron a cabo con gas nitrógeno. Para ello se emplearon 18 mg de muestra y se aplicó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C con flujo de aire de 50 mL/min.

Los experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se realizaron con un equipo Shimadzu DSC-60. Para cada análisis se utilizó 5 mg de muestra y se aplicó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C con flujo de aire de 50 mL/min.

El equipo utilizado para la caracterización cristalográfica fue un difractómetro de polvos marca RIGAKU, modelo D-MAX IIIIC. La fuente de emisión de rayos X utilizada fue una lámpara de Cr de $\lambda=2,28962 \text{ \AA}$ operada a 30 kV y 20 mA con filtro de vanadio, la determinación se llevó a cabo en forma continua con una velocidad de 2°/min, y un intervalo de lectura de 0,05 grados, siendo el ángulo inicial de 2,5° y final de 110°.

Resultados y discusión

Para conocer el comportamiento de las arcillas a medida que se someten a un aumento de temperatura, y así poder comprender su comportamiento en el proceso de fabricación de los materiales cerámicos se realizó un análisis de TGA-DSC. Los resultados se muestran en la Figura 1. Como puede observarse, las tres arcillas presentan pérdidas de masa en dos etapas por debajo de 200 °C, relacionadas a eventos endotérmicos en las curvas de DSC, que pueden asignarse a deshidratación. La primera etapa, a alrededor de 60-70 °C, corresponde a la pérdida de agua adsorbida, mientras que la etapa a 140 °C corresponde a pérdida de agua de coordinación. Entre 200 °C y 450 °C, solamente la arcilla P exhibe una pérdida de masa asociada a un evento exotérmico, el que podría deberse a la descomposición de materia orgánica. De hecho, durante el procesamiento de la muestra de suelo para obtener la fracción de esta arcilla, se detectó un olor característico atribuible a la presencia de materia orgánica. Entre 450 °C y 600 °C se detecta una pérdida de masa asociada a un evento exotérmico, que puede asignarse a la deshidroxilación de las arcillas, mientras que la pérdida de masa entre 600 °C y 725 °C se debería a la descomposición de la calcita [5].

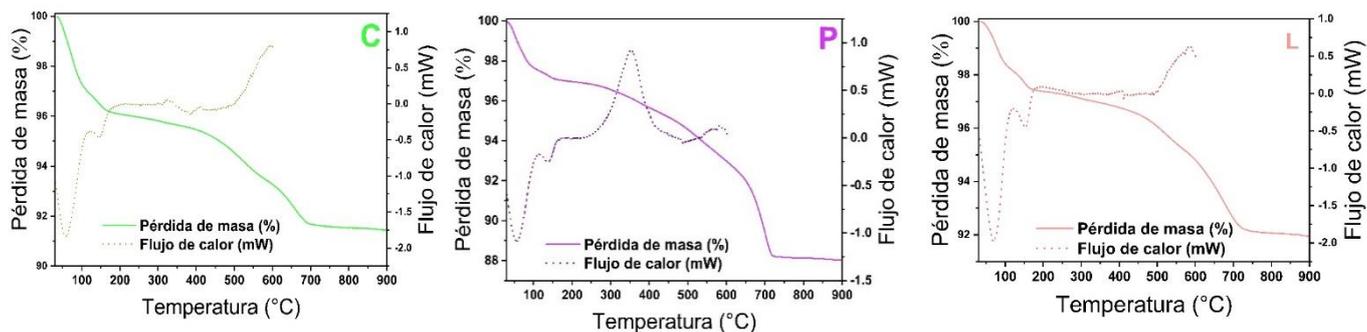
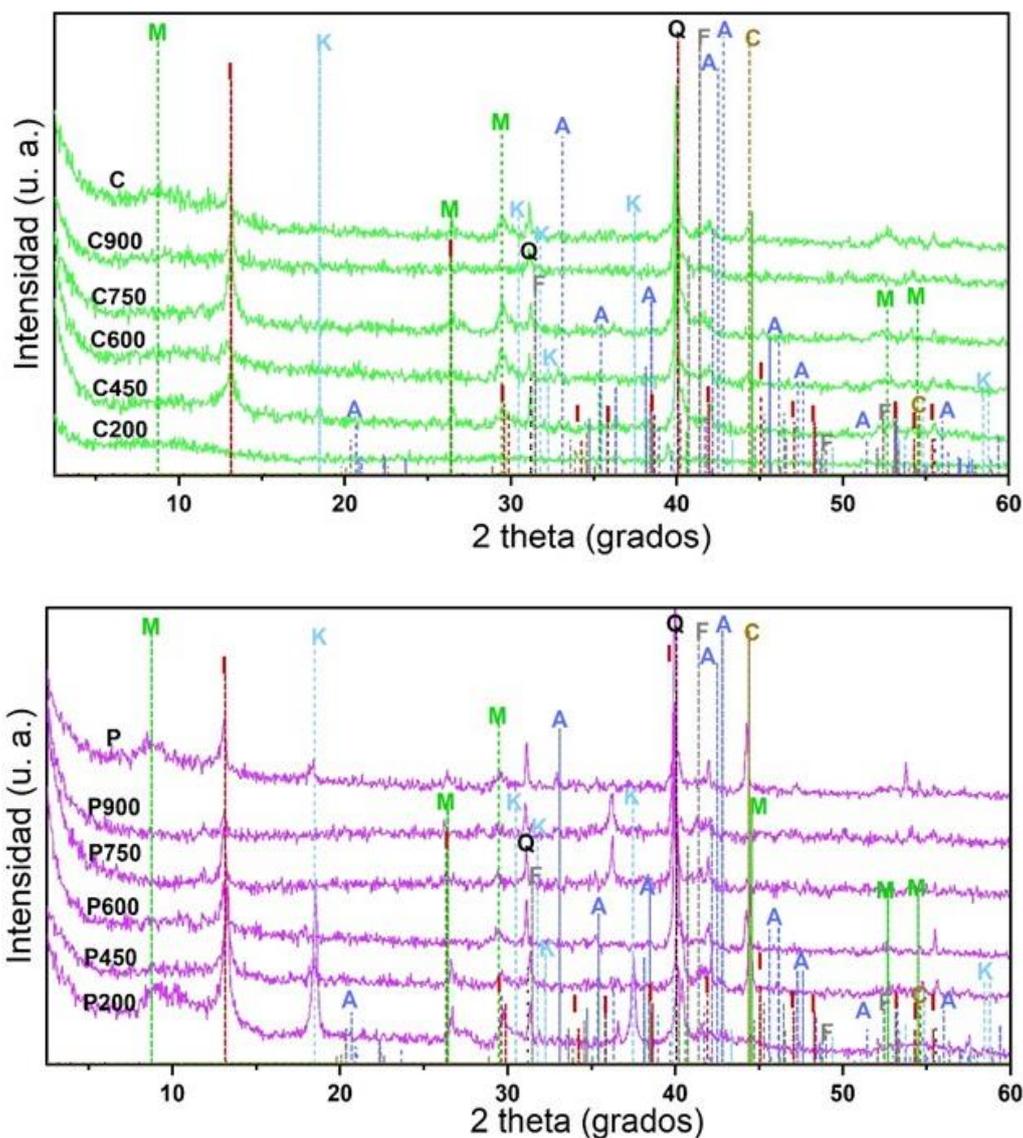


Figura 1: Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).



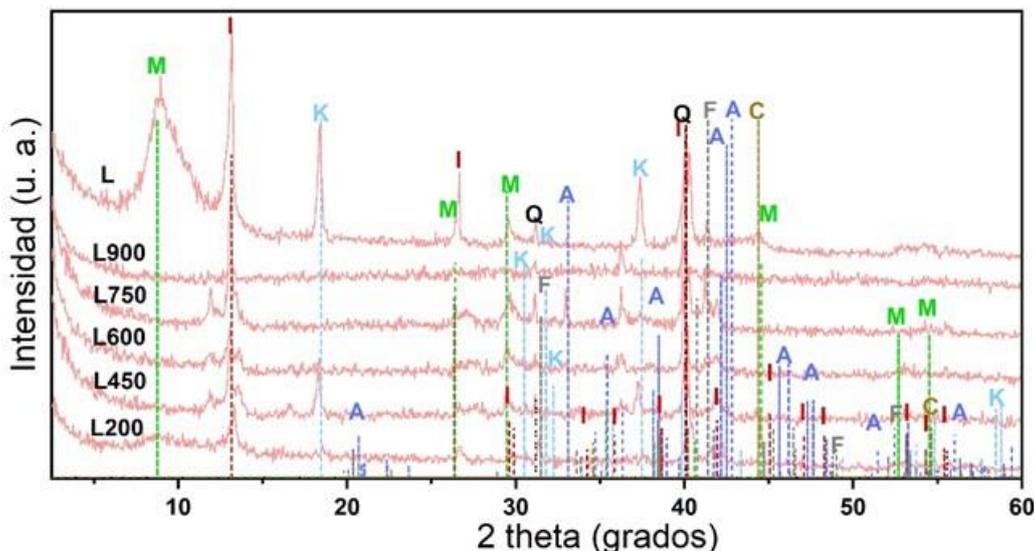


Figura 2: Resultados de difracción de rayos X de las 3 muestras de arcillas naturales calcinadas a distintas temperaturas.

Con el fin de obtener información sobre la composición mineralógica, las estructuras cristalinas presentes en las arcillas y los cambios que sufren durante el tratamiento térmico aplicado se realizaron análisis de DRX. En la Figura 2 se presentan los difractogramas de las arcillas calcinadas a las temperaturas más relevantes. Usando la base de datos JCPDS - ICDD, se pudo determinar que las arcillas obtenidas desde las muestras de suelo presentaron una mezcla de fases, entre las cuales se pudieron identificar: montmorillonita (M: PDF 00-013-0135), illita (I: PDF 00-026-0911), caolinita (K: PDF 01-078-2110), albita (A: PDF 01-084-0982) y otras impurezas, tales como cuarzo (Q: PDF 00-033-1161), feldespato (F: PDF 00-019-0932) y calcita (C: PDF 01-072-1652). Desde estos resultados se puede deducir que las fases montmorillonita, illita y caolinita en la arcilla L están mejor cristalizadas que en las arcillas C y P. Por otro lado, la arcilla P se distingue por contener calcita. En cuanto al efecto de la temperatura de calcinación, se observa que en las tres arcillas calcinadas a 200 °C desaparecen las líneas de difracción de la montmorillonita, lo cual se debe al colapso de esta estructura, en acuerdo con la deshidratación detectada en los análisis térmicos. Al aumentar la temperatura de calcinación hasta 450 °C, se conservan todas las fases detectadas antes y se observa una mayor intensidad relativa de la señal de illita, debido a la illitización de la montmorillonita a esa temperatura [6]. A 600 °C prácticamente desaparecen las líneas de difracción de caolinita y a 750 °C, deja de detectarse la calcita, en línea con la descomposición observada por análisis térmico. Finalmente, a 900 °C, sólo se detecta cuarzo y la fase illita.

Para estudiar la resistencia a la desintegración, se decidió calcinar los pellets a 500, 600, 700, 800 y 900 °C. En la Tabla 1 se muestran las pérdidas de masa porcentuales. Las muestras calcinadas a 500 °C se desintegraron total o parcialmente demostrando que esta temperatura resulta insuficiente para estabilizar la cerámica. Al calcinar a 600 °C, la muestra L presentó una ligera desintegración, mientras que las muestras C y P resultaron estables, por lo que puede deducirse que esta sería una temperatura mínima de calcinación. Las muestras calcinadas a 700 °C o más, presentaron variaciones de peso inferiores a $\pm 0,6\%$, confirmando la estabilidad mecánica de los pellets.

Material	Temperatura de calcinación (°C)				
	500	600	700	800	900
C	20,76%	-0,01%	-0,59%	-0,39%	-0,01%
P	1,98%	-0,31%	-0,39%	-0,27%	0,01%
L	100,00%	12,47%	0,14%	0,01%	0,02%

Tabla 1: Pérdidas de masa porcentuales calculadas como: $\frac{(m_o - m_f) * 100}{m_o}$, siendo m_o la masa inicial y m_f la masa final del pellet sometido al ensayo de resistencia a la desintegración.

La mayor dificultad para sinterizar la arcilla L puede deberse a que esta arcilla presenta una mayor cristalinidad en todas las fases de arcilla detectadas (montmorillonita, illita y caolinita), en tanto que las arcillas C y P presentan fases más amorfas o de granulometría más pequeña. Durante el proceso de sinterizado, es esperable que las arcillas más amorfas o de granulometría más pequeña, lo hagan a temperatura un poco menor que las fases mejor cristalizadas [7].

Conclusiones

Los resultados de este trabajo permiten concluir que las arcillas naturales obtenidas desde suelos de la Provincia de San Luis están constituidas, principalmente, por una mezcla de montmorillonita, illita y caolinita. Las arcillas C y P, que presentan fases más amorfas con menor granulometría, pueden sinterizarse adecuadamente por calcinación a 600 °C, mientras que la arcilla L requiere una temperatura de calcinación de 700 °C.

Referencias

- [1] Du, J., Cai, J., Chao, Q., Song, M. and Wang, X. (2021). Variations and geological significance of solid acidity during smectite illitization. *Applied Clay Science*, Volume 204, 106035, ISSN 0169-1317. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106035>.
- [2] Mukherjee, S. and Ghosh, B. (2013), *The science of clays: Applications in industry, engineering and environment*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1-20. ISBN 978-94-007-6682-2.
- [3] Alzo'ubi, A. K. and Alneasan, M. (2022), Experimental study on the effect of thermal treatment on the mechanical properties of clay-rich rocks (mudstone). *Results in Engineering*, Volume 16, 100728, ISSN 2590-1230. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100728>.
- [4] Kaze, C. R., Beleuk à Moungam, L. M., Sontia Metekong, J. V., Alomayri, T. S., Naghizadeh, A. and Tchadjie, L. (2023), Thermal behaviour, microstructural changes and mechanical properties of alkali-activated volcanic scoria-fired waste clay brick blends. *Developments in the Built Environment*, Volume 14, 2023, 100153, ISSN 2666-1659. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100153>.
- [5] Elgamouz, A., Tijani, N., Shehadi, I., Hasan, K. and Kawam, M. A. (2019). Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. *Heliyon* Volume 5, Issue 8, e02281, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02281>.
- [6] Savage, D., Wilson, J., Benbow, S., Sasamoto, H., Oda, C., Walker, C., Kawama, D. and Tachi, Y (2020). Using natural systems evidence to test models of transformation of montmorillonite, *Applied Clay Science* Volume 195, 105741, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105741>.

- [7] Moore, D. M. and Reynolds Jr, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* 2nd Edición, Oxford University Press, pp.150-200.
- [5] Elgamouz, A., Tijani, N., Shehadi, I., Hasan, K. and Kawam, M. A. (2019). Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. *Heliyon* Volume 5, Issue 8, e02281, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02281>.
- [6] Savage, D., Wilson, J., Benbow, S., Sasamoto, H., Oda, C., Walker, C., Kawama, D. and Tachi, Y (2020). Using natural systems evidence to test models of transformation of montmorillonite, *Applied Clay Science* Volume 195, 105741, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105741>.
- [7] Moore, D. M. and Reynolds Jr, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* 2nd Edición, Oxford University Press, pp.150-200.