

# Desarrollo y caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales

Ernesto de la Torre, María Cando y Alicia Guevara

*Departamento de Metalurgia Extractiva*

alicia.guevara@epn.edu.ec

## Resumen

En este trabajo se buscó modificar térmicamente arcillas tipo caolines para mejorar sus propiedades mecánicas naturales y obtener materiales con posibilidades de uso industrial.

Para ello se caracterizaron física-química y mineralógicamente caolines naturales y modificados, se estandarizaron métodos de análisis cualitativo de arcillas mediante difracción de rayos X (DRX), empleando técnicas como la dispersión-centrifugación y el ultrasonido, para la elaboración de placas de agregados orientados de muestras de caolines. Además se cuantificaron las fases minerales presentes con la ayuda de programas especializados para DRX: TOPAS y SIROQUANT.

Los caolines fueron modificados térmicamente a temperaturas entre 400 y 900 °C, en periodos de tiempo de 1 a 3 h, para producir metacaolín (material puzolánico). En función de las propiedades obtenidas, se definieron los campos de aplicación de los materiales en la industria cerámica y de confinamiento de residuos sólidos.

**Palabras claves:** análisis de arcillas, ultrasonido, centrifugación, modificación térmica, material puzolánico.

## Abstract

The improvement of the natural mechanical properties of kaolin clays using temperature was studied to obtain materials with potential for industrial use. The natural and modified clays were characterized physically, chemically and mineralogically. Qualitative methods using X-Ray diffraction (XRD) were standardized using techniques such as dispersion-centrifugation and ultrasound in order to prepare oriented aggregate plates of kaolin samples. Additionally, the mineral phases were quantified with specialized software for XRD: TOPAS and SIROQUANT.

The kaolin samples were thermally modified at temperatures between 400–900 °C during periods of 1 to 3 h to produce metakaolin (puzolanic material). The industrial application fields (ceramic and solid waste confinement) were defined according to their properties.

**Keywords:** clays analysis, centrifugation, ultrasound, thermal modification, puzolanic material.

## 1 Introducción

Las arcillas están constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados. Físicamente se consideran un coloide conformado por partículas extremadamente pequeñas (tamaño inferior a 2 µm). Estos materiales figuran actualmente entre los recursos minerales más importantes a nivel mundial. Sus aplicaciones radican en sus propiedades físico-químicas como son: capacidad de intercambio catiónico, superficie específica, capacidad de absorción y/o adsorción, hidratación y plasticidad. (Bernal, 2003; Domínguez, 2005; Morante 2005).

El 70% de las arcillas comerciales está constituido por arcillas especiales denominadas: bentonitas y caolines. La bentonita está compuesta principalmente por montmorillonita que puede captar iones en su red cristalina, sin alterar demasiado su estructura, su superficie activa es muy grande, alcanzando unos 800 m<sup>2</sup>/g (Mora-

les, 2004). El caolín, cuyo componente principal es la caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) es una arcilla blanca, fácilmente moldeable al estar húmeda, al ser calentada se convierte en una sustancia dura y resistente. Se emplea en las industrias como: cerámica, química, catálisis, papel, cemento, refractarios, pinturas, cosméticos, farmacéutica, detergentes, plásticos, vidrio, entre muchas otras. (Gutiérrez, 2007).

Las características especiales que poseen las arcillas dificultan la determinación de su composición mineralógica por métodos convencionales. La difracción de rayos X (DRX) es un método no destructivo para el análisis de fases arcillosas, tanto en forma cualitativa como cuantitativa.

El análisis de rayos X de muestras de polvo policristalinas es una de las herramientas del control de proce-

Los métodos más poderosos para la industria de minerales y la minería. Desarrollos de software y hardware recientes, han contribuido a que la DRX sea una de las técnicas más utilizadas en el análisis de diversos materiales (Moore, 2002).

Para el análisis cualitativo de arcillas se debe hacer una preparación previa de las muestras, con el fin de reducir en forma controlada la intensidad de respuesta de ciertos minerales a la DRX, permitiendo visualizar mejor las intensidades de otros elementos presentes. No existe un modo único ni sencillo para esta tarea, ya que la misma depende del equipo disponible y del material que se va a analizar. Cada método debe ser optimizado para obtener resultados confiables. (Moore, 2002; Bruker, 2000).

Para el análisis cuantitativo de arcillas por DRX, en teoría, se relaciona la intensidad de cada máximo de difracción con la cantidad presente de cada especie. De este modo la intensidad relativa de los máximos proporciona una base para evaluar la concentración de las especies existentes, sin embargo existen numerosos factores de orden físico-geométrico, instrumental y experimental que ejercen influencia decisiva sobre la intensidad de la difracción y sobre la validez de la interpretación cuantitativa.

Por otro lado, la estructura de las arcillas puede ser modificada por métodos mecánicos, químicos o térmicos para mejorar sus características naturales. El tratamiento térmico de caolines cambia sus propiedades mecánicas y su durabilidad, dando como resultado un material puzolánico (metacaolín) de alta reactividad al combinarse en húmedo con hidróxidos de calcio y cementos comerciales.

En función de propiedades como la resistencia mecánica, la estabilidad, la permeabilidad, entre otras, obtenidas para los distintos materiales industriales que emplean metacaolín, estos se podrán utilizar en la elaboración de material cerámico o como revestimiento en relenos sanitarios para impermeabilizarlos (Gutiérrez, 2007).

En este contexto, en el presente trabajo se estandarizan métodos de análisis cualitativo de arcillas mediante DRX, empleando técnicas como dispersión-centrifugación y ultrasonido, se define el método para cuantificación de las fases minerales presentes con la ayuda de programas especializados para DRX: TOPAS y SIROQUANT.

Se modifican térmicamente caolines naturales comerciales para obtener material puzolánico que se caracteriza por métodos físico-químicos y en base a los métodos estandarizados obtenidos para el análisis por DRX. Se definen adicionalmente propiedades como resistencia, permeabilidad y pérdidas por calcinación para aplicaciones industriales del material desarrollado.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Se empleó muestras de caolines importados (Kentucky-Tennessee Clay Company) que son utilizados actualmente como materia prima de industrias nacionales, por su elevada concentración de caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Además se trabajó con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de la compañía ecuatoriana CECAL.

Para la preparación de placas de arcilla por centrifugación se usó cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio y alcohol etílico. Para la disgregación de muestras minerales se emplearon ácidos nítrico, fluorhídrico y clorhídrico. Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y para la preparación de soluciones se empleó agua destilada.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Caracterización físico-química y mineralógica de muestras

**Análisis físico-químico.** Se determinaron densidad, granulometría, pH, humedad y pérdidas por calcinación para cada una de las muestras empleadas. Además se determinó el contenido de Si, Al, Ca, Mg empleando disgregación ácida y espectroscopía de absorción atómica en el equipo AAnalyst 300.

**Análisis mineralógico.** Se emplearon muestras pulverizadas mecánicamente ( $< 40 \mu\text{m}$ ), la determinación de la composición mineralógica se realizó por difracción de rayos X, usando el difractómetro D8Advance (Monocromador  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) ángulo de barrido  $2\theta$  de  $3$  a  $70^\circ$ , pasos de  $0.02^\circ$  ( $1''$  por paso).

Las diferentes fases mineralógicas se identificaron por comparación con espectros de difracción de la base de datos del International Center of Diffraction Data (ICCD).

#### 2.2.2 Separación de la fracción arcillosa

Preparación de mezclas sintéticas de caolín y carbonato de calcio: Se prepararon mezclas de: 5, 10, 20, 30, 40, 60 y 80 % de caolín, combinado con carbonato de calcio para la posterior determinación del método de separación de la fracción de arcilla (caolín) conocida.

En este trabajo, para la obtención de la fracción arcillosa se probaron los métodos de: dispersión-centrifugación y ultrasonido, como se explica a continuación.

**Dispersión-centrifugación.** La muestra original y las muestras de las diferentes mezclas sintéticas se dispersaron en una centrífuga (SIGMA 2-6) con la adición de soluciones de  $\text{NaCl}$  (0.5 N). Luego se separó la fracción arcillosa, para saturarla con soluciones de  $\text{MgCl}_2$  (1 N) y

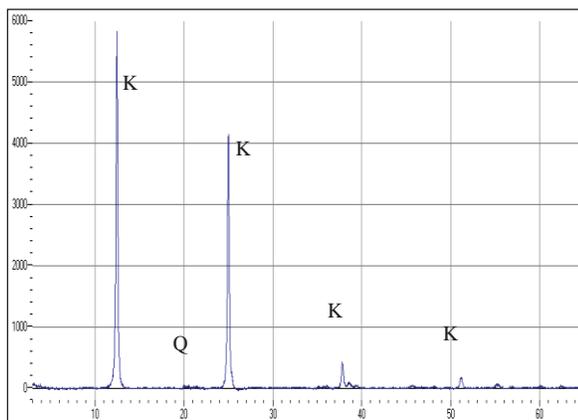
KCl (1 N). Con las muestras saturadas de Mg y K se prepararon placas de agregados orientados por medio del método de la "lámina manchada" (Moore, 2002; Guevara, 2005).

**Ultrasonido.** Los ensayos se llevaron a cabo en un procesador de ultrasonido (SONICS Vibra-Cell™ GEX750). En este caso la suspensión experimentó el fenómeno de cavitación acústica donde el sonido se transporta a través de un líquido (agua) como una onda, con ciclos alternados de compresión y expansión, lo que permite su dispersión sin adición de otros agentes. (Matus et al, 2005).

**Tabla 1.** Resultados de la caracterización físico-química y mineralógica de las muestras

	Caolín	Carbonato de calcio
d80 ( $\mu\text{m}$ )	60	63
Pérdidas por calcinación (%)	14.28	42.37
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.59	2.69
Humedad (%)	0.45	0.04
pH	6.27	7.72
Si (%)	21.96	—
Al (%)	20.69	—
Ca (%)	—	39.92
Mg (%)	—	0.13
Composición mineralógica (%)	Caolinita: 99.0 Cuarzo: 1.0	Calcita: 99.0 Dolomita: 1.0

La muestra se colocó en el equipo de ultrasonido durante 5 min, después se tomó la fracción arcillosa de la superficie de la suspensión sobrenadante y se colocó de inmediato en placas de vidrio ( $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ ). (Matus et al., 2005).



**Figura 1.** Difractograma de muestra de caolín K: caolinita, Q: cuarzo

### 2.2.3 Cuantificación de minerales arcillosos por DRX

Después de realizar el análisis cualitativo de las muestras estudiadas, observando los patrones de difracción

obtenidos con el equipo Bruker D8 Advance y el programa EVA 6.0, se realizó el análisis cuantitativo de las fases presentes. Para esto se emplearon los programas SIROQUANT y TOPAS, que se basan en el modelo matemático desarrollado por Rietveld (1996) para la cuantificación de fases cristalinas. Ambos métodos realizan un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye, en cada caso, distintos factores estructurales y experimentales.

El objetivo fue establecer el método que ofrezca el menor porcentaje de error de cuantificación de minerales, mediante la evaluación comparativa de los resultados cuantitativos obtenidos del análisis de mezclas sintéticas de caolín-carbonato de calcio de concentración conocida (5 % a 80 % de caolín) con los brindados por los dos programas estudiados. Se debe señalar que se empleó la mezcla caolín- carbonato de calcio para obtener difractogramas que ofrezcan posiciones de los máximos de difracción no coincidentes.

### 2.2.4 Modificación de arcillas

Las muestras de caolín fueron sometidas a tratamiento térmico a temperaturas entre 400 y 900 °C, durante periodos de 1 a 3 h. El proceso se llevó a cabo en una mufla eléctrica (Lindberg-blueM). Las muestras resultantes de ésta activación se caracterizaron físico-química y mineralógicamente.

### 2.2.5 Determinación de posibles aplicaciones industriales

Para definir las posibles aplicaciones industriales de los caolines modificados, se determinaron adicionalmente propiedades tales como: resistencia a la compresión, permeabilidad (Norma ASTM C1202) y pérdidas por calcinación, en morteros de 50mm elaborados con 20 % del material modificado y 80 % de cemento portland comercial ordinario.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Análisis físico-químico y mineralógico

El resultado de la caracterización físico-química y mineralógica de las muestras originales empleadas se presenta en la tabla 1.

Se puede observar que las muestras de caolín (99 % caolinita) y de carbonato de calcio (99 % calcita) presentan alta pureza, además de valores similares de granulometría y densidad. Los porcentajes de humedad en ambos casos son bajos ( $< 0.5 \%$ ), mientras que las pérdidas por calcinación son elevadas.

El difractograma (gráfico unidades de intensidad-ángulo de barrido  $2\theta$ ), obtenido para la muestra de caolín se presenta en la figura 1, donde se señala (K) la posición de los picos de caolinita y de cuarzo (Q), presente en cantidades menores (1 %).

### 3.2 Selección del método de separación de la fracción arcillosa

Se evaluó la centrifugación y el ultrasonido como métodos de preparación de placas orientadas para el análisis por DRX. La selección se realizó con base en la comparación de la intensidad de los picos obtenidos, tanto para la caolinita como el carbonato, en las diferentes placas elaboradas con las mezclas sintéticas, preparadas mediante los dos métodos estudiados.

El método más efectivo fue evidentemente, aquel que permitió obtener la mayor cantidad de caolinita y la menor cantidad de carbonato de calcio en el patrón de difracción de la placa analizada.

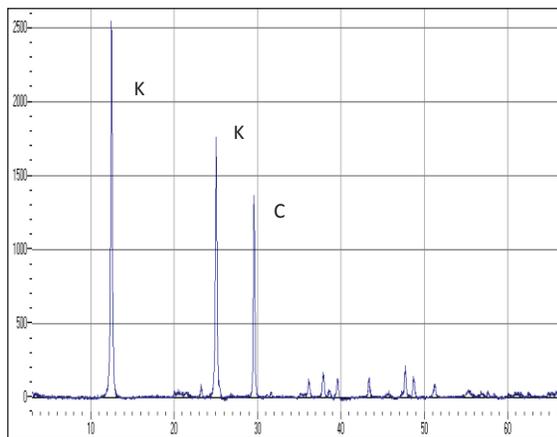


Figura 2. Difractograma de la fracción arcillosa obtenida por centrifugación (mezcla 40 % caolín) K: caolinita, C: calcita

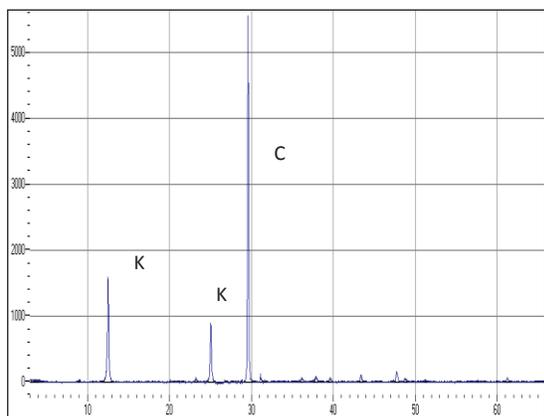


Figura 3. Difractograma de la fracción arcillosa obtenida por ultrasonido (mezcla 40 % caolín) K: caolinita, C: calcita

En las figuras 2 y 3 se presentan los difractogramas resultantes del análisis de muestras sintéticas (40 % caolín) preparadas por centrifugación y por ultrasonido respectivamente.

En la figura 2 se puede observar que el método de centrifugación permite obtener un patrón de difracción con picos de caolinita que llegan a 2500 unidades de intensidad, mientras que los de calcita tienen 1400 unidades, para una muestra 40 % de caolín y 60 % de carbonato de calcio.

En la figura 3 se observa que para el método del ultrasonido la intensidad es de 1600 unidades de intensidad

para la caolinita (K), mientras que la calcita (C) presenta 5600 unidades de intensidad, para una muestra 40 % de caolín y 60 % de carbonato de calcio.

Se alcanza una máxima recuperación de fracción arcillosa por el método de centrifugación al tratar una muestra con un contenido del 40 % de caolín. Algo similar sucede con las muestras de 5, 10, 20, 30, 60 y 80 %, aunque se debe señalar que a partir del 60 % de caolín, los difractogramas obtenidos por los dos métodos son muy similares, por tanto, en estos casos, se pueden aplicar indistintamente centrifugación o ultrasonido para la preparación de la placa para análisis DRX.

### 3.3 Selección del método de cuantificación de minerales

Para el análisis cuantitativo por DRX de las fases mineralógicas presentes en las distintas mezclas sintéticas, se emplearon los programas SIROQUANT y TOPAS.

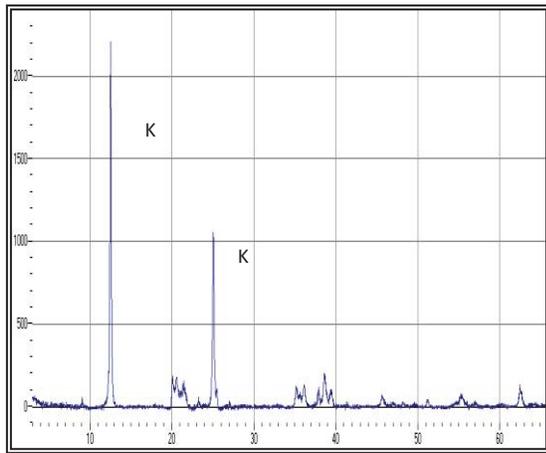
Se espera establecer el método de cuantificación que ofrezca la menor diferencia en la determinación del contenido de caolinita y calcita, comparado con las concentraciones conocidas de las mezclas elaboradas de 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 60 % y 80 % de caolín.

Los resultados de la cuantificación de mezclas sintéticas evaluadas con los dos programas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados cuantitativos obtenidos con los programas Siroquant y Topas

No.	Composición mezclas Sintéticas (%)		Usando Siroquant (%)	Usando Topas (%)
1	Caolinita	5.0	3.0	4.0
	Calcita	95.0	95.3	94.0
2	Caolinita	10.0	0.0	8.0
	Calcita	90	97.2	90
3	Caolinita	20.0	10.2	19.0
	Calcita	80.0	88.2	79.0
4	Caolinita	30.0	12.2	25.0
	Calcita	70.0	85.5	74.0
5	Caolinita	40.0	17.4	35.0
	Calcita	60.0	79.5	64.0
6	Caolinita	60.0	38.2	57.0
	Calcita	40.0	60.8	42.0
7	Caolinita	80.0	63.7	76.0
	Calcita	20.0	35.1	23.0

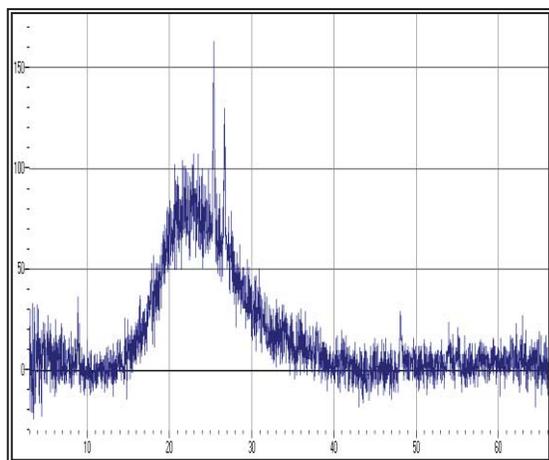
En la tabla 2 se puede observar que los errores de cuantificación son superiores cuando se utiliza el programa SIROQUANT, llegando a presentar diferencias incluso del 23 %, para la mezcla 40 % de caolín. Para las muestras con contenidos de caolín < 30 % se tienen diferencias de entre el 2 y 10 %.



**Figura 4.** Diffractograma de la muestra de caolín tratada a 400 °C, 1 h. K: caolinita

Los resultados de cuantificación que se obtienen con el programa TOPAS, presentan diferencias de entre el 0 y 2 % para mezclas con contenidos de caolín < 30 %, a partir de este valor las diferencias son del 4 al 5 %, respecto a las concentraciones conocidas de las mezclas sintéticas caolín carbonato de calcio.

La cuantificación empleando el programa TOPAS presenta la mejor alternativa para la determinación cuantitativa de fases presentes en las muestras policristalinas estudiadas.



**Figura 5.** Diffractograma de la muestra de caolín tratada a 500 °C, 1 h

### 3.4 Modificación térmica de caolines

La figura 4 muestra el patrón de difracción obtenido para muestras de caolín tratadas a 400 °C por una hora, en este caso se observan aún picos de caolinita (K), pero han empezado a aparecer alteraciones en la estructura de este material como se puede observar en los picos ubicados en la posición  $2\theta$  de 20–22 grados, pero aún no se trata de un material puzolánico. Algo similar sucede a 2 y 3 h de tratamiento.

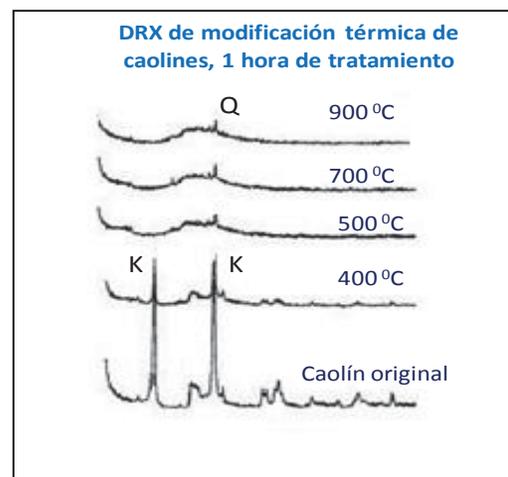
La figura 5 muestra el diffractograma obtenido para muestras de caolín tratadas a 500 °C por 1 h, se puede

observar que la estructura original del caolín ha variado completamente y ahora ya no se logran distinguir los picos de caolinita.

Después del tratamiento térmico se tiene prácticamente material amorfo (no hay picos definidos) y solamente se distinguen picos de material silícico (cuarzo modificado). La estructura cristalina del material original ha desaparecido.

Los patrones de difracción obtenidos para caolines con 2 y 3 h de tratamiento térmico, prácticamente no presentan diferencias significativas respecto a los obtenidos a 1 h de tratamiento. Adicionalmente se debe señalar que a partir de los 500 °C ya se obtienen puzolanas (metacaolines).

En la figura 6 se pueden comparar los distintos difractogramas obtenidos, tanto para la muestra original como para las muestras de caolín que han sido sometidas a tratamiento térmico, a temperaturas entre 400 y 900 °C, durante 1 h.



**Figura 6.** Comparación de patrones DRX para caolines modificados térmicamente

Se puede afirmar que para obtener puzolanas a partir de muestras de caolín comercial (99 % caolinita), es suficiente la aplicación de una temperatura de 500 °C durante una hora, ya que a valores mayores de temperatura se obtienen resultados similares en la modificación de la estructura cristalina del material.

### 3.5 Caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales

En la tabla 3 se presentan valores de las propiedades de permeabilidad, resistencia y pérdidas de peso por calcinación determinadas en morteros de 50 mm elaborados con 20 % del material modificado (500 °C, 1 h) y 80 % de cemento portland comercial ordinario, comparados con los exigidos para materiales industriales.

Se puede observar que la adición de 20 % de caolín modificado al cemento portland permite obtener materiales que cumplen y superan las características exigidas para usos industriales en cerámica y revestimientos

La adición de caolines modificados es una buena alternativa para mejorar las características mecánicas y físicas de materiales industriales.

**Tabla 3.** Comparación de propiedades exigidas para materiales industriales con los obtenidos para caolines modificados

Propiedad	Exigidos	Caolines modificados
Permeabilidad (resistencia a la penetración de agua)	$9 \times 10^7 \text{ s/m}^2$	$15 \times 10^7 \text{ s/m}^2$
Índice de resistencia a la compresión	> 75 % a 28 d	80 % a 28 d
Pérdidas de peso por calcinación	< 1 %	0.9 %

El tratamiento térmico del caolín a temperaturas ubicadas entre los 500 a 900 °C, permite obtener un material con características puzolánicas apto para ser utilizado en mezclas con cemento o cal.

Estos resultados concuerdan con reportes de otros investigadores (Valdez, 2004; Gutierrez, 2007), quienes señalan que el proceso de dehidroxilación, es decir la producción de metacaolín, ocurre en un rango de temperatura entre 450 y 700 °C.

## 4 Conclusiones

1. El método para la preparación de placas de muestras arcillosas, para análisis por DRX, que permite obtener el mayor porcentaje de arcilla, es el de dispersión-centrifugación, para mezclas con contenidos < 60 % de caolín.
2. Para muestras con valores > 60 % de material arcilloso, los métodos de ultrasonido y dispersión-centrifugación brindan patrones DRX similares y se pueden usar indistintamente.
3. El programa TOPAS, basado en el análisis cuantitativo o técnica de Rietveld, permite realizar un análisis rápido de la composición mineralógica de una muestra policristalina y presenta diferencias de entre el 0 y 2 % en la cuantificación del contenido de fases arcillosas, para mezclas de caolín < 30 %. Estas diferencias se incrementan a mayor porcentaje de arcilla, llegando hasta el 5 %.
4. Se obtiene metacaolín por tratamiento térmico de caolín comercial (99 % caolinita) sometido a calentamiento a partir de los 500 °C, durante una hora de proceso.
5. El caolín modificado se puede emplear en mezclas con cemento portland comercial para obtener materiales industriales que cumplen con características

exigidas para elaboración de cerámicas y revestimientos de rellenos sanitarios.

## Agradecimientos

Los autores dejan constancia de su agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional por el apoyo financiero brindado a este trabajo de investigación, a través del Proyecto Semilla PIS-03-2008 y al personal del Departamento de Metalurgia Extractiva por su colaboración profesional.

## Referencias

- [1] Bernal, I., Cabezas, H., Espitia, C., Mojica, J. y Quintero, J., 2003. *Análisis próximo de arcillas para cerámica*. Revista Académica de Ciencias de Colombia, XXVII (105), 570.
- [2] Bruker Advanced X-Ray Solutions, 2000. *Diffac plus TOPAS General Profile and structure analysis software for powder diffraction data*. Bruker Axs GMBH, Germany.
- [3] Domínguez, E., Mas, G. y Craver, F., Eds. *A Clay Odyssey*, (Elsevier, USA, 2005).
- [4] Guevara, A., Torres, C. y Alomoto, M., 2005. *Evaluación de la inhibición de los efectos de hinchamiento y dispersión de componentes arcillosos incorporados en un fluido de perforación*. Memorias del Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología, FUNDACYT, 1, pp. 98-106.
- [5] Gutierrez, R. y Torres, J. *Puzolana obtenida por activación térmica*. Grupo de materiales compuestos, U. Valle, Colombia 2007.
- [6] Matus, F., Herrera, R. y Smulders, F., 2005 *Determinación absoluta de la potencia y energía disipada en agua pura por una sonda de ultrasonido*. Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal, 5 (1), 23.
- [7] Moore, D., Reynolds, R., 2002. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University, USA.
- [8] Morales, A., Fortes Drummond, A., Méndez, J. y Carrión, P., 2004. *Estado del arte de la bentonita de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena*. Revista Tecnológica, 17(1), 246.
- [9] Morante, F. y Ramos, V., 2005. *Estado del arte de las investigaciones de zeolitas en la costa ecuatoriana*. ES-POL.
- [10] Valdez, P., Das, T., Rivera, R., 2004. *Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita*. Ciencia UANL, VII (2), 190.