

Laboratorio de Materiales Cerámicos Estructurales División Cerámicos-Intema

M. Andrea Camerucci, Analía G. Tomba Martínez, Ana Lía Cavalieri

Av. J. B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata (Pcia. Buenos Aires)

Tel.: 54-223-481-6600 int. 238

Fax: 54-223-481-0046

e-mail: acavalie@fi.mdp.edu.ar

El Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, **INTEMA** es un instituto del Consejo Nacional de Investigaciones (CONICET) y la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP). Tiene 120 miembros, incluyendo investigadores en todas las categorías del Consejo, becarios postdoctorales, doctorales y no-graduados, personal técnico y administrativo. Funciona en el edificio de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata y está organizado en seis divisiones (Catálisis y Superficies, **Cerámicos**, Corrosión, Metalurgia, Polímeros, y Soldadura & Fractomecánica) en las cuales se llevan a cabo actividades de investigación, docencia, asesoramiento y asistencia técnica y transferencia de tecnología, relacionadas con materiales metálicos, poliméricos y cerámicos. Cuenta también con un grupo interdisciplinario (Tribología, relacionado a las Divisiones Metalurgia y Soldadura & Fractomecánica) e infraestructura de apoyo (biblioteca, talleres mecánico y de vitroplastia y laboratorio de electrónica).

Los principales temas de investigación que se desarrollan en la División Cerámicos abarcan: electrocerámicos (sensores de óxido de estaño, compuestos dieléctricos, cerámicos basados en titanato de bario, varistores de óxido de estaño); biocerámicos (cementos de fosfato de calcio, hidroxiapatita porosa, microesferas híbridas funcionalizadas, vidrios bioactivos para implantes); materiales cerámicos magnéticos (espinelas) y compuestos metal-cerámico (Fe/Ti-Al₂O₃) a partir de sistemas activados mecanoquímicamente; recubrimientos orgánico-inorgánicos por sol-gel (bioactivos de protección sobre aleaciones de base Co, de protección sobre aceros, híbridos para protección mecánica de vidrios).

La **financiación** de la División Cerámicos proviene corrientemente de a) instituciones gubernamentales como el Consejo Nacional de Investigaciones (CONICET), la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), el Consejo Superior de Investigaciones de España (CSIC) a través de convenios de cooperación con CONICET, redes CYTED, b) instituciones privadas como Fundación Antorchas a través de Subsidios y Becas y c) empresas: parte del presupuesto es soportado por compañías comerciales locales que requieren la realización de trabajos como consultorías o ensayos rutinarios de evaluación o empresas del grupo TECHINT (SIDERAR S.A.I.C., SIDERCA-CINI, LOSA S.A.), a través de Contratos Marco, Contratos de Asesoramiento y Asistencia Técnica o Contratos de Corta Duración, para realizar estudios de desarrollo y/o evaluación sobre materiales cerámicos, en su mayor parte materiales refractarios.

El **Laboratorio de Materiales Cerámicos Estructurales** inició sus actividades en 1993 en la **División Cerámicos** del **INTEMA**. En este laboratorio se desempeñan corrientemente tres Investigadores de CONICET en las clases Independiente y Asistentes y Profesores de la UNMdP - Camerucci, Tomba Martínez, Cavalieri- técnicos y administrativos 'part-time'. El personal no-permanente lo integran científicos o profesores visitantes del país o extranjeros, alumnos de las Ingenierías en Materiales, Química y Mecánica y de la

Licenciatura en Química de la UNMdP, que se desempeñan como pasantes en trabajos demandados por el sector industrial y estudiantes no-graduados y graduados de la Fac. de Ingeniería de la UNMdP quienes desarrollan sus actividades como becarios para obtener sus títulos en Ingeniería en Materiales o en la Maestría o Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UNMdP, respectivamente.

Los **objetivos** del Laboratorio de Materiales Cerámicos Estructurales son:

- * llevar a cabo investigaciones básicas y/o aplicadas en el campo de los materiales cerámicos con aplicaciones estructurales,
- * comunicar los resultados de las actividades de investigación a través de publicaciones de divulgación y de nivel internacional, de conferencias y seminarios y de la participación en reuniones científicas y tecnológicas nacionales y extranjeras,
- * contribuir activamente a la formación de recursos humanos altamente calificados, participando en actividades de docencia en los niveles de grado y postgrado de los programas del Departamento de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UNMdP,
- * cooperar a través de proyectos o temas de investigación con otras instituciones o grupos de investigación nacionales o extranjeros,
- * interactuar con las industrias nacionales ofreciendo asistencia técnica desde ensayos de rutina hasta proyectos soportados conjuntamente y trabajos de asesorías para implementar ensayos y procesamientos, desarrollar o mejorar productos y dar respuesta a problemas puntuales.

En el **Laboratorio de Materiales Cerámicos Estructurales** se trabaja en **materiales cerámicos tradicionales** (revestimientos de pisos, techos y paredes), **avanzados densos** (basados en cordierita, alúmina, mullita y circonia y materiales compuestos cerámico/cerámico), **recubrimientos** (híbridos sobre aleaciones de uso quirúrgico), materiales **porosos** (aislantes térmicos) y **refractarios** (materiales conformados de sílice, magnesia-C y no-oxidicos y monolíticos de agregados y matrices oxidicos).

Las **áreas de investigación** son las siguientes:

I. Procesamiento:

Esta área involucra principalmente actividades experimentales dirigidas al desarrollo de nuevos materiales cerámicos usados en aplicaciones estructurales o a la mejora de los existentes. El fin es obtener materiales con buena respuesta mecánica a través del control microestructural mediante el estudio de las materias primas (beneficio, acondicionamiento granulométrico y diseño de empaquetamientos de partículas) y de las distintas etapas de los procesamientos, especialmente el conformado (prensado, colaje) y sinterizado (en estado sólido y en presencia de fase líquida y en distintas atmósferas con ciclos térmicos controlados) y otras etapas tales como impregnación, cristalización de fases vítreas y mecanizado (corte, desbaste y pulido).

II. Comportamiento térmico y mecánico:

La investigación en esta área está dirigida a evaluar el comportamiento mecánico, y en especial a altas temperaturas, (medición de los parámetros fractomecánicos, análisis fractográfico y determina-

ción de los mecanismos de fractura) de materiales cerámicos tradicionales y avanzados, recubrimientos, materiales cerámicos porosos y refractarios conformados y monolíticos. El 'desarrollo de herramientas tecnológicas' (métodos y dispositivos) para ensayar y evaluar los materiales cerámicos está incluido en esta área. Para el 'cálculo numérico', usado en algunas de las investigaciones como complemento en la evaluación de los datos termomecánicos, se emplea un programa FEM comercial.

Dentro de estas dos áreas de investigación y desarrollo, se pueden resumir como sigue los **resultados obtenidos** y los temas que son continuidad de ellos ó nuevos:

* se propuso un procesamiento (obtención de alúmina vía sol-gel y de whiskers por el proceso VLS, conformado por colaje, impregnación y sinterizado sin presión) para el desarrollo de materiales compuestos Al_2O_3/SiC_w .

Análisis termodinámico.

* se diseñaron materiales compuestos de cordierita-mullita con porosidad y fase vítrea específica a partir del control de las materias primas y del procesamiento (conformado, sinterizado y cristalización del vidrio con composición de cordierita no estequiométrica) para su aplicación como sustrato en la industria electrónica. Evaluación eléctrica y mecánica.

* se evaluaron la dureza y la tenacidad a la fractura (indentación Vickers) de materiales compuestos mullita-circonia, obtenidos por reacción-sinterización a partir de mezclas alúmina/circón, relacionándolas con las condiciones de sinterizado y microestructuras.

* se estudiaron las respuestas de alúmina y de cordierita frente al choque térmico con fines predictivos estableciéndose una metodología de evaluación que involucra: caracterización superficial, ensayos mecánicos y de choque térmico, análisis fractográfico y cálculo de los perfiles temporales y espaciales de temperaturas y tensiones de origen térmico y mecánico.

* se evaluó el comportamiento mecánico (MOR, CCS, RUL, expansión térmica y creep en compresión) en aire a alta temperatura (con cálculo de deformación a partir de medidas de desplazamiento) de ladrillos refractarios de sílice empleados en hornos de coquización y de materiales refractarios monolíticos de proyección utilizados para su reparación.

* se implementó un ensayo que permite simular condiciones de servicio (alta temperatura, fuerzas de torsión) para evaluar la adhesión en caliente entre ladrillos de sílice y mezclas refractarias para gunitado. La aplicación del método podrá extenderse a otros ladrillos y materiales de reparación.

* se están estudiando:

el comportamiento mecánico en caliente (hasta 1500 °C) por ensayos en flexión (resistencia mecánica, tenacidad, módulo elástico, energía de fractura) y coeficiente de expansión térmica de materiales avanzados de cordierita y de materiales refractarios (con agregados de mullita y fase ligante de matriz cordierítica con mullita, alúmina o circón como segunda fase); la obtención de materiales porosos de cordierita, para su empleo como aislantes térmicos, a partir de polvos de cordierita y almidones como material consolidante/ligante y generador de poros; el diseño de mezclas óxidos/metales para reparaciones de refractarios de sílice por soldadura cerámica, la implementación de ensayos mecánicos a alta temperatura (hasta 1600 °C) con mediciones directas de la deformación empleando un extensómetro axial de alta temperatura y en atmósferas distintas de aire; el análisis 'post-mortem' de fases y propiedades mecánicas en ladrillos de MgO-C; el diseño de recubrimientos (para acero inoxidable de uso quirúrgico) híbridos orgánico-inorgánicos formulados con partículas bioactivas con resistencia a la corrosión, capacidad de osteointegración y buenas adhesión (ensayo mecánico en tensión) y respuesta mecánica ante sollicitaciones dinámicas (fatiga en tensión/tensión en solución fisiológica y a la temperatura corporal).

Los resultados obtenidos han sido presentados en reuniones científico-tecnológicas nacionales e internacionales o están contenidos en publicaciones y en **Tesis de Grado** de alumnos de la Carrera de

Ingeniería en Materiales-Fac. Ingeniería-UNMdP (seis aprobadas y dos en realización) y **Tesis Doctorales de alumnos del** Doctorado en Ciencia de Materiales-Fac. Ingeniería-UNMdP (tres aprobadas y una en realización):

Tesis de grado:

"Caracterización y comportamiento mecánico a alta temperatura de materiales refractarios de construcción y reparación de hornos de coque". Pablo M. Méndez*, Guillermina Urretavizcaya, Ana L. Cavalieri (1998).

"Implementación de un ensayo para evaluar la adhesión de hormigones refractarios en caliente". Germán I. Gasillón*, Analía G. Tomba M., Ana L. Cavalieri (2000).

"Cristalización de vidrios en el sistema $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ ". Nelson J. Azin*, M. Andrea Camerucci, Ana L. Cavalieri (2001)

"Vida útil de refractarios de sílice empleados en la construcción de hornos de coque para siderurgia". A. Florencia Muñoz*, M. Andrea Camerucci, Ana L. Cavalieri (2002).

"Evaluación mecánica de mezclas refractarias de gunitado bajo distintas sollicitaciones y geometría de probeta". Andrea V. Gómez Sánchez*, Analía G. Tomba M. (2004)

"Procesamiento y comportamiento mecánico de materiales de cordierita". Leandro Martorello*, M. Andrea Camerucci (2004).

"Soldadura cerámica. Diseño de mezclas de soldadura y evaluación". Hugo E. Lobato*, M. Andrea Camerucci, Ana L. Cavalieri (en realización).

"Implementación de ensayos mecánicos de refractarios a alta temperatura y atmósfera controlada". Gustavo A. Roh*, Analía G. Tomba M., Ana L. Cavalieri (en realización).

Por sus temáticas, se incluirán en esta lista dos tesis de grado que se llevaron a cabo en la División Cerámicos en el Grupo de Investigación dirigido por el Dr. Pablo G. Galliano:

"Recubrimientos vítreos por el proceso sol-gel para aplicación en implantes metálicos". Pablo A. Villafañe*, Pablo G. Galliano (1977).

"Reciclado de materiales refractarios en la industria siderúrgica". Sergio A. Pellice*, Pablo G. Galliano (2000).

Tesis doctorales:

"Materiales compuestos Al_2O_3/SiC_w : síntesis, procesamiento y caracterización". Guillermina Urretavizcaya*, Ana L. Cavalieri, J.M. Porto López (1995).

"Choque térmico de alúmina densa". Analía G. Tomba M. *, Ana L. Cavalieri (1998).

"Desarrollo y evaluación de materiales cerámicos de cordierita y cordierita-mullita". M. Andrea Camerucci*, Guillermina Urretavizcaya, Ana L. Cavalieri (1999).

"Diseño y evaluación de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos sobre aleaciones de uso quirúrgico". Josefina Ballarre*, Ana L. Cavalieri, Silvia M. Ceré (en realización).

* Tesistas (alumnos o becarios).

El grupo está **relacionado con instituciones y/o investigadores**

a) nacionales: Centro de Tecnología en Recursos Minerales y Cerámicos (CETMIC); Dep. de Física- Comisión Nacional Energía Atómica (CNEA); Centro Atómico Bariloche (CAB); Instituto Argentino de Siderurgia (IAS); Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR); Dep. Materiales.-Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Fuerzas Armadas de Argentina (CITEFA); Universidad Nacional de Rosario; Universidad Tecnológica Nacional de San Nicolás en Argentina y

b) extranjeros: Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) e Instituto de Materiales del Consejo Superior de Investigaciones de España (CSIC), Madrid-España; Universidad de La Habana-Cuba; Dep. Ingeniería Cerámica-Univ. de Missouri, Rolla-USA; Dep. Ingeniería de Materiales-Univ. Federal de San Carlos-Brasil.

Además del **equipamiento** habitual de un laboratorio de materiales cerámicos, y de equipos como difractor de rayos X, espectrómetro FTIR, microscopios óptico y electrónico de barrido SEM, dila-

tómetro, análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD/TG, rugosímetro, las **principales facilidades específicas** del Laboratorio de Materiales Cerámicos Estructurales son las siguientes:

- **Equipamiento para la preparación de muestras y para el corte y mecanizado de probetas:** se cuenta para molienda y/o homogeneización con molinos de bolas, atrición, planetarios; para corte con cortadoras con discos y brocas diamantados (una de alta velocidad); para pulido con copas diamantadas para desbaste, embudidora con vacío, pulidora (SiC, pastas diamantadas y suspensiones de alúmina).

- **Máquina universal de ensayos mecánicos** (Instron 8501) para ensayos estáticos en flexión, compresión y tensión o de fatiga en tensión/tensión de cerámicos tradicionales y avanzados y refractarios a altas temperaturas. La máquina es un sistema servo-hidráulico con un marco de carga de alta rigidez, celdas de carga de 100 y de 5 kN, actuador hidráulico; sistema de potencia hidráulica con servoválvulas para flujos de 45 y 5 l/min; sistema de refrigeración por aire. Para los ensayos a temperatura ambiente, se cuenta con platos de compresión con asiento esférico; COD (5x2) y extensómetro dinámico (12,5mm ± 20%) y un sistema de dos canales para la medición de longitud de fisuras controlado por *crack-gages* (Fractomat 1288). Los dispositivos para ensayos de flexión en 3-puntos con distancia entre apoyos variable y flexión biaxial se diseñaron y construyeron en el laboratorio.

Para los ensayos en flexión a alta temperatura de materiales cerámicos avanzados (**Figura 1**), se dispone de un horno 'split' (1500 °C) con resistencias de MoSi₂ (SFL 5666C) y controlador Eurotherm, barras de compresión de alúmina con adaptadores refrigerados por agua y dispositivos de SiC para doble torsión y para flexión totalmente articulados con (4-puntos) y sin (3- y 4-puntos) deflectómetro integral LVDT. Para ensayos en tensión de materiales cerámicos avanzados se cuenta con un horno corto de dos zonas (1600 °C) con resistencias de MoSi₂ (SFL 822D) y controlador Eurotherm, un extensómetro capacitivo para alta temperatura (± 0,1 mm) y calibrador con

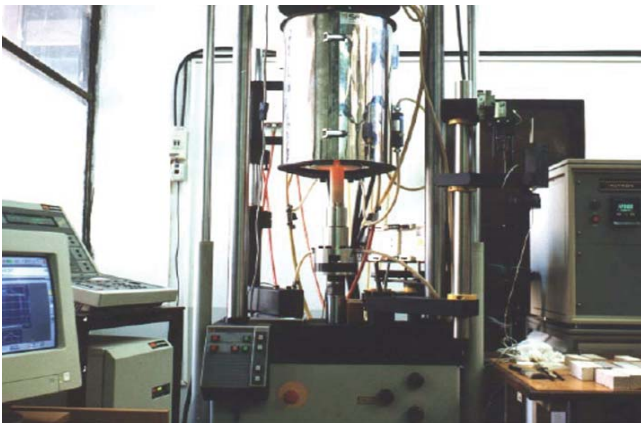


Figura Nº 1: Horno "split" para ensayar materiales cerámicos avanzados en flexión (hasta 1500°C).

mordazas autoalineantes para tensión que permiten mejorar la alineación de las probetas que se sujetan fuera de la zona caliente del horno. Para ensayar materiales refractarios monolíticos y conformados, los anteriores sistemas de carga han sido adaptados en su parte básica y se continúa haciendo modificaciones para poder ampliar el espectro de ensayos (expansión térmica y *creep* en compresión, determinación de las curvas tensión/deformación) tanto en aire como en otras atmósferas. Las cargas se aplican a través de barras de mullita-alúmina (provisas por MRE S.A. con composición diseñada en el Cetmic) en un sistema de diseño propio que usa los adaptadores Instron refrigerados por agua (**Figura 2**). Se diseñó y construyó un extensómetro axial (15 mm, LVDT) para alta temperatura basado en un sistema de tijeras (**Figura 3**) y se está trabajan-



Figura Nº 2: Horno corto de dos zonas para ensayar materiales refractarios en compresión hasta 1600 °C.

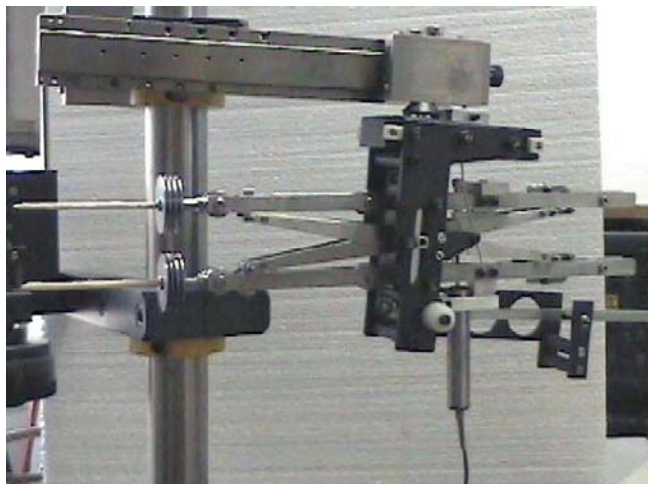


Figura Nº 3: Extensómetro axial de tijeras para medición directa de deformaciones axiales de materiales refractarios a alta temperatura (hasta 1600 °C).

do en la mejora del sistema para el control de la atmósfera.

- **Equipo para la medición de dureza por indentación** (Tukon 300, Wilson Instruments): emplea puntas de diamante Vickers y Knoop con posibilidad de aplicar cargas de indentación entre 1 y 10.000 g. Es apropiado para medir la dureza, el factor crítico de intensidad de tensiones y la relación dureza/módulo de Young en materiales de baja porosidad como porcelanas, cerámicos y vidrios.

- **Sistema para ensayos de choque térmico.** Se implementó una metodología para estudiar el comportamiento de discos de materiales cerámicos avanzados en condiciones de choque térmico con enfriamiento rápido por aire a presión y evaluación mecánica en flexión biaxial. Se diseñó y construyó el equipo y se creó un software para el control del ensayo y para la adquisición de los datos de temperatura.

- **Sistema para ensayos de adhesión en caliente.** Se implementó un ensayo para la evaluación cuantitativa de la adhesión de refractarios monolíticos proyectados a presión en caliente sobre ladrillos refractarios. El ensayo se basa en la medición de fuerzas en torsión a altas temperaturas. Para la proyección sobre pared caliente, se diseñó y construyó un sistema de proyección a presión con alimentación húmeda y tolva presurizada (**Figura 4**).



Figura Nº 4: Ensayo de adhesión en caliente (panel y lanza).

Publicaciones recientes:

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Evaluation of the heat transfer coefficient in thermal shock of alumina disks". *Materials Science and Engineering A* 276, 76-82 (2000).

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Ceramic surface finish: its influence on the heat transfer in thermal shock tests". *Materials Letters* 42, 240-45 (2000).

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Surface finish and mechanical strength of dense alumina". *Materials Research Bulletin* 35, 1077-85 (2000).

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Alumina disks with different surface finishing: thermal shock behaviour". *J. European Ceramic Society* 20, 889-90 (2000).

Urretavizcaya, G.; Porto López, J.M.; Cavalieri, A.L.: "Pressureless sintering of alumina gel matrix composites". *Materials Letters* 43, 281-285 (2000).

Camerucci, M.A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri A.L.: "Evaluación térmica, mecánica y eléctrica de materiales compuestos cordierita-mullita". *Materials Research*, 3 (4) 124-30 (2000).

Tomba, A.G.; Cavalieri A.L.: "Numerical simulation of thermal shock of alumina disks with different surface finish". *J. European Ceramic Society* 21, 1205-1212 (2001).

Camerucci, M.A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri A.L.: "Mechanical behaviour of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques". *J. European Ceramic Society* 21 (9), 1195-1204 (2001).

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Análisis por elementos finitos de alú-

mina sometida a esfuerzos mecánicos y térmicos". *Materials Research*, 4 (1), 7-12 (2001).

Camerucci, M.A.; Urretavizcaya, G.; Castro, M.S.; Cavalieri A.L.: "Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials". *J. European Ceramic Society*, 21 (16) 2917-2923 (2001).

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L.: "Fracture analysis of alumina subjected to mechanical and thermal shock biaxial stresses". *J. American Ceramic Society*, 85 (4), 921-26 (2002).

Tomba, A.G.; Camerucci, M.A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri A.L.: "Behavior of cordierite under mechanical and thermal biaxial stresses". *British Ceramic Transactions*. 101 (3), 94-99 (6) (2002).

Gasillón, G.; Tomba M., A.G.; Cavalieri, A.L.; de Córdoba, M.; Topolevsky, R.: "Hot adhesion of gunning refractory mixtures". *Refractories Applications and News*, 7 (4) 20-23 (2002).

Camerucci, M.A.; Urretavizcaya, G.; Cavalieri A.L.: "Sintering behavior of cordierite based materials". *Ceramics International*, 29 (2) 159-168 (2003).

Gasillón, G.; Tomba M., A.G.; Cavalieri, A.L.; de Córdoba, M.; Topolevsky, R.: "Mechanical evaluation at high temperatures of hot gunning refractory mixtures". *J. Materials Research*, 18 (2) (2003).

Tomba, A., Camerucci, M.A., Cavalieri, A.L.: "Mechanical testing and research lab.-Ceramics Div.-Intema UNMdP/Conicet-Argentina". *Refractories Applications and News*, 9 (4) 11-13 (2004).

Azin, N. J.; Camerucci, M.A.; Cavalieri A.L.: "Crystallization of non-stoichiometric cordierite glasses". *Ceramics International* 31 (1) 189-195 (2005).

Gómez Sánchez, A.; Cavalieri, A.L.; Tomba Martínez, A.G.: "Study of Gunning Refractory Mixtures by MOR Tests". *Industrial Ceramics* (aceptado 2004).


Garrido, L. B.; Aglietti, E. F.; Martorello, L.; Camerucci, M.A.; Cavalieri, A.L.: "Hardness and fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting". *Materials Science Engineering A* (en revisión, 2004).

Camerucci, M. A.; Tomba M., A. G.; Cavalieri, A. L.; de Córdoba, M.; Topolevsky, R.: "Post-mortem analysis of silica bricks". *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan* (en revisión, 2004).

Camerucci, M.A., Tomba, A.G., Cavalieri, A.L.: "Indentation crack profiles of cordierite materials under mechanical and thermal biaxial stresses". *Journal of the European Ceramic Society* (en revisión, 2004).

Tomba M., A. G.; Camerucci, M. A.; Cavalieri, A. L.: "Behavior of cordierite under mechanical and thermal biaxial stresses II: numerical simulation". *British Ceramic Transactions* (en revisión, 2004).


Tomba, A. G.; Reboredo, M. M.; Cavalieri, A. L.: "Mechanical behaviour of ceramics rings". *Journal of Materials Science* (en revisión, 2004).




Confiabilidad y Precisión

Fabricación de
Controladores Digitales de Temperatura
Temporizadores - Contadores
Taquímetros - Cuentametros
Voltímetros y Amperímetros Digitales

Charcas 2172 CP(5012 ERA) Córdoba
República Argentina Tel./FAX: (0351) 4119080 / 4119182
e-mail: instrelec@instrelec.com.ar web site: www.instrelec.com.ar

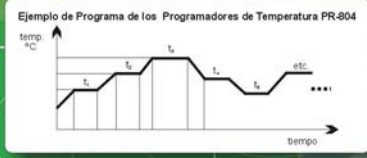


PR-804

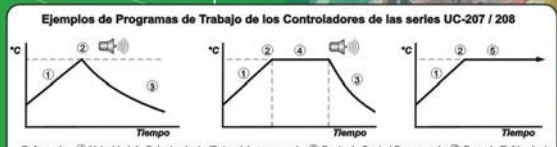


UC-208


Ejemplo de Programa de los Programadores de Temperatura PR-804



Ejemplos de Programas de Trabajo de los Controladores de las series UC-207 / 208



Referencias: ① Velocidad de Calentamiento (Potencia) programada; ② Punto de Control Programado; ③ Fase de Enfriamiento; ④ Tiempo de mantenimiento Programado; ⑤ Tiempo de Mantenimiento Infraluz.



Acerca de los Nanomateriales

D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca

CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos) CITEFA-CONICET

Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires

dlamas@citefa.gov.ar , walsoe@citefa.gov.ar

RESUMEN

Se presentan los nanomateriales en general, definiéndolos por sus dimensiones (según criterios actuales) y haciendo una referencia histórica sobre algunos de ellos. Sigue una breve descripción de las técnicas de síntesis (particularmente, referidas a los nanocerámicos) y de las técnicas de caracterización más utilizadas: difracción de rayos X (técnicas de Scherrer para medir tamaño de cristalita, método de Rietveld para refinamiento de las medidas de parámetros de red), difracción de luz sincrotrón (EXAFS y XAS), área específica (BET), microscopía electrónica de transmisión (MET), etc.

Se presenta una lista de las aplicaciones de estos sorprendentes materiales (fundamentalmente, de aquellas ligadas a los nanomateriales investigados en el CINSO-CITEFA-CONICET): nanoelectrolitos sólidos y nanomateriales para electrodos para ser empleados en celdas de combustible de óxido sólido operables a temperatura media empleando mezclas de metano-aire o hidrógeno como combustibles; óxidos metálicos nanoestructurados para sensores de gases cuya sensibilidad aumenta en un 30-37% o nanosemiconductores para dispositivos opto-electrónicos.

Palabras llave: **nanomateriales, nanocerámicas, semiconductores nanoestructurados, síntesis y caracterización de nanomateriales**

About the Nanomaterials

ABSTRACT

Nanomaterials are introduced, defining them by their dimensions (according to actual criteria) and giving a hystorical reference on some of them. It follows a brief description of the synthesis techniques (particularly refered to nanoceramics) and of the most used characterization techniques, like: X-ray diffraction (Scherrer technique to measure the crystallite size or Rietveld method to get refined lattice parameters), synchrotron radiation diffraction (EXAFS and XAS), specific area (BET) and transmission electron microscopy (TEM).

A list of different applications of these amazing materials is presented, involving particularly, those applications of materials investigated at CINSO-CITEFA-CONICET: solid nanoelectrolytes and electrode nanomaterials to be used in SOFC type fuel cells operated at medium temperatures with methane-air mixtures or H₂ as fuels, nanostructured metallic oxides for gas sensors with enhanced sensitivity (30-37%) or nanosemiconductors for optoelectronic devices.

Key words: *nanomaterials, nanoceramics, nanostructured semiconductors, nanomaterials synthesis and characterization.*

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, se emplean a menudo en la Ciencia de los Materiales términos tales como compuestos nanocristalinos, nanomateriales, nanoestructuras, nanocompuestos, nanotecnología, nanociencia, nanotubos, nanopartículas, nanovarillas, nanorresorte..... y sería infinita la cantidad de palabras con el prefijo nano asociado con el nanometro (10⁻⁹m). Si bien la nanotecnología se refiere a la fabricación de dispositivos miniaturizados (capaces, por ejemplo, de circular por el cuerpo humano para reparar tejidos dañados) [1], los materiales nanoestructurados pueden ser definidos como aquellos cuyas partículas discretas tienen un diámetro por debajo de los 100nm [2]. En realidad, no debe ser solamente el tamaño de las cristalitas lo que los caracterice sino también la forma de éstas y las propiedades espectaculares dependientes del tamaño y de la forma de las partículas que los componen. Hoy, las referencias a la nanotecnología y a los nanomateriales están en expansión, sin embargo, el término nanotecnología ya se había acuñado en los años sesenta. Se puede demostrar también que los nanomateriales eran ya conocidos 2000 años atrás y mencionaremos para ello, un ejemplo quizás muy trillado, el del vidrio de la copa de Licurgo (Roma, siglo IV A.C.). Esta copa, expuesta en el British Museum [1, 3] cambia de

color de acuerdo con la incidencia de la luz sobre la misma. Si se la observa con luz reflejada aparece verde y, cuando se la ilumina desde el interior, la luz transmitida a través del vidrio hace que se la vea roja. El análisis del vidrio permitió revelar que contenía partículas muy pequeñas, de ~70nm, de plata y oro, en una proporción molar de 14:1 y, es justamente el tamaño de esas partículas, lo que confiere al vidrio los colores diferentes. Además de este ejemplo de nanocompuesto obtenido casualmente, podemos citar otros con bases intencionales: la fabricación de partículas de negro de humo y la obtención de dióxido de silicio "fumé", en los años cuarenta. Esta época marca quizás la iniciación real de la era nanotecnológica.

2. ALGUNOS MÉTODOS DE SÍNTESIS

La síntesis de los nanomateriales, se efectúa mediante numerosas rutas [4-6] dependiendo del material a sintetizar, de las cuales mencionaremos sólo algunas agrupándolas por el tipo de proceso que las genera.

- La síntesis a partir de una **fase gaseosa** incluye las técnicas de plasma, ablación-láser, pirólisis por llama y electroexplosión. De todas estas técnicas la más empleada, comercialmente, es la de plasma mediante RF (radiofrecuencia) y CC (corriente continua).

Se puede obtener una amplia gama de nanomateriales y como las temperaturas que se alcanzan durante los procesos son muy altas, no sólo se sintetizan materiales cerámicos sino también refractarios. Si bien la ablación-láser permite obtener, prácticamente, cualquier nanomaterial, como se trata de una técnica mezcla de erosión física y de evaporación, resulta muy lenta y se la reserva para trabajos de investigación. En el CINSO se desarrolló la técnica de gelificación-combustión (la que se puede clasificar dentro de este tipo de proceso) para la obtención de óxidos metálicos cerámicos nanocristalinos [7, 8] y semiconductores- óxidos metálicos- nanocristalinos [9, 10]. Este método se basa en la gelificación y posterior combustión de una solución de nitratos de los metales de interés y un combustible orgánico (glicina, urea, lisina, ácido cítrico, etc.) [11,12]. El proceso de combustión se debe a la reacción redox exotérmica entre los iones (oxidantes) y el combustible (reductor). La liberación violenta de gases desintegra el gel precursor, obteniéndose nanopartículas cuyo tamaño depende, principalmente, de la velocidad de la reacción. Existen también métodos de complejamiento por polimerización como el de "liquid-mix" el cual resulta muy similar al de gelificación-combustión con ácido cítrico, en el cual se forman citratos amorfos, pero con la diferencia de agregar etilenglicol a la mezcla de nitratos y citratos. Esto causa un proceso de polimerización que permite la obtención de un gel homogéneo. Debido a la red polimérica resultante se evita la precipitación de segregación o evaporación de alguno de los cationes de interés.

- Las técnicas de abrasión y de molido en molino (**procesos mecánicos**) son las más antiguas y se basan en la molienda de polvos gruesos hasta obtener partículas muy finas en molinos de bolas de tipo planetario o rotatorio. Estos métodos permiten moler partículas metálicas o materiales inorgánicos pero, es obvio, que no resulta empleable para materiales orgánicos.
- Los procesos de **química húmeda** incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, los de sol-gel y otros procesos de precipitación. Consisten en mezclar soluciones de los distintos iones en proporciones adecuadas y en controlar parámetros tales como solubilidad y temperatura, para precipitar compuestos insolubles. Estos son filtrados y secados hasta producir un polvo (al cual si no resulta suficientemente fino se lo puede moler posteriormente). Particularmente, la técnica de sol-gel es muy investigada porque permite obtener polvos muy finos con un grado de aglomeración muy bajo aunque, en general, se debe partir de materias primas costosas y su implementación es difícil en comparación con otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. Finalmente, se seca el gel obtenido y se lo calcina.
- En cuanto a los **métodos de síntesis in-situ**: incluyen la litografía, la deposición física o química a partir de vapor y el recubrimiento por "spray". Las partículas se obtienen por raspado de los depósitos. Como estos métodos no son muy eficientes debido a la inhomogeneidad del tamaño de las partículas, no son frecuentemente empleados en la producción de nanocompuestos.

Nos hemos referido sólo a muy pocos métodos de obtención de polvos nanocristalinos pero, existen numerosas técnicas, considerablemente diferentes, para la obtención de nanomateriales con formas determinadas: nanoesferas, nanovarillas, nanocintos, nanotubos, etc., según sean sus aplicaciones específicas.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los compuestos nanocristalinos para determinar el tamaño de "cristalita" se efectúa por difracción de rayos X (XRD). Una vez obtenido un difractograma, la determinación más sencilla de este tamaño es por aplicación de la ecuación de Scherrer, a partir del ancho del pico tomado a la mitad de su altura [13]. Cuando el tamaño de cristalita es del orden de los nanómetros, los picos presentan un ensanchamiento muy apreciable el cual, a veces, dificulta la identificación de las fases presentes y/o el análisis cristalográfico. En muchos casos, es útil estudiar el difractogra-

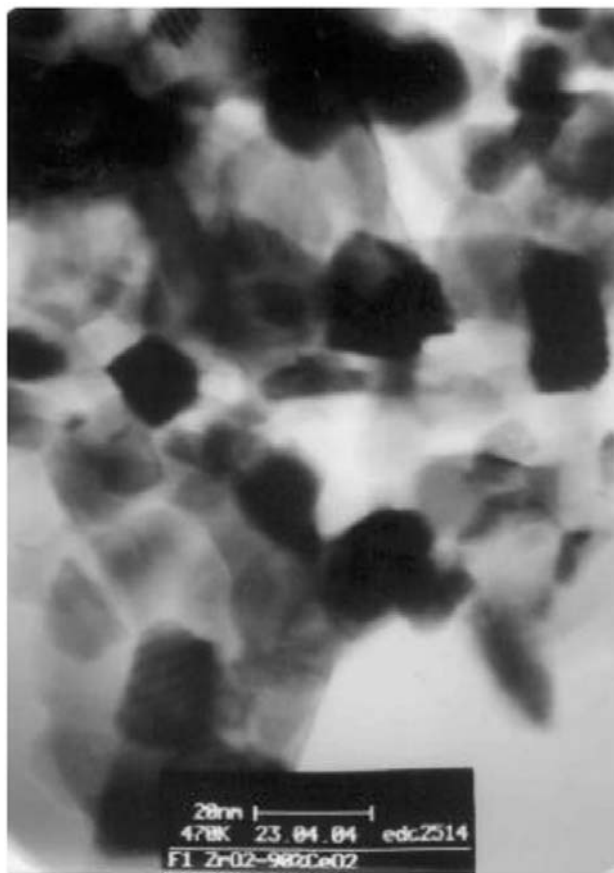


Grafico 1: Micrografía TEM de un polvo nanocristalino de $Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$. La barra corresponde a 20 nm.

ma mediante el método de refinamiento de Rietveld [14]. Este método permite obtener valores muy precisos de los parámetros de red y posiciones atómicas, a partir de un modelo estructural conocido. En el caso de los materiales nanocristalinos se recurre, más exitosamente que con la difracción convencional de rayos X, a las técnicas de difracción empleando luz sincrotrón. El personal del CINSO estudia, muy a menudo, los nanocerámicos sintetizados con las técnicas de XAS y de EXAFS en el sincrotrón de Campinas, S. P. Brasil en trabajos de colaboración con investigadores del Departamento de Física de la Universidad de San Pablo (Programas CAPES y CONICET-CNPQ).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y, más aún la de alta resolución (HRTEM), permite no sólo determinar el tamaño medio de cristalita sino también la distribución de cristalitas (si éstas pueden ser separadas de los aglomerados). Por ejemplo, la Figura 1 muestra una micrografía de un polvo de $Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ sintetizado por gelificación-combustión empleando glicina como combustible, donde se observan claramente las cristalitas nanométricas que componen el material.

También resulta fundamental la determinación del área específica BET, que permite determinar un "tamaño medio de partícula" (d), suponiendo que la muestra está formada por partículas esféricas, mediante la ecuación: $d = 6/\rho A$, donde ρ es la densidad del material y A es el área específica. Este tamaño de partícula normalmente es mayor al tamaño de cristalita y da información sobre el grado de aglomeración del material.

4. APLICACIONES

Las aplicaciones de los nanomateriales son muy numerosas y su uso está en constante expansión. Nos referiremos aquí sólo a algunas de ellas:

- Retención de fases metaestables: por ejemplo, el diagrama de

equilibrio de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 muestra concentraciones bajas de Y_2O_3 (2-3 %molar) y en un rango de temperaturas intermedias, una fase tetragonal, buena conductora iónica. Si se intenta retener esta fase a temperatura ambiente se transforma en la fase monoclinica de baja conducción iónica. Sin embargo, es posible retener la fase tetragonal en polvos nanocristalinos y en cerámicos densos de tamaño de grano submicrométrico [15]. Algo similar ocurre en los sistemas ZrO_2 - CeO_2 y ZrO_2 - CaO [15-17]. Se ha encontrado también que, en diversos sistemas basados en ZrO_2 , la fase tetragonal presenta tres formas metaestables, denominadas t, t' y t'' [11,12,15, 18-21].

- En los sensores de gases (por ej. CO , H_2 y gases volátiles orgánicos) en los que se emplean semiconductores de óxido metálico dopados, se aprecia un aumento notable de la sensibilidad cuando se emplean materiales nanocristalinos en su construcción. Se acepta un mecanismo de adsorción para este aumento de sensibilidad [22-24].
- Las perovskitas basadas en $LaMnO_3$, que presentan "magnetoresistencia colosal" (cerca de la temperatura de Curie) en monocristales y en películas delgadas tienen una alta magnetoresistencia a bajo campo en un amplio rango de temperaturas en el caso de materiales policristalinos nanoestructurados [25].
- Cuando se estudian semiconductores de óxido metálico nanoestructurados (por ej. ZnO) aparecen cambios importantes en sus propiedades ópticas [26].
- Las propiedades mecánicas de cerámicos nanoestructurados también varían notablemente debido al tamaño de cristalitas llegando a presentar el fenómeno de superplasticidad [27].
- En el área de energía se emplean: Ni e hidruros metálicos para baterías, ceria en "diesel" para catalizadores ambientales, TiO_2 nanocristalino para celdas solares sensibilizadas a los colores, obtención de materiales nuevos o mejorados para celdas de combustible sólidas: electrolitos y materiales de electrodos [28,29], Cu nanocristalino para fluidos de control de temperatura, etc.,
- Existen aplicaciones médicas muy interesantes ya que las drogas nanocristalinas son de absorción más fácil (ya se han comenzado a emplear drogas de este tipo para el tratamiento de algunas formas de cáncer), la insulina y otros medicamentos en nanoesferas pueden ser inhalados en lugar de inyectados, existen promotores del crecimiento de los huesos y revestimientos para implantes (hidroxiapatita) los cuales, al ser nanocristalinos, mejoran sus propiedades de integración y adhesión [30,31].
- El cuidado del ambiente también se beneficia con estos materiales: nanofibras de alúmina se usan para el tratamiento de agua, se fabrican vidrios autolimpiantes con revestimientos de TiO_2 nanoestructurado y recubrimientos anti-reflectantes, se efectúan tratamientos foto-catalizados de agua con TiO_2 nanocristalino [32].
- También debe destacarse el uso en objetos de consumo para mejorar la calidad de vida: revestimientos anti-halo y anti-empañado de TiO_2 para vidrios y espejos, nanoarcillas para pelotas y raquetas de tenis, fabricación de textiles repelentes al agua y a la decoloración, protección de alimentos en envases revestidos con silicatos, blanqueado de telas [33].
- En aplicaciones para ingeniería se pueden citar: sílica nanoporosa en base a aerogeles para aisladores de alta eficiencia, liberación controlada de herbicidas y pesticidas, fabricación de tamices moleculares, válvulas de encendido obtenidas con metales y polvos cerámicos nanoestructurados, revestimientos para herramientas de corte y de erosión, obtención de pigmentos finos, lubricantes y aditivos hidráulicos ($CuMoS_2$), tintas conductoras con metales en polvo [33].
- El uso de nanomateriales en electrónica registra aplicaciones tales como: nanopartículas magnéticas para almacenadores de datos de alta densidad, circuitos electrónicos (por ej. para memorias), dispositivos optoelectrónicos: conectores y revestimientos conductores que emplean cerámicos dopados con tierras raras, materiales de contacto y recubrimientos para fibras ópticas de base Si y tecnologías de "displays" de dispositivos de efecto de campo que usan óxidos conductores [34].

- En el CINSO se han estudiado las propiedades eléctricas de los cerámicos CeO_2 -10 mol% Y_2O_3 y CeO_2 -10 mol% Sm_2O_3 nanoestructurados en función del tamaño de grano empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y se demostró un aumento de conductividad iónica total de uno o más órdenes de magnitud [35] lo que fue atribuido a la preponderancia de la conductividad por borde de grano en los nanomateriales, relacionada con una difusión más rápida por borde de grano cuando el tamaño de grano decrece.

5. CONCLUSIONES

Los nanomateriales están llamados a ocupar un lugar preponderante en la Ciencia de los Materiales por sus sorprendentes propiedades fisicoquímicas. Las investigaciones sobre estos materiales han crecido exponencialmente en los últimos seis años y se espera que este crecimiento se mantenga al menos por una década más. Sus aplicaciones, por otra parte, cubren hoy numerosas y diferentes áreas y, a medida que se conozcan más profundamente, de sus propiedades surgirán, sin dudas, multitud de usos espectaculares. El desafío de los investigadores es conocer lo más acabadamente posible su síntesis, caracterización y propiedades, en tanto que el de los tecnólogos es adaptar los métodos de síntesis del laboratorio a escalas industriales abaratando simultáneamente estos procesos y acelerando su empleo en aplicaciones novedosas que beneficien a la sociedad.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANPCyT por el Subsidio PICT 8688 para el proyecto "Materiales para Sensores de gases: Síntesis, Caracterización y Aplicaciones", a la Fundación YPF por el subsidio correspondiente al Premio Repsol YPF 2003 otorgado al Proyecto Innovativo "Generación de energía eléctrica a partir de gas natural, empleando celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia", a la UNESCO por el subsidio otorgado por el Premio "Integración del Mercosur-2005" por el Proyecto: "Celdas de combustible de óxido sólido, operables con mezclas de metano y aire" y al CONICET por el Subsidio PIP 02637/03 para el proyecto "Materiales Funcionales para Sensores de Gases y Detectores de Infrarrojos: Síntesis, Caracterización y Aplicaciones".



Copa de Licurgo. Siglo IV A.C. British Museum

Referencias

- [1] L. M. Liz-Marzan, *Materials Today* 7 (2) (2004) 26-43.
- [2] *Third European Report on Science & Technology Indicators, EUR 20025*. European Comisión, Bruselas (2003).
- [3] C. C. Berry y A.S. Curtis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 13 (2003) R-198.
- [4] C. Monty, *Nanostruct. Mater.* 1 (1993) 450-475.
- [5] "Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials", Ed. W. Lojowski y J. Blizard, Scitec Publications Ltd., Zürich, Suiza (2003).
- [6] "Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications", Ed. A.

- S. Edelstein, R. C. Cammarata, Institute of physics Publishing, Bristol y Philadelphia, USA (1997).
- [7] D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsøe de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1217-1221.
- [8] R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsøe de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 133-138.
- [9] L. B. Fraigi, D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 311-318.
- [10] L. B. Fraigi, D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Mater. Lett.* **47** (2001) 262-266.
- [11] D. G. Lamas, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1999).
- [12] G. E. Lascalea, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica (2004).
- [13] "X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials", H. Klug y L. Alexander, John Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- [14] "The Rietveld Method", Ed. R. A. Young, International Union of Crystallography, Oxford University Press, Nueva York, 1993.
- [15] R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea y N. E. Walsøe de Reca, *Defect and Diffusion Forum* **177-78** (1999) 1-26.
- [16] G. E. Lascalea, D. G. Lamas, E. Djurado y N. E. Walsøe de Reca, *Proceedings of the "22nd RISØ International Symposium on Materials Science"* (2001) 313-318.
- [17] D. G. Lamas, R. E. Juárez, A. Caneiro y N. E. Walsøe de Reca, *Nanostruct. Mater.* **10** (1998) 1199-1207.
- [18] D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *J. Mat. Science*, **35** (2000) 5563-5567.
- [19] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado y N. E. Walsøe de Reca, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 904-910.
- [20] M. Yashima, M. Kakahana y M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1131-1149.
- [21] I. Fábregas, Tesis de Doctorado en Cs. Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, en desarrollo.
- [22] M. Cabezas, D. G. Lamas, R. Baby y N. E. Walsøe de Reca, Actas del Congreso "International Conference Monitoring Systems and Novel Technologies for Detection/Removal of Pollutants in/from Ecosystems" (2004).
- [23] M. Bianchetti y N. E. Walsøe de Reca, Actas del Congreso "International Conference Monitoring Systems and Novel Technologies for Detection/Removal of Pollutants in/from Ecosystems" (2004).
- [24] W. Göpel y K. D. Schierbaum, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995) 1-12.
- [25] D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sánchez, D. García y B. Alascio, *J. Magn. Magn. Mater.* **241** (2002) 207-213.
- [26] C. Bojorge, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [27] V. Fierro, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [28] D. G. Lamas y N. E. Walsøe de Reca, *Industria y Química* **347** (2004) 6-11.
- [29] M. Bellino, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín y Comisión Nacional de Energía Atómica, en desarrollo.
- [30] D. B. Warheit, *Materials Today* **7** (2) (2004) 32-35.
- [31] D. Cheung, *New Scientist*, **8** (2003) 16-24.
- [32] T. Masciangoli y W. X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5 (2003) A 102- A 106.
- [33] P. Holister y T. E. Harper, *The Nanotechnology Opportunity Report*, CMP Científica, Madrid (2002).
- [34] N. Kobayashi, *Nanotechnology*, Hitachi research Institute report, Toyo Keizai, Shimo-sha, Tokyo (2001).
- [35] "Enhanced ionic conductivity in nanostructured heavily doped ceria ceramics", M.G. Bellino, D.G. Lamas and N.E. Walsøe de Reca, publicación en *Advanced Functional Materials* (2005).

Accionamientos Mecánicos

Equipos para la mecanización, automatización y almacenaje en plantas industriales

Av. República del Líbano 1686 - (1879) Quilmes
Tel./Fax: 4254-4870 - accionmec@argentina.com



ERNESTO J. SCHRAIBER SRL

MOTORES - BOMBAS
COMPRESORES - GRUPOS ELECTRÓGENOS

Piedras 638 / 40 - (1070) Bs. As.
Tel.: 4361-1357/7430 /7423 schraiber@ciudad.com.ar

TOMAS LIA & ASOCIADOS TECERAM SRL

Ingeniería y Equipamiento
para Fábricas de Ladrillos

Telefax: 4433-3729
Móvil: 15-4421-6800
e-mail: tomaslia@ciudad.com.ar
e-mail: tomaslia@argentina.com

WILL L. SMITH S.A.C.I.

90 Años sirviendo a la industria

- ▷ Instrumentación y control para servicio eléctrico.
- ▷ Servicio de termografía.
- ▷ Quemadores Hauck para combustible líquido, gas o duales.
- ▷ Trampas de vapor.
- ▷ Bombas rotativas a engranajes.
- ▷ Válvulas reguladoras / reductoras de presión.
- ▷ Productos químicos industriales, solventes dieléctricos, desengrasantes, etc.

Salta 2007 - (1137) Bs. As., Argentina
Tel./Fax: (54 11) 4304-5169 / 3577
msmith@willsmith.com.ar - Web site: www.willsmith.com.ar



La Planta Piloto del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT)

CIDEMAT - Av. Gral. Paz y Constituyentes, 1650 San Martín, Telefax: 4754-4070
Director Lic. Roberto Hevia - roberto@inti.gov.ar



El CIDEMAT, centro del INSTITUTO DE TECNOLOGÍA MINERA – INTEMIN – cuenta con una Planta Piloto para la preparación de materiales cerámicos, vítreos y refractarios en una escala no siempre posible de realizar en una planta industrial. En base a una serie de inversiones en equipos que fue realizando el SEGEMAR – SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO, organismo del cual depende el INTEMIN – durante los últimos años, y a importantes aportes de empresas de los sectores mencionados, el CIDEMAT dispone de una capacidad operativa que le permite ofrecer a la industria la posibilidad de llevar a cabo desarrollos y estudios de todo tipo.

Los materiales cerámicos, tanto los avanzados como los tradicionales, juegan un papel creciente en la economía, pues su fabricación pone las bases para muchas industrias que los utilizan, como la construcción, los vehículos de transporte de todo tipo, la eléctrica, la electrónica, la óptica, el aprovechamiento de la energía, la industria de alimentos y bebidas, la metalúrgica, y muchas otras actividades productivas. Sólo con tecnologías avanzadas podrá nuestra industria ocupar importantes lugares en el mercado interno e internacional. La Planta Piloto del CIDEMAT es una herramienta al servicio de todas las empresas que lo requieran.

Una rápida reseña permite apreciar la capacidad y versatilidad del equipamiento instalado:

- Rak de molienda, con ollas de 1 a 10 kg de material a moler.
- Molino de bolas de porcelana, capacidad hasta 70 kg de material.
- Zaranda vía seca o húmeda, con juego de mallas.
- Desleidor, capacidad 30 L y hélice de 800 rpm.
- Agitador lento, volumen 30 L, agitador de 10 rpm.
- Filtro prensa, con 10 cámaras, volumen total de filtrado 0,014 m³, superficie 1,15 m².
- Cuba de presión hasta 100 psi (6900 kPa), volumen 30 litros.
- Campana de vacío, con hélice para homogeneización de suspensiones.
- Doble Z capacidad 5 kg.
- Extrusora de dos ejes, con y sin vacío, diversas matrices.
- Extrusora hidráulica hasta 150 psi (10350 kPa).
- Prensa hidráulica de 90 t para pastas granuladas secas o húmedas.
- Granuladora para materiales secos o pastas.
- Peletizadora con rotor y cribas.
- Bombas de vacío y de diafragma.
- Cortadora de disco diamantado para cerámicas, vidrios y refractarios.

- Sala de hornos eléctricos para distintas temperaturas hasta 1.400°C.

A este equipamiento específico se suma el existente en los demás centros del INTEMIN, así como los equipos e instrumental de laboratorio con que cuenta el Instituto.



CETMIC - Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica

CIC - Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. As.
CONICET - Consejo Nacional de Inv. Científicas y Técnicas. **UNLP** - Universidad Nacional de La Plata

Camino Centenario y 506. CC 49 (B1897ZCA) M.B.Gonnet - Bs. As., Argentina. Tel: 0221-4840247/4840167 Tel/Fax: 0221-4710075
info@cetmic.unlp.edu.ar - www.gba.gov.ar/cic/cic_cetmic0.htm

Estudio y desarrollo de técnicas y procesos para el uso de materias primas minerales en general y para cerámica en particular. Ensayos de control sobre materiales refractarios y cerámicos. Diseño de materiales refractarios y cerámicos para usos específicos. Infraestructura, instrumental (propio y por convenio con otros Institutos)

- Trabajos de investigación científica • Estudios tecnológicos
- Ensayos de materiales • Contrastes de instrumentos
- Asesoramientos industriales o Peritajes • Cursos de Grado y Postgrado

Ensayos bajo condiciones normalizadas (IRAM, ASTM, DIN, ISO, etc.) o con modificaciones.

Áreas de Investigación, Desarrollo y Tecnología :

FISICOQUÍMICA DE MINERALES

Estudio de los minerales, sus propiedades, su uso potencial en la industria. Comportamiento de los mismos al tratamiento ácido, térmico, molienda, intercalación de iones, reología de las suspensiones, cargas superficiales, etc. Utilización en procesos industriales, obtención de productos derivados con propiedades previamente diseñadas.

1. Activación de arcillas por métodos fisicoquímicos, utilizando sustancias inorgánicas y orgánicas. Ensayos de adsorción de inorgánicos y orgánicos.
2. Carga eléctrica de los compuestos cristalinos del suelo. Adsorción de contaminantes.
3. Movimiento de agua por esparcimiento de surfactantes en distintos coloides arcillosos.
4. Recuperación de elementos metálicos puros o combinados a

partir de minerales y de efluentes líquidos industriales.

5. Evaluación de Impacto Ambiental.

GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA

Estudio de depósitos minerales no metalíferos y rocas de aplicación (en especial arcillas y rocas zeolitizadas) desde los puntos de vista geológico, estratigráfico, sedimentológico, mineralógico y tecnológico con vistas a su aplicación industrial.

Estudios geológicos, estratigráficos y sedimentológicos.

Estudios mineralógicos por difracción de rayos X, ATD-TG, microscopía óptica, electrónica de barrido y EDAX.

Estudios de génesis de minerales, procesos postdeposicionales (meteorización, diagénesis, etc.)

Estudio de la aplicación de zeolitas y arcillas en saneamiento ambiental.

MATERIALES CERÁMICOS

Comprende el estudio y desarrollo de operaciones y procesos de

obtención de materiales cerámicos y refractarios. Evaluación de sus propiedades finales. Diseño de estos materiales en cuanto a presentar propiedades térmicas y fisicoquímicas que los hagan adecuados para determinado uso o función.

Comportamiento reológico de suspensiones concentradas de arcillas, óxidos, etc.

Cerámicos para alta temperatura, resistentes a la corrosión y al choque térmico.

Procesamiento cerámico. Conformación de cerámicos por colada, colada a presión, prensado, etc.

Sinterizado de materiales cerámicos y refractarios.

Desarrollo y evaluación de materiales refractarios conformados y monolíticos, con distintos diseños de curvas granulométricas.

Preparación y síntesis de polvos cerámicos. Obtención de partículas submicrónicas.

Desarrollo de hormigones refractarios de liga hidráulica y química.

Desarrollo y caracterización de materiales compuestos adsorbentes.

La Ciencia y Tecnología Cerámica al servicio de la Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural.

SERVICIOS TECNOLÓGICOS

Servicios externos -ensayos y asesoramientos- a empresas y organismos oficiales. Trabajos bajo condiciones normalizadas (IRAM, DIN, ASTM; etc.), estudios especiales y desarrollos tecnológicos sobre:

Materias primas arcillosas y materias primas cerámicas:

Análisis químico - Análisis mineralógico (DRX, Microscopía, etc.).

Análisis térmico - Análisis técnico de aplicabilidad.

Análisis textural y microestructural.

Materiales cerámicos y refractarios:

Comportamiento térmico:

Dilatométrico, ATD-TG.

Bajo carga - Creep.

Estabilidad volumétrica hasta 1600 ° C.

Conductividad Térmica de 20 a 1000 ° C.

Refractariedad hasta 1800 ° C.

Comportamiento mecánico:

Resistencia a la compresión - Resistencia a la flexión.

Resistencia a la flexión en caliente hasta 1400 ° C

Operaciones y procesos sobre materiales sólidos:

Molienda y tamizado - Secado (Spray, rotativo).

Concentración y beneficio de minerales - Peletizado - Cocción.

Ataque químico (criolita, ácido sulfúrico, vidrio, escoria, etc.).

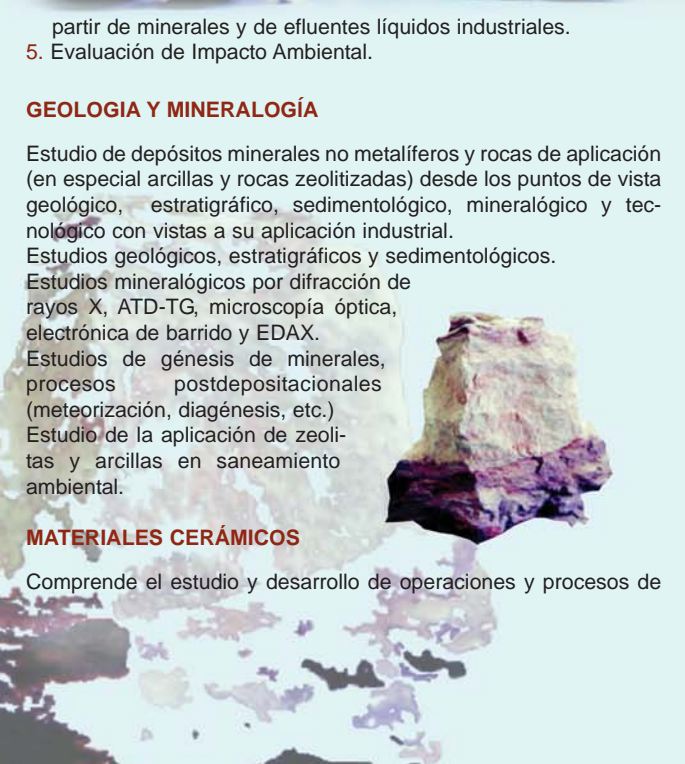
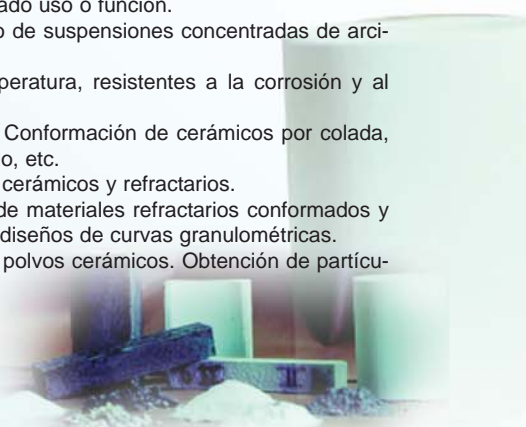
Actividades de "extensión industrial", asesoramiento del personal de investigación de los diferentes Grupos concluyendo en "informes técnicos" de carácter público o circulación reservada.

Aplicación de la Norma ISO 25.

Grupo internacional de autoevaluación mediante

ensayos interlaboratorio

en Análisis Térmico.



Materias primas no convencionales en cerámica

Lic. Roberto P. Hevia*

Instituto Nacional de Tecnología Minera

Casilla de Correos 327 (1650) San Martín. Pcia. de Buenos Aires - Argentina, 011-4754-4070

roberto@inti.gov.ar

RESUMEN

En este trabajo se reúnen los resultados de investigación realizados en el Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) del INTEMIN para la búsqueda de formas de producción sustentables, y de alternativas de reemplazo en lo que a materias primas cerámicas tradicionales se refiere, a fin de ampliar el abanico de posibilidades, dar respuestas adecuadas a las nuevas necesidades científico-tecnológicas y racionalizar el uso del patrimonio mineral que hoy, más que nunca, sabemos que es agotable. Se intenta así optimizar el aprovechamiento de las materias primas no renovables, complementándolas con otras no convencionales y con la reutilización de residuos agrícolas e industriales que hoy no se aprovechan. Las materias primas que se incluyen en este trabajo son:

Minerales no tradicionales: basalto, diatomita, toba, laterita, obsidiana y ceniza volcánica

Residuos agrícolas e industriales: perlita, ceniza de carbón, ceniza de cáscara de arroz, otros de la industria cerámica

La descripción de las características de dichas materias primas y su aprovechamiento industrial es el objetivo de este trabajo, con la intención de brindar apoyo a los profesionales y técnicos del sector.

Palabras clave: **Materias primas no tradicionales. Aprovechamiento de residuos industriales, Gestión ambiental.**

No conventional raw materials in ceramic

SUMMARY

This work contains the results of the research carried out in the "Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) del INTEMIN" (Research and Development Center of Materials (CIDEMAT) for INTEMIN) for the searching of sustainable manufacturing processes, and the replacement alternatives respect to raw materials for traditional ceramics, in order to extend the range of alternatives, meet new scientific-technological needs by tailored responses and rationalize mineral heritage that currently, nevermore, is known to be subject to be used up. The purpose is based on the optimization of non-renewable raw materials use, complementing them with such other non-conventional, and the reuse of agricultural and industrial waste currently not being used.

*Raw materials included in this work are: **non-traditional minerals:** basalt, diatomite, tufa, laterite, obsidian y volcanic ash*

***Agricultural and industrial wastes** Perlite, carbon ash, rice crack ash, such other of ceramic industry.*

The aim of this work is to describe the characteristics of said raw materials and its industrial use, with the intent of supporting such professionals and technicians of the field.

Key Words: Non- Traditional raw materials. Use of industrial waste. Environment management.

1.- INTRODUCCIÓN

A lo largo de los tiempos, el hombre ha usado las materias primas disponibles, como por ejemplo: arcillas de diferente tipo, y de modo menos generalizado, caolines, feldespatos, calizas, talcos, cuarzos, dolomitas, y otros, sin preocuparse seriamente por el agotamiento de las mismas. Sin embargo aún cuando todavía la mayor parte de las explotaciones se realiza sin tener en cuenta esto, en nuestro siglo cada día se toma mayor conciencia de que estos insumos no son renovables y que se debería proceder con nuevos criterios de economía y planificación.

La sobreexplotación de los yacimientos, el peligro de agotamiento de materias primas no renovables, los intensivos procesos de fabricación y la consiguiente acumulación creciente de residuos, son algunos de los aspectos que producen un alto impacto ambiental y

que crean una situación muy difícil que reclama no sólo cambios en las formas de trabajar y producir, sino principalmente una nueva conciencia empresarial y social.

En este contexto, la búsqueda de formas de producción sustentable, constituye un paso adelante para iniciar la resolución de un problema que nos aqueja a todos.

Esto ha impulsado a nuestros científicos y tecnólogos a la búsqueda de alternativas de reemplazo en lo que a materias primas tradicionales se refiere, a fin de ampliar el abanico de posibilidades, dar respuestas adecuadas a las nuevas necesidades científico-tecnológicas y racionalizar el uso del patrimonio mineral que hoy, más que nunca sabemos que es agotable.

El aprovechamiento racional de esta riqueza natural exige tener presente dos aspectos fundamentales:

* **N.del E.** - El Lic. Hevia desarrolló el tema de esta nota en una conferencia en la Escuela Superior de Cerámica de L'Alcora, en el núcleo fabril y de investigación cerámica de Castellón, España, en el mes de febrero próximo pasado.

a) La explotación racional de los yacimientos, precedida de un estudio exhaustivo de cada situación, a fin de evitar el agotamiento prematuro de los mismos causado por metodologías extractivas facilistas, carentes de los más elementales principios de la ingeniería minera.

b) La profundización de los conocimientos físico-químicos de las materias primas usadas en la actualidad, de otras de uso no convencional y también de residuos industriales, que pueden constituir alternativas muy valiosas, pues además estimulan en muchos casos, el desarrollo de industrias regionales.

De esta forma se intenta optimizar el aprovechamiento de las materias primas no renovables, complementándolas con otras no convencionales y con la reutilización de residuos agrícolas e industriales que hoy no se aprovechan.

Nuestro país, que posee una incalculable riqueza mineral escasamente aprovechada hasta nuestros días, cuenta también con una amplia gama de recursos no convencionales tales como: lateritas, basaltos, tobas, perlitas, cenizas y lavas volcánicas, diatomitas, piedra pómez y otros.

La descripción de las características de estas materias primas y su aprovechamiento en la industria cerámica es un objetivo permanente del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDE-MAT), del Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN).

En esta publicación se recogen las experiencias realizadas en este Centro con minerales no tradicionales y con algunos residuos agrícolas e industriales, y de la industria cerámica (descarte de piezas de bizcocho, de esmalte, etc.)

MINERALES NO TRADICIONALES

BASALTO GENERALIDADES

Según Livius, el primer basalto conocido proviene de Etiopía, y su nombre deriva de "Basal", que significa, en la lengua de ese país, piedra con mucho hierro.

El basalto es una roca magmática de carácter básico, con una amplia gama de óxidos en su composición mineralógica, que se encuentra en todo el planeta, caracterizado no sólo por sus diferentes colores, desde beige claro hasta marrón negruzco, sino también por su morfología cristalina, dada por las condiciones de enfriamiento. En efecto se lo encuentra en fases: vítrea y cristalina con texturas porfíricas, vitrofíricas, holacritalinas hasta holhialnas. Estructuralmente las rocas basálticas se encuentran como amplios mantos de lava, ya que por su relativa baja viscosidad pueden fluir en el terreno y ocupar paleocausas.

La composición mineralógica de los basaltos, está representada por minerales típicos como: olivinos, augita, plagioclasas, hornblenda, nefelina, biotita, magnetita y otros. La característica común es el gran contenido de hierro que incide en el color de la roca. También es destacable que los basaltos no tienen cuarzo libre porque es una roca pobre de sílice.

En nuestro país se encuentran importantes depósitos de basalto que están ampliamente distribuidos en el tiempo y en el espacio, siendo más importantes las acumulaciones Mesozoicas y Cenozoicas. Se los encuentra en la región mesopotámica (provincias de Misiones, Corrientes y Entre Ríos) y en las regiones de Puna, Cordillera Principal y Precordillera y la Meseta Patagónica.

CARACTERIZACIÓN

Para el desarrollo de diferentes materiales cerámicos se eligió un basalto de la región mesopotámica (Provincia de Corrientes), cuya caracterización se presenta a continuación.

Química

Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	48,0	14,9	17,7	3,4	7,5	3,2	2,0	1,7	0,8

Tabla Nº 1: Análisis químico de basalto.

Mineralógica

El análisis por difracción de rayos X, se realizó en un equipo Philips, tubo Cu/Ni, filtro KV40, mA20, velocidad de barrido 1º/min.

La microestructura del basalto, está integrada por diferentes especies cristalinas y una fase vítrea importante.

COMPONENTES PRINCIPALES	COMPONENTES SECUNDARIOS
OLIVINA, PLAGIOCLASA, ANORTITA, OLIGOCLASA, BIOTITA	NEFELINA

Tabla Nº 2: Análisis difractométrico.

Tecnológica

Los cuerpos basálticos son de color marrón (que se torna negro por fusión), tienen dureza 8 de la escala Mohs y una densidad 2,7 g/cm³.

Una suspensión al 10% en agua del mineral molido a malla 230, tiene un pH = 9,1.

Para conocer las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez del basalto se realizó un estudio en un microscopio de calentamiento, expuesto en la figura Nº1, donde se observa en forma secuencial, que el estado de ablandamiento, fusión y fluidez están muy próximos, siendo las temperaturas respectivas: 1150°C, 1185°C y 1210°C.

El resultado de este estudio pone en evidencia que el basalto tiene un rango de cocción corto, debido a la baja viscosidad de los líqui-

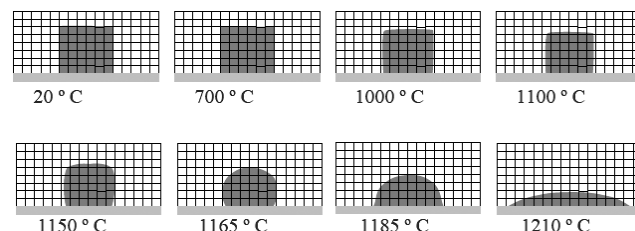


Figura Nº 1: Microscopía de calentamiento.

dos que se forman durante este proceso.

En general las rocas magmáticas de carácter básico, en las cuales existen contenidos elevados de FeO, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃ y bajos contenidos de SiO₂ y Al₂O₃, dan fundidos de viscosidad moderadamente baja a temperaturas que oscilan entre los 1180° y los 1280°C.

DESARROLLOS TECNOLÓGICOS

EL BASALTO COMO COMPONENTE DE UNA MASA CERÁMICA

Se desarrollaron los siguientes productos cerámicos utilizando basalto como componente principal:

- * Baldosas de gres, con y sin esmalte.
- * Gres fino para vajilla "autoesmaltada"
- * Revestimientos externos.

Experiencias de laboratorio:

Debido a que el basalto es una materia prima que carece totalmente de plasticidad, para poder utilizar las diferentes técnicas de conformado, es indispensable agregar a la pasta, materias primas que aporten la plasticidad necesaria, tales como: arcilla, caolín y eventualmente bentonita.

El estudio reológico del sistema agua-mezclas basálticas, reveló que la presencia de basalto en dicho sistema no provoca inconve-

nientes, ya sea que se lo utilice en las barbotinas para colado, como en las pastas para torneado.

Se realizaron varias experiencias de colado de piezas con pastas de hasta 55% de basalto y las coladas no presentaron inconvenientes, no observándose estrías, ni gotas, y el tiempo de formación de pared y el desmolde fueron normales.

También se realizaron experiencias estudiando el comportamiento de diversas pastas por el método de prensado, obteniéndose resultados altamente satisfactorios. El porcentaje de basalto de las mismas varió entre 10 y 80%, obteniéndose baldosas, con diversos tonos de marrón rojizo, con durezas altas, con superficies lisas, brillosas, matizadas o mate. En general se observa que las mezclas con valores menores de 50% de basalto y con componentes de alto punto de fusión, como arcilla, cuarzo, etc., sinterizan completamente entre 1150°C y 1250°C, mientras que las mezclas con alto contenido de basalto sinterizan entre 1100°C y 1150°C.

Con todas las pastas, pero principalmente aquellas que poseen un alto contenido de basalto, se necesita un control estricto durante la cocción, debido al corto intervalo de sinterización y ablandamiento que poseen.

EL BASALTO COMO COMPONENTE DE UN ESMALTE CERÁMICO

Los esmaltes obtenidos con rocas basálticas poseen una marcada tendencia a la cristalización, lo cual es debido a su importante contenido en óxidos de hierro y de metales alcalino-térreos.

Se logran esmaltes con colores que van desde el marrón rojizo al negro, pasando por el marrón oscuro. Las texturas y el color de los mismos son de un alto valor decorativo y, por ello, estos esmaltes son muy apropiados para la fabricación de materiales cerámicos de revestimiento, tanto para paredes exteriores, como para paredes interiores y pisos.

Además de su valor estético, estos esmaltes poseen un elevado módulo de elasticidad, una alta resistencia a la acción de los ácidos y de los álcalis, y un buen comportamiento frente a los cambios bruscos de temperatura.

Experiencias de laboratorio:

Tomando en cuenta la información obtenida con la caracterización (tablas Nº 1, 2 y Fig.Nº1), se desarrollaron 7 esmaltes, teniendo como componente principal al basalto, variando el porcentaje del mismo desde 50% hasta 80%. Para ajustar el grado de vitrificación y el coeficiente de dilatación de los esmaltes, se usaron dos tipos de fritas: una boro-cálcica (A), y otra plúmbico-bórica (B). Como componente plástico para mantener la suspensión del esmalte se utilizó una arcilla plástica y una bentonita.

Resultados:

Para evaluar el comportamiento de los diferentes esmaltes a lo largo de un ciclo de cocción, se realizó el estudio de los mismos en el microscopio de calentamiento Leitz.

ESMALTE	EB1	EB2	EB3	EB4	EB5	EB6	EB7
PTO. DE ABLANDAMIENTO	900	920	950	1000	990	1040	1080
PTO. DE FUSIÓN	970	990	1010	1050	1075	1120	1140
PTO. DE FLUIDEZ	1050	1080	1060	1130	1140	1200	1200
% DE BASALTO	50	55	60	65	70	75	80

Tabla Nº 3: Microscopía de calentamiento de los esmaltes basálticos.

Se percibe claramente que el aumento progresivo del porcentaje de basalto en la composición provoca un aumento del punto de fusión y de fluidez respectivamente.

También se observa que el rango de temperaturas entre el punto de fusión y el de fluidez, oscila entre 60 y 90°C. Esta diferencia más o menos amplia, permite la rápida eliminación de los productos de descomposición, obteniéndose cuerpos esmaltados con superficies tersas y espejadas.

Los colores desarrollados pertenecen a la gama del marrón, que se hace más oscuro a medida que se incrementa el contenido de

basalto y que puede virar hacia los ocres cuando el hierro reacciona con el calcio.

CONCLUSIONES

El basalto se puede utilizar sin inconvenientes, como componente no plástico o árido de las pastas cerámicas, con las técnicas tradicionales de conformado: torneado, colado y prensado.

El aprovechamiento de este mineral puede llegar hasta un 80% en pastas para prensado y en un 50% en pastas para torneado

Se pueden fabricar placas por prensado para: revestimientos interiores y exteriores y también para pisos.

Se pueden fabricar por torneado, platos y tazas de gres rojo autoesmaltado (fig. Nº 2 y 3).

Se puede fabricar por colado tazas de gres rojo autoesmaltado (fig.Nº 3).

Se pueden desarrollar esmaltes con colores y texturas muy decorativas con formulaciones que utilizan hasta un 80% de basalto (fig.Nº 4).

DIATOMITA

GENERALIDADES

Las diatomitas son rocas sedimentarias pulverulentas, resultantes de la acumulación de caparazones silíceos de organismos unicelulares denominados diatomeas. Las diatomeas son algas acuáticas monocelulares de clase Bacillariophyceae, que habitan en la zona fótica de aguas oceánicas o continentales. Es decir que puede haberse depositado en aguas oceánicas o en lagos. Las primeras son de mayor uso comercial; las de agua dulce resultan de reducida aplicación.

Las diatomeas típicas presentan formas circulares (céntricas) o elípticas (pinadas).

Estos organismos cualesquiera que sea su género y especie, tienen la capacidad de extraer sílice de su hábitat natural, formando una estructura silícea denominada frústulo, consistente en dos valvas finamente perforadas, que recubre la cara externa del protoplasma en un 10 a un 30% de su superficie.

La diatomita se compone fundamentalmente de sílice amorfa, con pequeñas cantidades de aluminio, hierro y metales alcalinos en forma de óxidos, así como de otros constituyentes menores como el

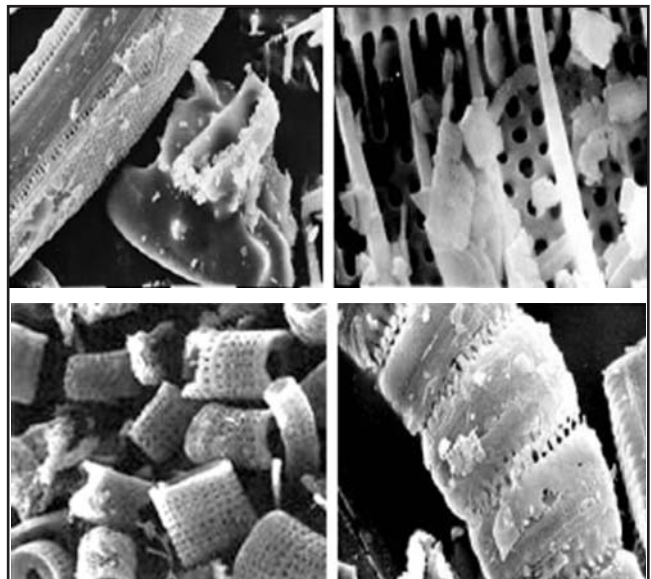


Figura Nº 6: Diferentes formas de esqueletos silíceos de las diatomeas.

titanio y cantidades variables de materia orgánica, sales solubles, arcillas, carbonatos, etc. También posee una cantidad apreciable de agua libre, que puede variar de 10 a 60% en peso.

La calidad del mineral crece con el porcentaje de sílice y desciende al aumentar el contenido de los diferentes elementos (Fe, Ca, Na, K, Al, etc.), que son los que constituyen las impurezas de la diatomita.

Los yacimientos más importantes se encuentran en las provincias de: Río Negro (principalmente), Neuquén, San Luis, Salta, La Rioja y Catamarca.

En las diatomitas de nuestro país, el hierro se encuentra en estado férrico.

CARACTERIZACIÓN

Para la realización de los estudios tecnológicos se seleccionó una diatomita blanca de la provincia de Salta.

Química

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	87,0	3,3	0,4	Vest.	0,5	0,5	1,6	0,4	6,2

Tabla Nº 4: Análisis químico de diatomita.

La blancura se determinó en un fotómetro foto-eléctrico de remisión, de acuerdo con la norma SCAN:3:75. Se obtuvo el siguiente valor: 76,9%.

El estudio difractométrico realizado con un equipo Philips, con una velocidad de barrido de 1º/min, con una muestra de diatomita natural, y con muestras de la misma calcinadas a diferentes temperaturas, pone en evidencia que a partir de los 900°C se produce una definida cristalización de la sílice amorfa en cristobalita (figura Nº7)

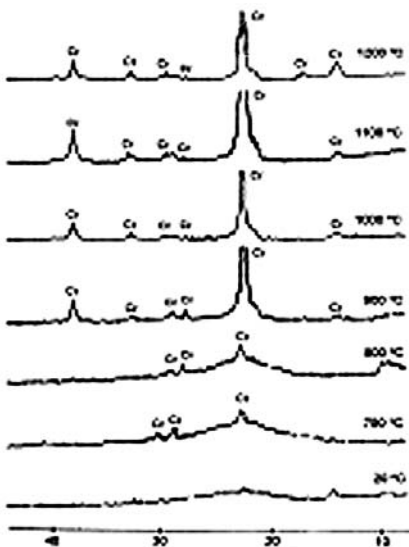


Figura Nº 7: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio:

Se desarrollaron pastas de loza con un dosaje creciente desde 5 a 30% de diatomita en reemplazo de una cantidad equivalente de cuarzo.

Se prensaron probetas cuyas dimensiones son: 4 x 8 x 1 cm, con una presión de 14 Mpa. Dichas probetas se calcinaron posteriormente a diferentes temperaturas que oscilan entre 1150 – 1300° C. Se evaluó la variación de propiedades físicas como: contracción total, absorción de agua y densidad aparente, en función del agregado progresivo de diatomita en reemplazo de cuarzo en la fórmula. En estas condiciones la contracción total aumenta, mientras que la

absorción tiene la misma tendencia, pero solamente hasta 1150°C, para temperaturas de cocción mayores, los álcalis presentes en la diatomita actúan revertiendo la tendencia.

Con el mismo criterio empleado anteriormente se desarrollaron pastas para porcelana. Los resultados obtenidos fueron semejantes a los de la loza.

Para poder establecer diferencias en lo referente a translucencia de las porcelanas obtenidas en este trabajo, se determinó el factor de luminosidad en un espectrómetro de doble faz, obteniéndose los siguientes resultados en la tabla Nº5.

FÓRMULA DE DIATOMITA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Factor de luminosidad	3,40	4,78	4,22	4,15	5,15	5,65	3,84	3,02	4,17	3,75

Tabla Nº 5: Factor de luminosidad

Se aprecia que el reemplazo del cuarzo por diatomita, en algunos casos significa una mejora. En cambio con un exceso de diatomita, en condiciones de cocción no apropiadas, puede resultar negativo.

CONCLUSIONES

Los materiales estudiados presentan desde el punto de vista físico-químico un comportamiento similar con las pastas utilizadas como testigo, pudiéndose detectar algunas diferencias favorables en las propiedades tecnológicas

- En pastas de loza: el agregado de diatomita mejora las propiedades mecánicas del cuerpo cerámico y también se precisa menor temperatura de cocción para lograr la misma microestructura que otra pasta similar sin diatomita.
- En pastas de porcelana: se logran las mismas ventajas que con una pasta de loza, más aún se consigue mejorar la translucencia de los cuerpos.
- El agregado progresivo de diatomita en la composición de la pasta provoca ciertas alteraciones reológicas ocasionando algunas dificultades en los procesos de colado y torneado. En cambio en el proceso de prensado no se presentan inconvenientes.

TOBAS

GENERALIDADES

Las rocas piroclásticas constituyen un grupo muy extendido en el Mesozoico y Neógeno, son productos de procesos volcánicos explosivos, con posterior sedimentación en cuencas sub- aéreas o en lechos fluviales, lacustres o marinos.

Las rocas primarias pueden ser atacadas por los agentes de la erosión y ser transportadas a diversas cuencas donde forman nuevos depósitos, temporarios y permanentes. Estos nuevos depósitos se denominan rocas piroclásticas secundarias, siendo las tobas las más comunes de estas rocas, compuestas principalmente por fragmentos vítreos y minerales cristalinos. Las tobas son el resultado de la ceniza volcánica consolidada. Las alteraciones de muchos de estos componentes, principalmente las tobas riolíticas, han generado un producto arcilloso (principalmente montmorillonítico).

CARACTERIZACIÓN

Se caracterizaron mineralógicamente y tecnológicamente diferentes muestras de tobas de las provincias de San Juan, Mendoza, Jujuy, Neuquén, Río Negro y Catamarca.

Finalmente se seleccionó una de las muestras de San Juan, perteneciente a la zona de Barreal. Esta decisión estuvo basada en las buenas características químicas y mineralógicas de la toba, además de considerar los bajos costos de explotación.

Química

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	72,3	14,6	1,1	0,2	0,9	0,5	1,1	5,9	2,8

Tabla Nº 6: Análisis químico de toba – San Juan

Se destaca por el bajo contenido de hierro y titanio y el alto tenor de alcalinos (sodio y potasio).

Mineralógica

COMPONENTES PRINCIPALES	COMPONENTES SECUNDARIOS
CUARZO FELDESPATO	MONTMORILLONITA

Tabla N° 7: Análisis difractométrico.

DESARROLLO TECNOLÓGICO DE PASTAS CERÁMICAS

Experiencias de laboratorio:

Considerando que esta roca volcánica está compuesta por un 90 – 95 % de minerales granulares (feldespato y cuarzo), la función principal que debe cumplir en una pasta cerámica es como: árido fundente. No obstante como también puede aportar minerales laminares, aunque en bajos porcentajes, tiene un efecto beneficioso sobre todo en pastas de baja plasticidad.

La loza dura y el gres blanco son materiales cerámicos en los que se utiliza feldespato como componente principal en el desarrollo de la fase vítrea del material. Para el desarrollo de estos materiales se prepararon diferentes formulaciones, de las cuales una corresponde a una composición estandar, que se utilizó como testigo para comparar el comportamiento de las restantes, que tienen un porcentaje progresivo de toba en reemplazo de una cantidad equivalente de feldespato y cuarzo. Los porcentajes de toba en las fórmulas varían desde 10 % hasta 44%.

Las diferentes muestras se prepararon en un molino a bolas, por vía húmeda. El material se secó hasta un 20% de humedad. En estas condiciones de plasticidad se moldearon las probetas, con las que se realizaron los estudios térmicos. Las propiedades plásticas de las diferentes muestras se estudiaron por el método de Pfefferkorn, comportándose todas de forma semejante.

Posteriormente las muestras se calcinaron a temperaturas que oscilan entre 950 – 1200°C.

Para conocer las características tecnológicas de los bizcochos se determinó la absorción de agua y la contracción lineal para cada muestra y temperatura de cocción.

- Los resultados establecen que: Con excepción de una de las muestras, el resto de las muestras con toba, cocidas a 1150°C, tienen la absorción de agua de una loza feldespática. La muestra testigo adquiere la misma característica con 50°C más de temperatura máxima de cocción.
- Todas las muestras con toba, excepto la muestra testigo, que lo hace a mayor temperatura, gresifican a 1200°C de temperatura.
- La contracción aumenta con el aumento de la temperatura de cocción y con el aumento del porcentaje de toba en la muestra.

CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de reemplazar cuarzo y feldespato por tobas, sin que se produzcan alteraciones significativas en la microestructura final de los cuerpos cerámicos y consecuentemente en las propiedades tecnológicas.
- Se pueden fabricar pastas de loza feldespática y gres para vajillas, sanitarios, aisladores eléctricos, etc.
- El agregado de toba en una pasta cerámica permite lograr la microestructura deseada con menos temperatura de cocción., es decir con un ahorro energético.

LATERITA

GENERALIDADES

La laterita es una roca residual que puede sufrir o no un proceso sedimentario.

Está formada por una mezcla de diferentes minerales como: bohemita, hidrargilita, diásporo, gel de aluminio, hidróxido de hierro y minerales arcillosos como: caolinita, halloisita, illita, etc. En general se entiende por laterita, un suelo residual integrado por minerales

ricos en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, debido a procesos de alteración meteórica, en climas tropicales húmedos, con hidrólisis, lixiviación y transporte de sílice y bases.

Estos suelos o rocas poseen siempre un color rojo característico debido a la presencia de una elevada cantidad de minerales de hierro. La palabra “laterita” se debe a F. Buchanan, quién la derivó de la palabra latina “later”, que significa “ladrillo”.

Estos minerales que aparecen en grandes extensiones en todos los continentes se diferencian entre sí por su génesis, esto es por las características de la roca madre y sus condiciones de formación.

Los materiales lateríticos poseen propiedades particulares, según sus condiciones de formación; así, se encuentran lateritas ricas en minerales de hierro y/o de aluminio, las cuales según las circunstancias, pueden aplicarse a propósitos metalúrgicos.

Como la Argentina carece de yacimientos de bauxita propiamente dichos, ya que el proceso de laterización ha sido incompleto, los yacimientos de la provincia de Misiones pueden ser una fuente de recursos para las necesidades locales.

CARACTERIZACIÓN

El material laterítico de Misiones posee naturalmente partículas finas, muestra una buena homogeneidad y se deja dispersar fácilmente en agua.

Química

La muestra se analizó por fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	39,0	26,88	18,7	3,35	0,05	0,49	0,18	0,78	10,5

Tabla N°8: Análisis químico de laterita.

Mineralógica

El análisis de difracción por rayos X mostró que el material está compuesto principalmente por: α y β hematita, caolinita, halloisita e ilmenita. Estos resultados se confirmaron por análisis térmico diferencial, obteniéndose una curva típica de caolinita, según se ve en la figura N° 8.

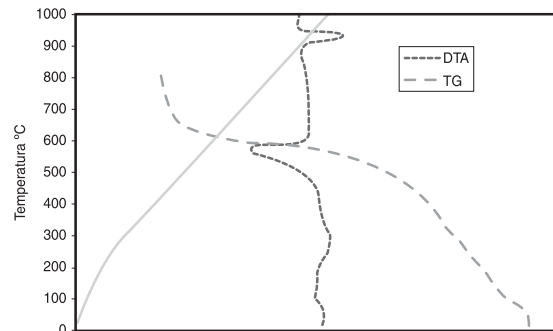


Figura N° 8: Análisis térmico de la laterita (DTA y TG).

La curva de DTA permite hacer el siguiente análisis:

- El pequeño efecto endotérmico a alrededor de 160° C podría atribuirse a la halloisita, presente en el mineral en pequeña proporción.
- La desviación exotérmica de la curva entre 200 y 400° C puede explicarse por la presencia de materia orgánica.
- El pico endotérmico principal a 560° C, que corresponde al rápido desprendimiento de agua cristalina de la caolinita y, eventualmente, también al de la halloisita.

DESARROLLO TECNOLÓGICO.

Como esta cantidad extraordinaria de laterita posee un contenido importante de materiales arcillosos y también una gran cantidad de hierro, es

propicio su aprovechamiento como materia prima para cerámica roja.

Experiencias de laboratorio

Se prepararon diferentes mezclas con agregados sucesivos de bentonita cerámica, a fin de mejorar las propiedades plásticas de estas pastas y por lo tanto optimizar las posibilidades del material en caso de ser moldeado o prensado.

Las probetas de ensayo se prensaron en pastillas de 25mm de diámetro y 2-3mm de espesor, con presiones de 400 Kg/cm². Finalmente se calcinaron a 1200 y 1250°C, en un horno eléctrico, en un ciclo de ocho horas.

Los resultados se expresan en la siguiente tabla N° 8

MUESTRA	LATERITA %	BENTONITA %	TEMP. °C	CONTRACCIÓN %	ABSORCIÓN %	DENS. AP. g/cm ³
1	90	10	1200	11,05	1,8	2,71
2	90	10	1250	12,5	1,6	2,76
3	85	15	1200	12,05	1,2	2,78
4	85	15	1250	12,80	0,6	2,85

Tabla N° 8: Pastas para baldosas (% m/m).

CONCLUSIONES

• Los resultados expuestos en las tabla N°8, muestran un panorama optimista en cuanto a la posibilidad de fabricar diferentes productos cerámicos para la construcción: baldosas sinterizadas, azulejos, ladrillos (huecos y macizos) y tejas.

OBSIDIANA

GENERALIDADES

Las rocas vítreas tienen el aspecto del vidrio y únicamente el análisis químico puede relacionarlas con una u otra de las grandes familias que la integran.

Según su aspecto, se distinguen:

- Retinitas o piedra pez: rocas de color oscuro, pardo o verde, ricas en agua (5 a 10%) de brillo grasoso y resinoso. Son vidrios incompletos en los cuales aparecen diseminadas algunas microlitas, también llamadas cristalitas.
- Perlitas: roca compuesta principalmente por vidrio volcánico ácido que contiene un 2% a 7% de agua en estado de adsorción. Suelen ser de colores verdosos o grisáceos de brillo satinado y fractura concoidea. En la Puna hay perlitas de origen piroclástico y constituyen tobas perlíticas.
- Obsidianas: vidrios volcánicos de color negro y fractura concoidea, empleados como utensillos en las civilizaciones precolombinas. La obsidiana es un roca ígnea extrusiva, generalmente de carácter ácido, formada por el enfriamiento rápido de lavas riolíticas. El descenso abrupto de la temperatura de ese tipo de lavas provoca que no se formen estructuras interatómicas bien definidas, es decir, que no se forman cristales y por esa razón se denominan mineraloides (vidrio volcánico).

No en todos los eventos de actividad volcánica se forma obsidiana, es necesario que se de una serie de situaciones para que esto suceda, tales como lava ácida y un enfriamiento rápido de la misma.

CARACTERIZACIÓN

Para la realización del estudio se utilizó una muestra de obsidiana de la región cordillerana.

Química:

La muestra se analizó por fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	73,7	13,9	1,2	0,24	0,89	0,27	4,91	4,03	0,53

Tabla N° 9 : Análisis químico de la obsidiana.

Mineralógica

Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert MPD.

Componente principal	Material amorfo
Componentes accesorios	Feldespato (*), Halloysita

Tabla N° 10: Componentes mineralógicos de la obsidiana

(*): mineral del grupo respectivo

Tecnológica

Con un microscopio de alta temperatura Leitz-Wetzlar IIA (Base) se determinó:

* punto de ablandamiento * punto de fusión * punto de fluidez

La muestra no presenta alteraciones dimensionales en el rango de

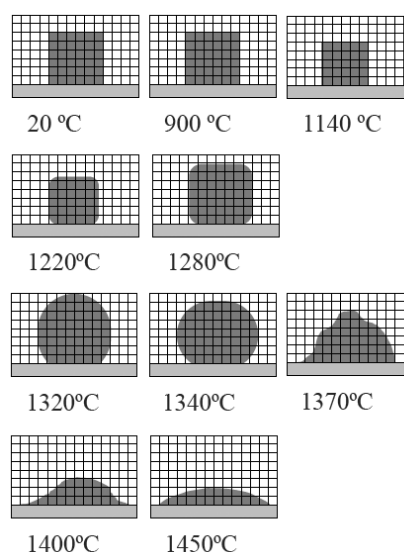


Figura N° 9: Evolución de la muestra con el incremento de temperatura.

temperatura 20-940° C. A partir de 950° C comienza a contraer hasta llegar a dimensiones constantes a 1140° C.

A partir de 1220°C, comienza a ablandarse con una marcada expansión en volumen, debida a la formación de gases en su interior, con un máximo en 1320°C.

A partir de 1340° C empieza a perder su forma simétrica, aplastándose lentamente y mostrando la aparición de protuberancias, asociadas a la formación de burbujas, lo que indica también que la viscosidad de los líquidos a esa temperatura está descendiendo.

Entre 1360 y 1380° C las burbujas se hacen notoriamente visibles, quedando la muestra en completa asimetría. Se puede inferir que a 1370°C la muestra está fundida.

Finalmente, entre 1390 y 1400° C la muestra colapsa por el desprendimiento de todos los gases, lo cual parece indicar una fuerte caída de la viscosidad de los líquidos a dichas temperaturas. Su deformación continúa lentamente hasta su estado de fluidez, a 1450° C.

Se detectó un amplio rango de temperatura en la transición ablandamiento-fusión (150° C), mientras que para fusión-fluidez (80° C) fue mucho menor; esto se asocia en general, a la formación de líquidos de alta viscosidad, con un posterior descenso brusco de la misma.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en las tablas N° 9 y 10, como así también en la figura N° 8, permiten hacer las siguientes consideraciones:

Uso potencial en vidrios:

- La muestra de obsidiana presenta un alto porcentaje de alúmina que, en principio, la inhabilita para ser utilizada como materia prima (primaria) para la fabricación de vidrio. El porcentaje máximo de óxido de aluminio en el producto terminado (básicamente en envases de vidrio de color) es del orden del 2%. Sin embargo, es posible estudiar y analizar la posible incorporación de este mineral a alguna fórmula de vidrio (hasta un 10%) y observar cuál es su comportamiento durante la fusión y el conformado.

Uso potencial en esmaltes cerámicos:

- El contenido de hierro y manganeso en la composición de la obsidiana, posibilita el uso de esta materia prima en esmaltes de color amarillados (ej: aisladores eléctricos, vajilla, etc.).
- El contenido de sodio y potasio es lo suficientemente importante como para poder reemplazar albita en alguna composición.

Uso potencial en pastas de gres:

- El contenido de sodio y potasio es lo suficientemente importante como para poder reemplazar feldespatos potásico en pastas para fabricar caños sanitarios, pisos, porcelanato, etc.

CENIZA VOLCÁNICA

GENERALIDADES

Estos depósitos de ceniza, de origen piroclástico, son de granulometría mediana a fina y tienen un bajo grado de consolidación. La composición puede variar desde una ceniza basáltica hasta una ceniza riolítica, siendo las más comunes éstas últimas. Son el resultado de la acumulación de lluvia de cenizas o flujos de ceniza, producto de erupciones volcánicas acontecidas en la era terciaria-cuaternaria. La característica petrográfica de estas cenizas se conforma por la presencia de trizas vítreas en forma mayoritaria, plagioclasa, feldespatos y vidrios volcánicos. De acuerdo a las características deposicionales (en relieves altos o bajos) y a la acción de los vientos sobre dichos depósitos, se encuentran importantes concentraciones de estos materiales con granulometrías disímiles. Las regiones principales de acumulación de estos materiales se encuentran en las provincias geológicas de Puna, Cordillera Principal, Precordillera, Cordillera y Meseta Patagónica.

CARACTERIZACIÓN

Las cenizas seleccionadas son de la provincia de Neuquén. Éstas se caracterizan por la baja densidad del polvo.

Química:

Las muestras se analizaron por fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla Nº 11: Análisis químico de las cenizas.

OXIDO %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
Ceniza A	71,9	13,4	1,6	0,1	1,8	0,4	3,9	2,8	4,3
Ceniza B	70,9	13,0	1,5	0,2	1,4	0,4	3,0	4,9	4,6

Tecnológica:

Con un microscopio de calentamiento marca Leitz, se estudiaron las cenizas, previamente molidas en seco a un tamaño de partículas del orden de 75 micrómetros.

El estudio pone en evidencia, que en las muestras volcánicas no se producen contracciones por debajo de los 950°C.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio:

Se prepararon diferentes pastas para fabricar ladrillos de baja densidad, utilizando muestras de arcillas plásticas a fin de asegurar los niveles de plasticidad y trabajabilidad mínimos necesarios para la conformación de las piezas cerámicas y además las propiedades

químicas indispensables para la aparición de vidrios silicáticos a las temperaturas de cocción de 950°C, que son los responsables de conferir la necesaria resistencia mecánica del cuerpo. El alto porcentaje del hierro de las arcillas tendrá una influencia decisiva en el color quemado del cuerpo cerámico.

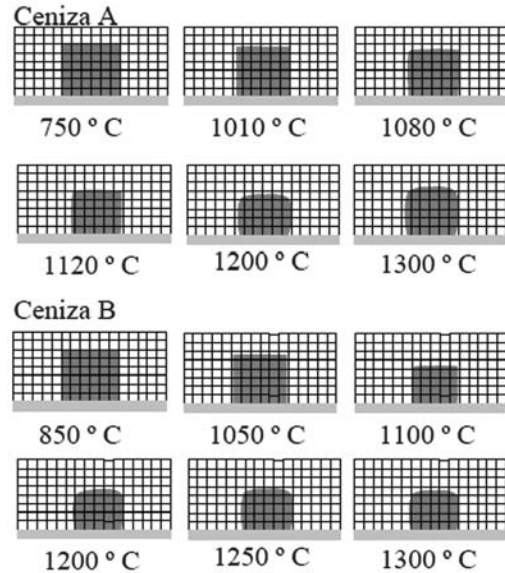


Figura Nº 10: Evolución de la muestra con el incremento de temperatura.

Se planificó una serie de muestras con un agregado progresivo de ceniza a una pasta constituida por una mezcla de arcillas. (30 a 50 % de ceniza volcánica).

Para realizar el estudio se eligió la ceniza A, porque según el análisis químico (tabla Nº 11), ésta posee más óxido de sodio y de hierro. Con las pastas granuladas con 7% de humedad, se prensaron plaquetas de 8 x 4 x 1 cm con una presión de 14 MPa. Las plaquetas se cocinaron a temperaturas que varían desde 900 a 1050°C.

La variación de la densidad aparente y de la resistencia a la flexión de las mismas respecto del porcentaje de ceniza agregado a la pasta, se expone en las siguientes figuras Nº 10 y Nº 11.

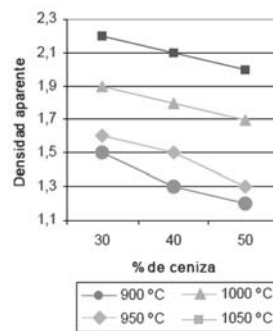


Figura Nº 11: Densidad aparente vs. % de ceniza

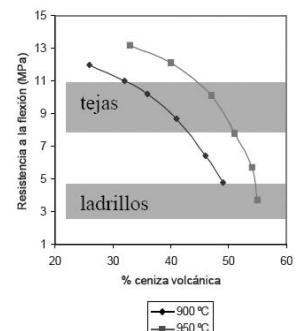


Figura Nº 12: Resistencia a la flexión vs. % de ceniza

El análisis de los gráficos pone en evidencia que con el incremento del material volcánico en la composición cerámica se produce una disminución de la densidad aparente y de la resistencia a la flexión. La información expuesta en la figura Nº 12, permite establecer que el rango porcentual de ceniza recomendable, comparativamente con otros materiales cerámicos para la construcción (tejas, ladrillos, etc.), es de 40 - 45%.

CONCLUSIONES

* Con pastas preparadas con un agregado de ceniza volcánica del orden de 40-45% y en las condiciones de cocción de la cerámica roja (900-950°C), es posible obtener:

- 1.- ladrillos de baja densidad (1,2 – 1,5 g/cm³).
- 2.- ladrillos con una resistencia a la flexión semejante a una teja.

* Para ciertos tipos de esmaltes cerámicos, donde la coloración aportada por el hierro no es un impedimento, el aporte de álcalis de algunas cenizas , permite el reemplazo de feldespato en dichos esmaltes.

PRODUCTOS MINERALES SECUNDARIOS, RESIDUOS INDUSTRIALES Y AGRÍCOLAS

SUBPRODUCTO DE PERLITA

GENERALIDADES

Las rocas ígneas se clasifican según su composición, su estructura y según el medio geológico en que se produce la solidificación:

- Se denominan rocas plutónicas las que cristalizan a varios kilómetros de profundidad de la superficie terrestre.

- Rocas hipabisales o filonianas solidifican a poca profundidad y penetran en la corteza a través de las fisuras.

- Rocas extrusivas (volcánicas, efusivas), salen de los volcanes hacia la superficie terrestre donde se solidifican. Las plutónicas solidifican lentamente bajo altas presiones, las hipabisales algo más rápido y las extrusivas lo hacen rápidamente y a más bajas presiones. Las plutónicas y algunas hipabisales son completamente cristalinas. Las rocas extrusivas, además de tener cristales contienen principalmente vidrio, y en algunos casos específicos la roca consiste casi enteramente de vidrio (rocas vítreas). Las estructura porfírica aparece comúnmente y es típica de las rocas extrusivas, en las cuales cristales grandes perfectamente formados (fenocristales), se fijan en una masa de fino granulado muchas veces vítrea.

La *perlita* es una roca volcánica ácida con aspecto vítreo, del grupo de las riolitas, en cuya microestructura existen pequeñas bolitas que encierran agua y gas en oclusión diseminadas en la masa vítrea. En la República Argentina existen yacimientos de perlitas en las provincias de Catamarca, Jujuy, Mendoza, Río Negro, Chubut y Salta, siendo esta última provincia, la que posee los yacimientos más productivos del país.

La explotación anual de estos depósitos ronda las 60.000 toneladas anuales, y está dirigida principalmente a granulados para la industria siderúrgica, la fabricación de perlita expandida para aislantes térmicos, auxiliares filtrantes, hormigones livianos y uso agrícola. El proceso de expansión térmica de la perlita, requiere un proceso de trituración y clasificación para obtener un producto de cabeza de 1 a 8 mm, por lo que durante este proceso se descarta una cantidad importante de polvo fino sin expandir, que se puede considerar como un producto secundario, cuya utilización contribuiría a optimizar dicho proceso (Residuo A). Este residuo aumenta 10 veces su volumen, por lo que no es recomendable para cerámica. Cuando la perlita se expande en el horno, se produce comúnmente un segundo proceso de reducción de tamaño y clasificación para fabricar diferentes tipos de auxiliares filtrantes y aislantes. Esto significa un nuevo descarte de polvo fino expandido (Residuo B).

La explotación anual de estos depósitos ronda las 60.000 toneladas anuales, y está dirigida principalmente a granulados para la industria siderúrgica, la fabricación de perlita expandida para aislantes térmicos, auxiliares filtrantes, hormigones livianos y uso agrícola. El proceso de expansión térmica de la perlita, requiere un proceso de trituración y clasificación para obtener un producto de cabeza de 1 a 8 mm, por lo que durante este proceso se descarta una cantidad importante de polvo fino sin expandir, que se puede considerar como un producto secundario, cuya utilización contribuiría a optimizar dicho proceso (Residuo A). Este residuo aumenta 10 veces su volumen, por lo que no es recomendable para cerámica. Cuando la perlita se expande en el horno, se produce comúnmente un segundo proceso de reducción de tamaño y clasificación para fabricar diferentes tipos de auxiliares filtrantes y aislantes. Esto significa un nuevo descarte de polvo fino expandido (Residuo B).

CARACTERIZACIÓN

Química:

Las muestras se analizaron por fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

M.PRIMAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
FELDES-PATO	67.30	18.80	0.40	0.00	0.45	0.20	2.50	10.03	0.20
PERLITA	75.8	12.24	0.96	0.11	1.28	0.41	3.8	3.47	2.0

Tabla Nº 12: Composición química de perlita (residuo B) y feldespato.

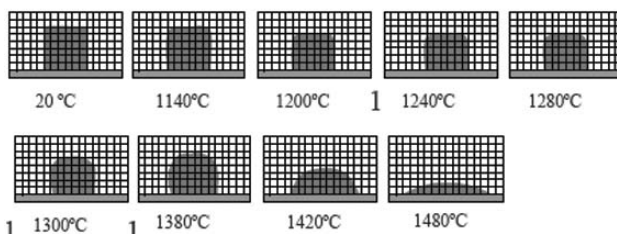
Mineralógica:

El análisis petrográfico demuestra en concordancia con el análisis químico, que dicha perlita se trata de un vidrio volcánico hidratado (2% a 5% PPC.), con escasa participación de la fase cristalina, la cual nunca supera el 3-4% del total de la roca. Los escasos cristales que se visualizan corresponden a cuarzo y plagioclasas.

Tecnológica:

Para planificar con mayor certidumbre el reemplazo de feldespato por perlita (Residuo B) en la composición cerámica, se estudiaron comparativamente ambos minerales, con un microscopio de alta temperatura marca Leitz. En la figura Nº 13 se exponen los perfiles observados en el microscopio a lo largo del calentamiento de las muestras.

Feldespato



Perlita

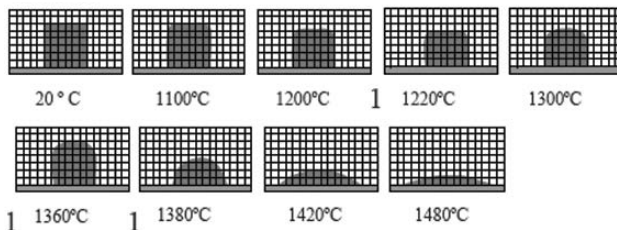


Figura Nº 13: Microscopía de calentamiento.

De la observación del gráfico se desprende que la perlita tiene un punto de fusión 40°C más bajo que el del feldespato. Si bien la perlita tiene un porcentaje menor de álcalis que el feldespato (tabla Nº 12), hay varias razones que justifican la diferencia:

- Estructura predominantemente amorfa en contraposición con la estructura cristalina del feldespato.
- Porcentaje mayor de alcalinotérreos.
- Mayor proporción de sodio en los alcalinos, que provoca una menor viscosidad de los líquidos que se forman durante el calentamiento.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencia de laboratorio:

El trabajo se realizó utilizando polvo de perlita (residuo B) de la Provincia. de Salta, reemplazando cuarzo y principalmente feldespato en una fórmula estándar de gres.

1.- Desarrollo de pastas:

Para estudiar el aprovechamiento del polvo de perlita en una pasta de gres, se planificó el reemplazo progresivo de feldespato y cuarzo hasta en un 45% de la composición.

M1 (0% perlita), M2 (25% perlita), M3 (35% perlita), M4 (45% perlita) Para la fabricación de las plaquetas se utilizó la tecnología de prensado. Se obtuvieron bizcochos con una microestructura y propiedades tecnológicas semejantes a las obtenidas utilizando la fórmula tradicional.

En la figura Nº 15 se exponen las fotos de los cuerpos bizcochados de las cuatro muestras a temperaturas que van desde 1150°C hasta 1300°C.

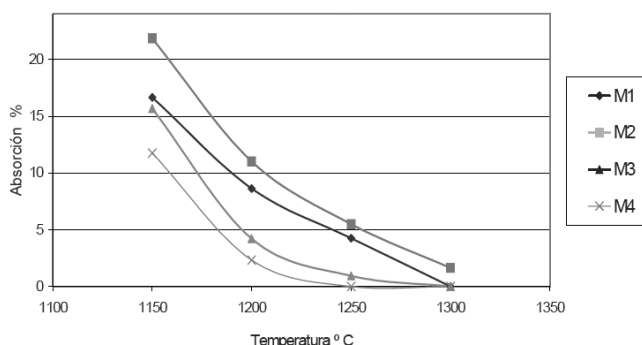


Figura N° 14: Absorción de agua de muestras cocidas.

Las propiedades mecánicas de los diferentes bizcochos se compararon mediante la medición de la resistencia a la flexión de los mismos. Los ensayos se realizaron con un equipo Netzsch de carga automática.

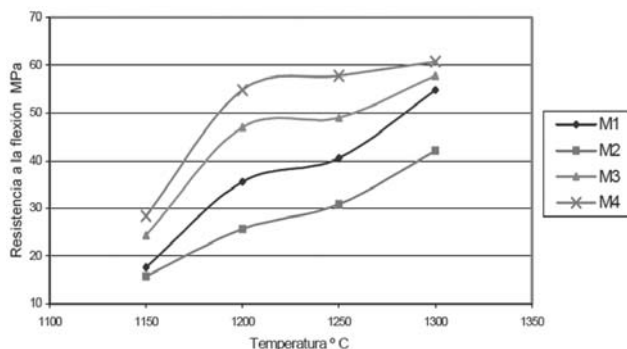


Figura N° 16: Resistencia a la flexión (IRAM 11827) vs temperatura

Propiedades microestructurales:

Con un microscopio electrónico de barrido XL30 ESEM de Philips, se observaron las muestras N° 1 (testigo) y N° 4 (mayor porcentaje de perlita), previo tratamiento de las mismas con FH (10%). En la figura N° 18 (correspondiente a la muestra N°4), se destaca el mayor crecimiento de los cristales de mullita.

CONCLUSIONES

Se puede utilizar un producto secundario de perlita, en pastas de gres (aisladores eléctricos, sanitarios y vajilla) como materia prima fundente, en reemplazo de feldespato.

Con el agregado de perlita en una pasta, se puede disminuir la temperatura de sinterización y aumentar el módulo de resistencia a la flexión.

En la composición química de la perlita, el elevado porcentaje de hierro, (en comparación con el de feldespato), dificulta la utilización de la misma, en pastas de porcelana fina cuando se requiere un color blanco del bizcocho.

2.- Desarrollo de fritas y esmaltes:

La gran mayoría de los esmaltes cerámicos se preparan utilizando fritas como componentes mayoritarios.

El fritado o fusión de algunos componentes primarios, es una operación industrial costosa en dinero y energía, que resulta indispensable cuando las materias primas a utilizar son solubles en agua (ácido bórico, soda solway, etc.).

Dado que las perlitas son vidrios hidratados con una composición química adecuada para la formulación de fritas y esmaltes cerámicos, se desarrollaron diversas composiciones con muy buenos resultados de aplicación.

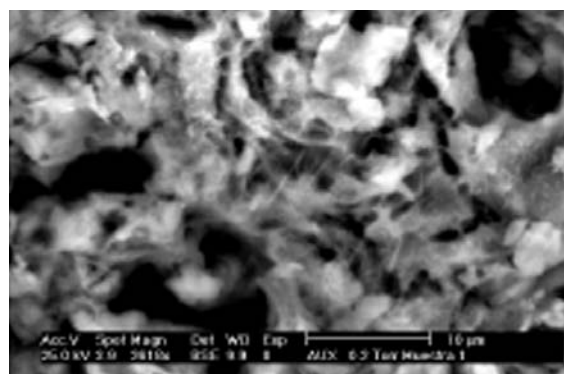


Figura N° 17: Microestructura de la muestra N°1

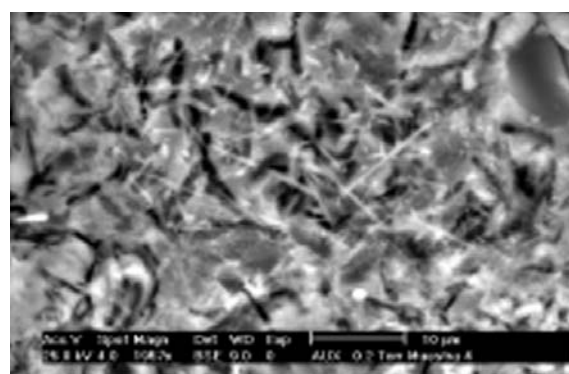


Figura N° 18: Microestructura de la muestra N°4

En la siguiente tabla N° 13 se expone la composición de fritas económicas desarrolladas haciendo mezclas con ulexita, obsidiana y diatomita.

MUESTRA	MATERIA PRIMAS					MICROSCOPIA DE CALENTAMIENTO		
	PERLITA	ULEXITA	OBSIDIANA	DIATOMITA	CaCO ₃	PA(°C)	PF(°C)	P.FFL(°C)
1	32.0	48.0	-	-	20.0	850	880	890
2	27.2	40.8	-	15.0	17.0	860	880	900
3	27.2	40.8	15.0	-	17.0	870	890	900
4	30.7	50.0	-	-	19.3	740	840	900
5	26.1	43.1	-	14.4	16.4	820	850	860
6	26.1	43.1	14.4	-	16.4	840	880	950

Tabla N° 13: Composiciones de fritas (% m/m)

La preparación de esmaltes cerámicos con rocas volcánicas permite, en algunos casos, la eliminación de la operación de fritado, ya que ésta ha sido hecha anteriormente por la propia naturaleza.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos (tabla N° 13), permiten afirmar que el uso del polvo de perlita, como subproducto mineral, puede constituir una nueva fuente de recursos regionales para fabricar fritas económicas de bajo punto fusión.

GENIZA DE CARBON

GENERALIDADES

El yacimiento de carbón de Río Turbio, situado al SO. de la provincia de Santa Cruz, es de edad relativamente joven pues pertenece a la formación del paleoceno de la era terciaria y es, por sus reservas, la fuente más importante de este recurso natural denominado "sub-bituminoso A", cuyas reservas comprobadas alcanzan a 460 millones de toneladas.

Por su alto contenido en materia no combustible se lo debe someter a un proceso de purificación para aprovechar su poder calorífico en la industria y en aplicaciones generales.

Considerando la gran cantidad disponible, su aprovechamiento resulta interesante, por lo menos para la fabricación de ladrillos. Si se tiene en cuenta que la producción de carbón depurado fue estimada en 3.241.000 toneladas y en cifras redondas tiene el 10% de ceniza sobre material seco, resultan por año alrededor de 325.000 toneladas de ceniza, que calculando en base a un ladrillo macizo de 2,5 kilos de promedio, se transforman en 350.000 piezas por día, si bien a esta cantidad de ceniza considerada debe agregársele una cierta cantidad de material plástico - para que sea trabajable - , tales como: arcilla roja, bentonita o ambas simultáneamente.

CARACTERIZACIÓN

Química:

Se destaca el contenido de óxidos alcalinos y alcalinos térreos.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	52,8	27,9	5,9	1,4	6,1	1,4	1,7	0,4	1,7

Tabla N° 14: Análisis químico de ceniza de carbón.

Tecnológica:

El comportamiento comparativo de este material, respecto de la arcilla roja utilizada para fabricar las pastas de muestras, se realizó en un microscopio de calentamiento marca Leitz.

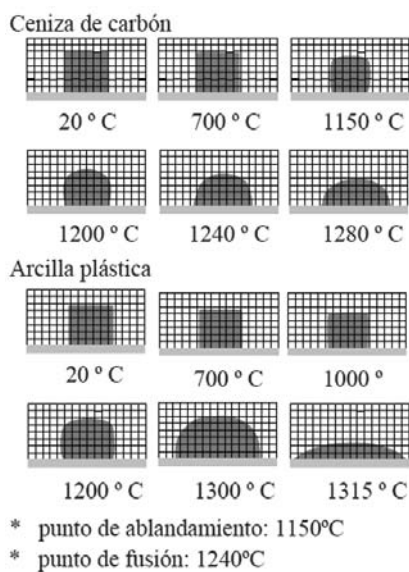


Figura N° 19: Microscopía de calentamiento.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencia de laboratorio:

Debido al comportamiento totalmente magro de la ceniza, se la debe mezclar con alguna arcilla y/o bentonita, para poder aplicar las técnicas de conformado adecuadamente.

Los ensayos orientativos se realizaron con pastas para cerámica de construcción empleando esta ceniza como componente principal y arcilla minoritariamente para aportar las propiedades necesarias para el conformado de las piezas. Se prepararon diferentes muestras variando la proporción de los componentes y finalmente calcinado a distintas temperaturas dentro del rango que normalmente utiliza la industria ladrillera.

Las muestras se calcinaron a tres temperaturas distintas. En la siguiente tabla N° 15, se expone la composición de las diferentes

mezclas, las temperaturas de calcinación y el comportamiento físico-químico a partir de la absorción, porosidad aparente, densidad aparente y color de las piezas calcinadas entre 950°C y 1050°C.

Temperatura de cocción	% de la mezcla		Absorción (%)	Densidad ap. g/cm ³	Color
	arcilla	ceniza			
950°C	25	75	19,7	1,65	Rojo ladrillo
	30	70	19,14	1,69	“ “
	35	65	18,65	1,73	“ “
	40	60	17,95	1,78	“ “
	45	55	16,52	1,80	“ “
	50	50	14,92	1,85	“ “
1000°C	25	75	19,03	1,67	Rojo ladrillo
	30	70	18,20	1,75	“ “
	35	65	17,70	1,78	“ “
	40	60	16,38	1,80	“ “
	45	55	15,79	1,82	“ “
	50	50	14,23	1,85	“ “
1050°C	25	75	17,97	1,69	Rojo ladr. Oscuro
	30	70	16,17	1,78	“ “ “
	35	65	14,61	1,84	“ “ “
	40	60	13,58	1,88	“ “ “
	45	55	13,46	1,89	“ “ “
	50	50	13,10	1,89	“ “ “

Tabla N° 15: Pastas para ladrillos – Composición y propiedades.

Puede verse en la tabla N° 15 que:

- A composición constante, los datos difieren poco con el cambio de temperatura entre 950 y 1000 °C y es algo más notable esta diferencia en las piezas calcinadas a 1050°C.
 - Al aumentar el porcentaje de ceniza en la pasta, aumenta la absorción de agua y disminuye la densidad aparente.
- Si bien desde el punto de vista económico es preferible la producción de ladrillos por el método de extrusión, con las pastas preparadas según la tabla anterior, solamente fue posible el prensado de las plaquetas, debido a lo magro de la pasta. Para trabajar la pasta por moldeo, se ajustó la formulación aumentando el componente plástico de la misma. Para trabajar en estado plástico se preparó una nueva fórmula con la siguiente composición:

MATERIA PRIMA	CENIZA DE CARBÓN	ARCILLA	BENTONITA
%	60	30	10

Tabla N° 16: Pasta para extrudar (% m/m).

La pasta se preparó con 20% de agua en una mezcladora doble zeta, y con ella se moldearon probetas de 4 x 8 x 1 cm., que se secaron a 100°C. en una estufa .Las piezas no mostraron fisuras de secado ni deformaciones, y además se pudo apreciar una buena resistencia mecánica en crudo.

Temperatura (°C)	Contracción (%)	Absorción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)
950°C	3,5	14,0	1,8
1000°C	3,5	13,9	1,8
1050°C	5,0	11,0	1,9

Tabla N° 17: Propiedades de los cuerpos calcinados.

CONCLUSIONES

- Cerámica roja porosa (ladrillos, tejas, revestimientos): La ceniza de carbón se puede utilizar en una pasta cerámica posibilitando la fabricación de cuerpos más livianos, con una mejor aislación termoacústica (tabla N° 17).

CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

GENERALIDADES

La producción anual de arroz entre la provincia de Entre Ríos y las

provincias vecinas es de unas 450.000t/año. Como resultado del procesamiento del arroz queda aproximadamente un 25% de cáscara, que es un desecho agrícola, y por lo tanto tiene un uso muy limitado y de bajo rendimiento económico.

La ceniza de cáscara de arroz posee una forma muy activa de silice - en estado amorfo - que se produce por calcinación entre 500 - 600° C de la cáscara y que tiene un rendimiento del 25% aproximadamente.

Las impurezas que acompañan a la ceniza son de origen inorgánico ya que la materia orgánica se quema totalmente entre 500 - 600° C. Principalmente se encuentra calcio como carbonato o formando parte de silicatos poco solubles, y sodio en forma de cloruros y sulfatos.

CARACTERIZACIÓN

Ceniza de cáscara de arroz se preparó por calcinación durante 5 horas a 550 °C de una muestra proveniente del departamento de San Salvador, Entre Ríos. Posteriormente, dicha ceniza se molió en un molino a bolas durante 10 horas.

Tecnológica:

El análisis de partículas se realizó en un equipo Sedigraph 5100.

DIAMETRO (Micrómetros)	30	20	10	3	2
MASA ACUMULADA PASANTE (%)	95,4	95,3	93,4	92,3	90,1

Tabla N° 18: Distribución de tamaño de partículas.

Química:

Las muestras se analizaron, por fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	96,9	0,69	0,05	<0,05	0,84	0,27	0,17	0,74

Tabla N° 19 : Análisis químico de la ceniza de cáscara de arroz

Se destaca el alto porcentaje de sílice y el muy bajo tenor de hierro

Mineralógico:

Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert MPD con rango de barrido 2θ entre 2° y 70° a una velocidad de 2°/min.

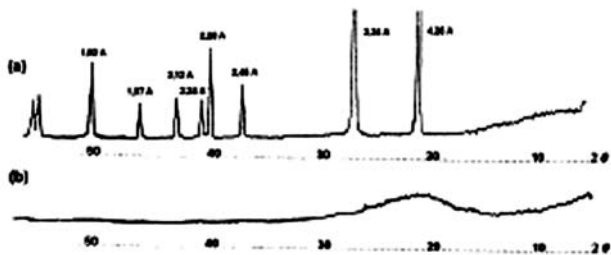


Figura N° 20: Difractograma de cuarzo (a) y ceniza (b).

El difractograma de rayos X, pone en evidencia:

- * La estructura amorfa de la ceniza, por lo que se espera una alta reactividad, particularmente, en reacciones de sinterización en estado sólido.
- * Los picos bien definidos de un cuarzo α.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Teniendo en cuenta entonces que la ceniza de cáscara de arroz es una materia prima que está compuesta principalmente por sílice

amorfa se han desarrollado varias líneas de trabajo en cuanto a su aprovechamiento tecnológico:

- Fabricación de un material cerámico: loza y gres
- Síntesis de wollastonita
- Fabricación de cristobalita

FABRICACIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO: GRES

Experiencias de laboratorio:

Preparación de las muestras: se han desarrollado dos fórmulas sobre la base de reemplazar progresivamente cuarzo por ceniza de cáscara de arroz, partiendo de una fórmula clásica para gres ("testigo") con un contenido de 20% de cuarzo.

Las placas y las varillas utilizadas para realizar este estudio se fabricaron por colada preparando las barbotinas de las muestras con igual peso específico y viscosidad.

La cocción de las plaquetas se realizó a diferentes temperaturas: 1140°C, 1180°C, 1220°C y 1260°C y se estudiaron las propiedades tecnológicas de los cuerpos cerámicos obtenidos:

- * Dilatación térmica
- * Absorción de agua.
- * Contracción total.
- * Resistencia a la flexión.

La dilatación se realizó en un dilatómetro marca Netzsch, provisto de un registrador automático de la curva de variación de longitud vs. temperatura.

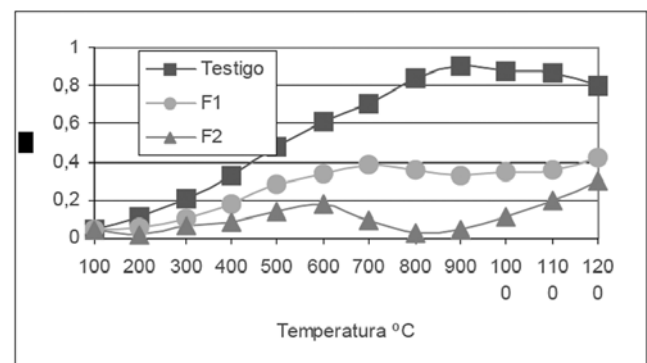


Figura N° 21: % de dilatación vs. temperatura. (F1 10% ceniza - F2 20% ceniza).

Del análisis de la figura N° 21, es evidente que el porcentaje de dilatación de F2 es menor que el de F1 y a su vez este es menor al del testigo.

La tendencia a disminuir la dilatación térmica con el aumento de ceniza de cáscara de arroz en la composición, tiene que ver en forma directa con la correspondiente disminución del cuarzo en la misma, y con el hecho de que el cuarzo cristalino tiene un coeficiente dilatométrico muy superior al de un cuarzo amorfo. También tiene incidencia el hecho de que como el cuarzo amorfo es más reactivo que el cristalino, las pastas con menos cuarzo cristalino tendrán menos cuarzo residual en la microestructura final y por lo tanto tendrán un menor coeficiente dilatométrico.

Del análisis de la figura N° 22, resulta evidente que la pasta con 20% de ceniza de cáscara de arroz, gresificó a 80°C menos, que aquella que contenía solamente cuarzo cristalino.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y a la discusión de los mismos presentado en el punto anterior, se puede concluir, que con el reemplazo de cuarzo por ceniza de cáscara de arroz:

- * Se produce una disminución importante del porcentaje de dilatación del cuerpo cerámico. (figura N° 21).

* Se gresifica el cuerpo cerámico a menor temperatura (figura N° 22).
 * Se obtiene un aumento en la resistencia a la flexión (figura 24), debido a que, durante el proceso de cocción, se desarrollan tempranamente líquidos, en los que se favorece el crecimiento de los cristales de mullita.

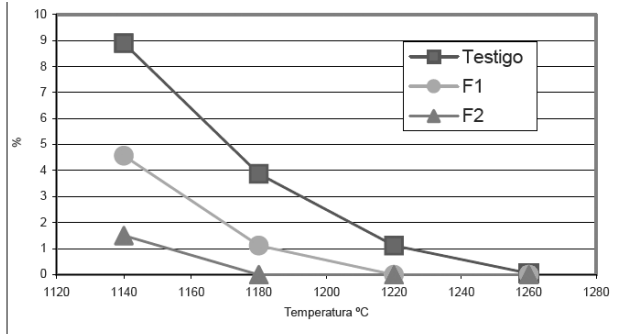


Figura N° 22: Absorción de agua (según norma IRAM 11826) vs. temperatura.

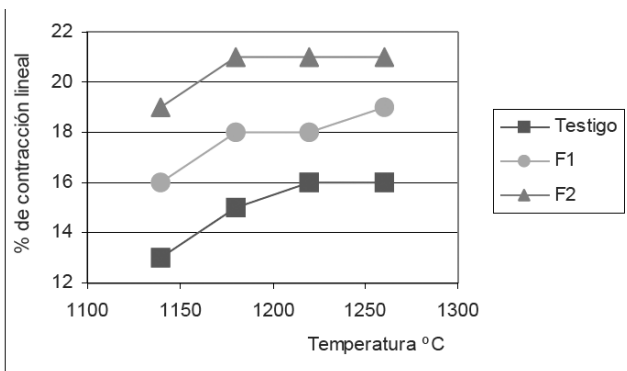


Figura N° 23: Contracción lineal total vs. temperatura.

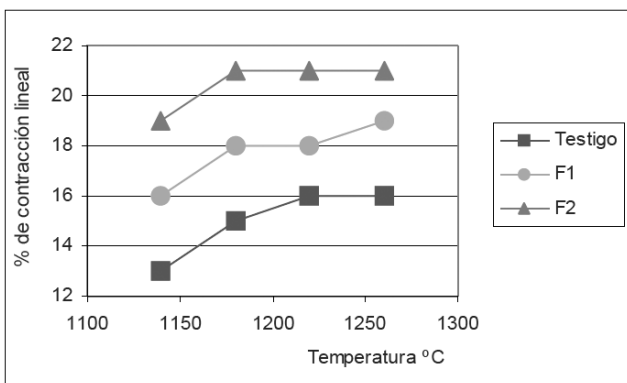


Figura N° 24: Resistencia a la flexión (según norma IRAM 11827) vs. temperatura (valores promedio sobre 10 determinaciones)

SÍNTESIS DE WOLLASTONITA

GENERALIDADES

La wollastonita o metasilicato de calcio es un mineral natural, no metálico, blanco, acicular, con una composición teórica de 48,3% de CaO y 51,7% de SiO₂ y cuya composición química es CaSiO₃.

Este mineral se formó principalmente en el área de contacto entre una caliza y un cuerpo ígneo intrusivo, originando un depósito metamórfico de contacto llamado "skarn".

En este caso, la sílice se difunde en la masa calcárea avanzando preferentemente por planos de fractura preexistentes, reaccionando con la roca de caja y dando origen al depósito de wollastonita y a la liberación de CO₂.

Este mineral rara vez se presenta en depósitos de gran pureza, por lo que se suele separar de los minerales asociados (calcita, dióxido) mediante flotación.

Hace 20 años la producción mundial de wollastonita era de 40.000 toneladas métricas por año, hoy la producción mundial supera las 400.000 toneladas métricas por año, teniendo a EE.UU., China, Finlandia e India como sus principales productores.

A pesar del fuerte incremento en la producción, la elevada demanda de los países industriales, tales como Alemania, hace que sea económicamente viable la fabricación de wollastonita sintética a partir de materias primas locales.

En nuestro país, la presencia de este mineral es tan esporádica que está plenamente justificada la síntesis de este compuesto dado que los altos precios de la wollastonita natural hacen inviable su importación. Debido a sus diversas propiedades, la wollastonita es utilizada en distintas áreas:

- Resinas y plásticos: como refuerzo para mejorar la suavidad del producto terminado, para aumentar la resistencia al desgaste, etc.
- Pinturas: para proveer estabilidad química, para reducir la necesidad de pigmentos, para disminuir el volumen de binders utilizados, etc.
- Metalurgia: para obtener una mejor terminación superficial en aceros, etc.
- Materiales cerámicos (aprox. 45% del mercado).

En las industrias de *revestimientos cerámicos* su uso en la composición promueve:

- uniformidad dimensional
- menor contracción por cocción
- mejor resistencia mecánica en crudo
- menor desprendimiento gaseoso, al reemplazar al CaCO₃ en la composición.

En *loza semivitreá*, preparada a partir de arcilla, cuarzo y feldespato, el reemplazo del 1% al 6% de cuarzo y/o feldespato por wollastonita, provoca una reducción en la contracción por secado y por cocción, e incrementa la resistencia mecánica en crudo y cocido.

En *cuerpos vitrificados*, como porcelanas, con el reemplazo del 2 - 5 % de feldespato o cuarzo por wollastonita, se obtienen menores niveles de contracción, tanto en seco como luego de la cocción, como así también una menor temperatura de vitrificación.

En *esmaltes*, el uso de wollastonita en lugar de carbonato de calcio, genera una reducción de las partes volátiles y un aumento en el brillo y la textura superficial de los mismos.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio:

Para la síntesis de wollastonita se han desarrollado varios mecanismos; tal vez la reacción en estado sólido, entiéndase a ésta como la reacción entre componentes en estado sólido sin presencia de fase líquida, sea la vía más simple. En esta síntesis se utilizan como materias:

- como fuente de sílice: ceniza de cáscara de arroz.
- como fuente de óxido de calcio: calcita.

Ambas materias primas se molieron en seco durante 10 horas, en un molino a bolas de alta densidad.

µm	30	20	10	5	2
ceniza	95,4	95,3	93,4	92,3	90,0
CaCO ₃	98,0	97,3	96,3	81,4	55,3

Tabla N° 20: Análisis de partículas (acumulativo porcentual, menor que).

En base al diagrama de equilibrio SiO₂ - CaO, se deduce que, si se desea obtener wollastonita como único producto final de la sinterización, se debe partir de una mezcla con 47,6% de CaO y 52,4%

SiO₂ (los porcentajes son m/m) y calcinar a una temperatura menor de 1125°C.

La mezcla se realizó en un molino a bolas, por vía húmeda. La suspensión llevada a sequedad fue dosificada con la cantidad óptima de agua (7%), para granular el polvo mecánicamente, y finalmente para poder prensar las plaquetas con las que posteriormente se realizó un estudio de sinterización con diferentes programas de cocción.

Las plaquetas se calcinaron en un horno eléctrico, con un programa de calentamiento de 5°C/min y luego permanecieron a la temperatura máxima según las diferentes condiciones de cocción.

En la tabla N° 21 se exponen las condiciones de cocción que consistieron en la calcinación de las muestras hasta una temperatura de 1100°C, variando el tiempo de maduración de las mismas.

muestra	1	2	3	4	5	6	7
Temp. (°C)	900	1000	1100	1100	1100	1100	1100
T. mad. (h)	0	0	1	2:30	4:30	20	24

Tabla N° 21: Programa de cocción de las muestras

El crecimiento de los cristales desarrollados durante el proceso térmico se evaluó por la técnica de rayos X (DRX)

En el siguiente difractograma (figura N° 25) se pueden observar algunas diferencias en el desarrollo cristalino de la wollastonita, que está vinculado con las diferentes condiciones de cocción.

En las muestras 1, 2 y 3 se perciben mayoritariamente picos de wollastonita y minoritariamente de - cristobalita. Poniendo en evi-

dencia que una parte de la sílice no alcanzó a reaccionar con el CaO.

En las muestras N° 4 y 5 solamente se perciben picos de wollastonita, ahora mejor desarrollados. En las muestras 6 y 7 aparecen picos de pseudowollastonita y hay una disminución en el tamaño de los picos de la wollastonita. Lo que significa que al aumentar el tiempo de maduración en una temperatura cercana a la crítica, se favorece la cinética de la reacción ocurriendo la transformación.

CONCLUSIONES

* Partiendo de una mezcla inicial de ceniza de cáscara de arroz y CaCO₃, es posible obtener β-CaSiO₃ (wollastonita) pura, si se trabaja en condiciones y composiciones adecuadas.

* La mejor cristalización de β-CaSiO₃ (wollastonita), se obtuvo partiendo de la mezcla estequiométrica y calcinando a 1100°C durante 4:30 horas.

* Si se incrementa mucho el tiempo de calcinación se favorece la transformación en α-CaSiO₃ (pseudowollastonita).

* La ceniza de cáscara de arroz como materia prima rica en sílice, y debido a su mayor reactividad superficial respecto del cuarzo, tiene potencialmente buenas posibilidades para ser utilizada en la síntesis de diversos silicatos como por ejemplo: wollastonita.

DESARROLLO DE CRISTOBALITA

GENERALIDADES

La cristobalita es una de las formas cristalinas del dióxido de silicio (SiO₂). Los mineralogistas han distinguido 13 variedades de sílice, de las cuales solamente cuarzo, sílice fundida y cristobalita son usados en la industria.

En la producción industrial la cristobalita es obtenida por un tratamiento térmico catalítico de cuarzo de alta pureza. La estructura cristalina modificada es estabilizada por un enfriamiento rápido del producto con una estructura cristalina cúbica.

Las transformaciones ocurren con un incremento de volumen y por lo tanto con una disminución de la densidad (tabla N° 22), por tal motivo es ventajoso usarlo como carga, como así también en suspensiones, porque se reduce la posibilidad de sedimentaciones.

La dureza de la cristobalita es menor respecto del cuarzo, lo que hace posible la producción de pinturas en molinos con bolas de vidrio, sin que se produzca una abrasión importante de las mismas.

	cuarzo	cristobalita	vidrio de sílice
Fórmula química	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Densidad (g/m ³)	2.65	2.35	2.2
Cambio de fase (°C)	573	270	
Dilatación térmica 20-600°C 10 ⁻⁶ x K ⁻¹	23	30	0.5
Dureza Mohs	7	6.5	6

Tabla N° 22: Propiedades físicas comparativas entre cuarzo, cristobalita y sílice fundida.

Como carga en pinturas la cristobalita incrementa la blancura en un nivel tan alto como el carbonato de calcio, además como se obtiene por un proceso térmico, es totalmente estéril y químicamente inerte, por lo que es esperable que estas pinturas no reaccionen con ácidos.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio

Materia Prima:

Para obtener cristobalita se partió de ceniza de cáscara de arroz

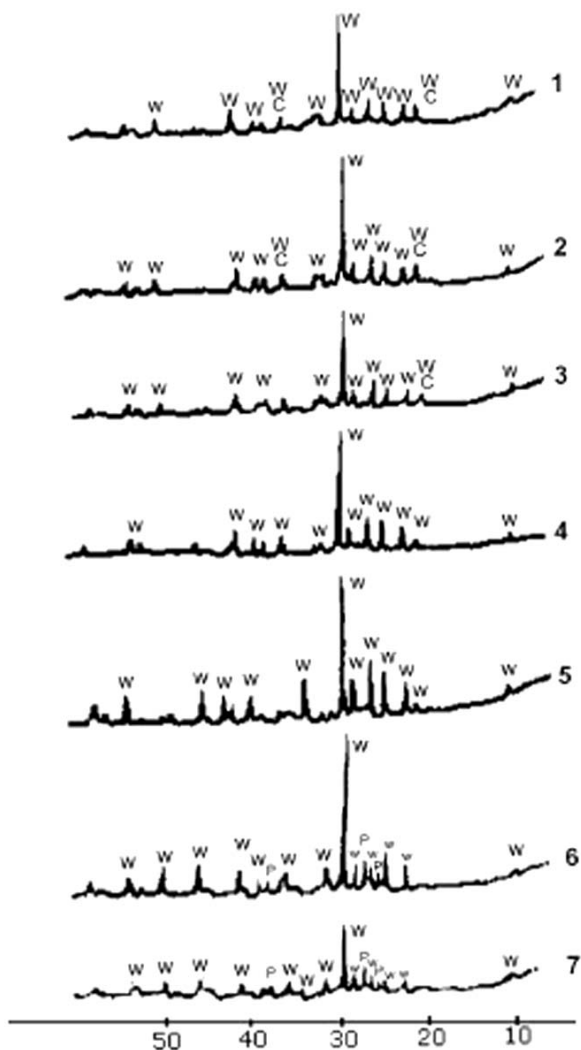


Figura N° 25: Difractogramas de las muestras sinterizadas.

muy rica en sílice, cuyo análisis químico se expone en la tabla N° 19. Luego de la calcinación la ceniza se molió en seco, en un molino a bolas de alta densidad. El análisis de distribución de partículas se expone en la tabla N° 18

Metodología:

La ceniza se calcinó a diferentes temperaturas desde 750°C hasta 1220°C, pasando por varias temperaturas intermedias. En cada caso se tomó una pequeña muestra del material calcinado y se analizó con

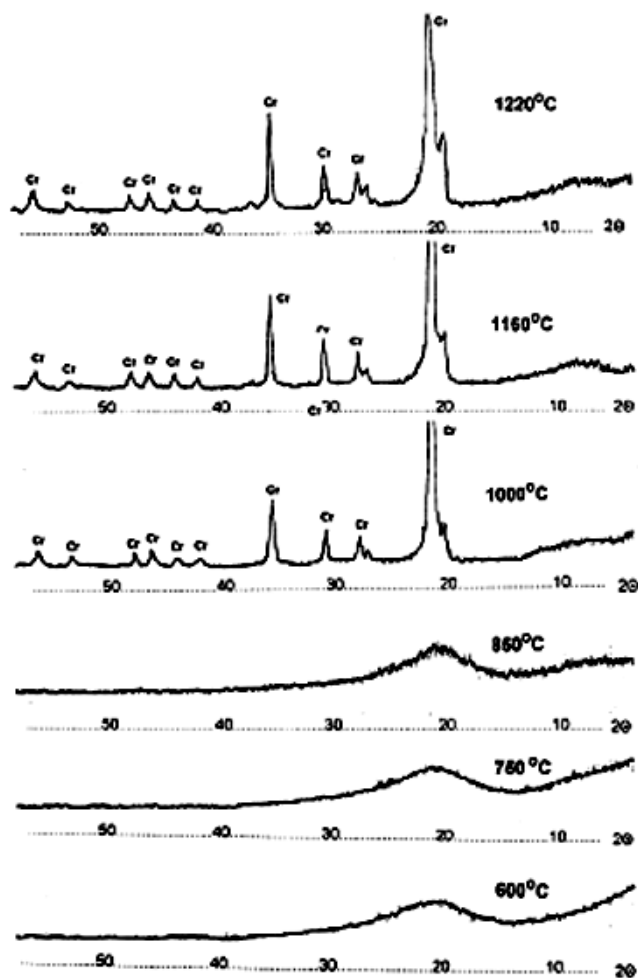


Figura N° 26: Difractogramas de la ceniza calcinada a diferentes temperaturas.

un difractor de rayos X por la técnica de polvo desordenado. Del análisis de los picos obtenidos en los diferentes difractogramas, se ve claramente que recién a temperaturas de calcinación superiores a 900-950°C comienzan a desarrollarse los primeros cristales de cristobalita y continúa hasta los 1160°C donde se llega al crecimiento máximo. A temperaturas de calcinación mayores los reflejos basales de la cristobalita no presentan un desarrollo superior.

CONCLUSIONES

* De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos en la tabla N° 19 y al estudio del difractograma expuesto en la figura N° 26, podemos concluir que se puede obtener cristobalita a partir de un tratamiento térmico de la cáscara de arroz, con muy buenas posibilidades de apro-

vechamiento como carga y en refractarios para microinyección.

* El desarrollo de cristales de cristobalita durante la calcinación de la ceniza de cáscara de arroz, tiene importantes implicancias tanto en la síntesis de éste mineral, como en la fabricación de gres o porcelana.

APROVECHAMIENTO DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA CERÁMICA

GENERALIDADES

El aprovechamiento de residuos constituye una posibilidad muy interesante si se tiene en cuenta que en los últimos años la cantidad de residuos cerámicos ha aumentado acorde con el crecimiento de la producción, representando para el sector un problema no sólo de tipo ambiental, sino también de tipo económico.

Para aportar en este sentido, se realizó este trabajo en el que se caracteriza un residuo de producción de una planta de fabricación de porcelanato de la provincia de Neuquén, con vistas a su aprovechamiento.

CARACTERIZACIÓN

Química:

En la siguiente tabla N° 23 se expone en forma porcentual, el resultado del análisis químico del residuo y de un basalto de Zapala, que ha sido utilizado en forma complementaria.

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
Residuo	62,7	16,6	0,9	0,32	1,2	5,8	2,1	1,4	0,02
Basalto	50,4	16,7	13,7	1,7	7,4	5,2	1,8	0,63	0,22

OXIDO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	PbO ₂	BaO	ZnO	SO ₃	Cl ⁻	PPC
Residuo	1,4	0,28	0,15	0,04	0,04	0,26	0,1	0,29	6,18
Basalto	-	0,34	0,09	-	0,05	0,01	0,13	0,06	1,58

Tabla N° 23: Análisis químico (en % m/m)

Tecnológica:

La fusibilidad del RESIDUO, se estudió en un microscopio de alta temperatura marca Leitz. Los perfiles observados en el microscopio a lo largo del calentamiento de las muestras se exponen en la Figura N° 27.

Mineralógica:

La difracción de rayos x se realizó utilizando un difractor Phillips

Residuo

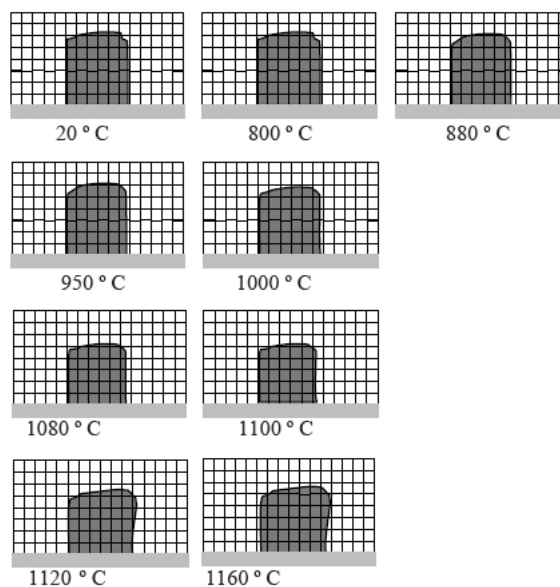


Figura N° 27: Microscopía de calentamiento.

En la tabla N° 24 se exponen los resultados obtenidos del análisis de las reflexiones basales observadas en los difractogramas realizados con las muestras.

MATERIAS PRIMAS	COMPONENTE PRINCIPAL	COMPONENTE SECUNDARIO
RESIDUO	CUARZO, ALBITA	MICROCLINA, TALCO, CIRCÓN, ILLITA
BASALTO	PLAGIOCLASAS, MAGHEMITA	DIÓPSIDO, FORSTERITA

Tabla N° 24: Identificación mineralógica por DRX.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio

El procesamiento elegido para la fabricación de las plaquetas fue el prensado y teniendo en cuenta que esta metodología no requiere una alta plasticidad de las pastas, éstas se planificaron considerando la posibilidad de usar en la composición una mayor proporción de áridos, para propiciar un mayor aprovechamiento del residuo. Las pastas se prepararon por vía húmeda en molino a bolas, se secaron, se humectaron y finalmente se granularon con una mezcladora pelletizadora. El desarrollo de las pastas se realizó en dos etapas:

1. DESARROLLO DE PASTAS CON EL RESIDUO COMO ÚNICO COMPONENTE ÁRIDO.

En la planta piloto, se prensaron plaquetas con pastas donde el contenido de residuo varió desde el 50% al 90%. Con cantidades superiores al 70% de residuo, se obtuvieron cuerpos con bajas densidades en la franja de 1150 -1190°C de temperatura de cocción. En la figura N° 28, se aprecia la verdadera dimensión de la expansión que se desarrolla durante la cocción del cuerpo cerámico. Esta pasta tiene el contenido mínimo aceptable de plásticos, con lo que se consigue granular bien la pasta, sin agregados de aditivos plastificantes y lubricantes, manteniendo además las propiedades expansivas.

2. DESARROLLO DE PASTAS CON EL AGREGADO DE RESIDUO Y BASALTO, COMO COMPONENTES ÁRIDOS Y REACTIVOS DE LA COMPOSICIÓN.

La variación de residuo en las pastas va desde 70% a 85%, mientras que el basalto oscila entre el 7% y el 20%. Las pastas se prepararon según lo descrito en el punto "1". Las plaquetas cocinadas a temperaturas mayores de 1050°C sufren un proceso de expansión, que se magnifica a 1180°C. De acuerdo a los resultados obtenidos se fabricaron placas para revestimiento de paredes, con equipamiento industrial. El conformado de los cuerpos se realizó en una prensa Dorst, con una presión de 18 MPa. La temperatura de cocción elegida para lograr un máximo de volumen relativo con un riesgo mínimo de deformación, respecto de la pieza cruda, ha sido de 1160°C. La característica estética de las cuatro muestras, que está constituida por el color, la textura y el brillo del cuerpo cerámico, se expone en las figuras N° 29 30, 31 y 32.

CONCLUSIONES

- El RESIDUO estudiado, puede tener un uso importante en cerámica, porque tiene condiciones para ser utilizado en composiciones de hasta 85% en la masa, sin afectar las propiedades reológicas y mecánicas de la misma.
- Con las composiciones estudiadas se obtuvieron cuerpos cerámicos destacados por su textura, densidad aparente y especialmente por su baja conductividad térmica.(figura N° 28).
- El agregado de BASALTO a las composiciones, contribuyó a mejorar aún más las propiedades mencionadas en el punto anterior. (figuras N° 29, 30, 31 y 32).
- Finalmente hay que destacar, que los resultados de este estudio permiten considerar la posibilidad de aplicación industrial de un residuo, y de una materia prima no convencional de la provincia de Neuquén, cuya

utilización sería beneficiosa para la economía regional.

4.- CONCLUSIONES GENERALES

Para el Centro de Investigación y Desarrollo de Minerales (CIDEMAT) del Instituto de Tecnología Mineral (INTEMIN), constituye un objetivo central el análisis de las materias primas de la industria cerámica - entre otros - con vistas a optimizar y racionalizar su aprovechamiento.

Por esta razón, las actividades de investigación llevadas a cabo han procurado desarrollar materiales, aplicando la filosofía de las "3R" (Reducir – Reciclar – Reutilizar). Para lograrlo se ha debido recurrir a la utilización de materias primas no tradicionales y también al aprovechamiento de algunos residuos agrícolas, industriales y urbanos, que ofrecían posibilidades.

De esta forma se buscó asemejar los procesos productivos a los ciclos naturales, a fin de lograr producciones sustentables capaces de dar satisfacción a las crecientes demandas, reduciendo al mismo tiempo el uso de recursos no renovables y de su consiguiente impacto, como también dando lugar a la reutilización de algunos residuos disponibles.

Las experiencias realizadas hasta ahora en el CIDEMAT, permiten obtener algunas conclusiones que se enumeran a continuación:

1.- Es posible ampliar el espectro de posibilidades de la producción cerámica, a través de la utilización de otras materias primas disponibles

En la actualidad y debido primordialmente a la abundancia mineral con que cuenta la Argentina, la industria cerámica ha utilizado una gama limitada de materias primas, que en muchos casos, son obtenidas mediante métodos extractivos que desatienden los principios de la ingeniería minera.

Desde esta perspectiva, la ampliación de la gama de materias primas estimula el aprovechamiento de otras posibilidades valiosas y contribuye a retrasar el agotamiento de las más utilizadas.

2.- La utilización de materia primas no convencionales, contribuye a equilibrar los costos industriales

Cuanto más amplia es la gama de posibilidades, cualquiera sea el sistema de producción, mayores son las posibilidades de negociar condiciones económicas convenientes, en lo relativo a los insumos necesarios.

3.- Representa también ventajas macroeconómicas

En la industria cerámica, como en otras, se utilizan numerosos insumos importados que poseen alto valor comercial. En este contexto, poder reemplazar algunos de estos materiales importados por otros de similares propiedades y de mayor abundancia, representa una posibilidad macroeconómica de gran relevancia, que no debe soslayarse, ni minusvalorarse.

4.- Consecuencias económico – sociales favorables

La utilización "in situ" de abundantes materias primas en las diversas regiones, como así también de los residuos agrícolas o industriales, que abundan en cada lugar, constituye un aporte no siempre aprovechado para desarrollar las economías regionales. Por un lado la cercanía de los insumos a las plantas de producción, constituye un aspecto significativo en cuanto a la reducción de costos de flete. Por otro, la abundancia de recursos geológicos o residuales puede constituir un incentivo para la instalación de industrias a fines, con el consiguiente aporte para el desarrollo regional.

5.- Ventajas de la industrialización sustentable

El desarrollo de la cultura industrial y los cambios en los hábitos de consumo han conducido a la degradación acelerada del medio ambiente, lo que constituye un problema central de nuestros días. Esto plantea la necesidad de prever a corto plazo, sistemas productivos más eficientes y sustentables que contribuyan a reducir la cantidad de residuos, a favorecer su reutilización toda vez que sea posible y a controlar el impacto y la contaminación ambiental, y esto

comienza a ser posible a partir del aporte de la ciencia de materiales que permite comprender mejor sus ciclos y la relación con el medio ambiente.

Finalmente quisiera destacar, que si bien los estudios aquí presentados, están focalizados hacia la búsqueda de soluciones técnicas apropiadas, en realidad la sustentabilidad excede este nivel y requiere necesariamente de una conciencia social inequívoca y firme, que oriente las acciones y establezca condiciones específicas exigentes, que la hagan posible.

5.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

BASALTO

- 1.- De la Fuente, C.; Queralt, I.; Martínez, S.; Bosh Figueroa, J. "Mineralogía y composición química de basaltos españoles en relación con sus posibles aplicaciones vitrocerámicas". Actas del I Congreso Iberoamericano de Cer. Vid. y Refrac. Soc. Esp. Cer. Vid. V2, p 751-758 (1983).
- 2.- De la Fuente, C.; Queralt, I.; Martínez, S. "Yacimientos basálticos de Lanzarote y de El Hierro. Posibles aplicaciones en la industria vitrocerámica y petrórgica" Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos. España 89. Faenza Editrice Ibérica S.L. (1990).
- 3.- De la Nuez Pestana, J.; Pérez Arencibia, J. "Caracterización de rocas volcánicas sálicas para la obtención de vidrios y materiales vitrocerámicos" Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos. España 89. Faenza Editrice Ibérica S. L. (1990).
- 4.- Destefanis, H.; Erdmann, E.; Viramonte, E. "Caracterización de materiales de origen volcánico con capacidad de expansión (perlitas) mediante técnicas de espectroscopía de IR". Revista latinoamericana de ingeniería química aplicada Nº17, (1987).
- 5.- Dvorkin L., Galushko I. "Glazes based on basalts", *Steklo Keramika*, 26 (11), 66679-681 (1969).
- 6.- Hevia, R., Boggio, "Caracterización de rocas volcánicas de la Provincia de Neuquén. estudio de aptitud vitrocerámica". N. Actas del X Congreso ATACER 2000, Bs. As. Argentina 18- 20/nov/2000.
- 7.- Raschin, G.; Tschvertikov, S. "Método petroquímico para evaluar materias primas petrórgicas". *Izvestia. Rev. Inv. Geol. Prospec.* Nº9, p 71-79 (1964).
- 8.- Rincón, J.M., Callejas, P., Vicente, I. "Caracterización de basaltos canarios como materia prima para la fabricación de fibra de vidrio y materiales vitrocerámicos". Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos. España 89. Faenza Editrice Ibérica S. L. (1990).
- 9.- Tcheichvili, L., Hevia, R., "Cerámica de basalto", Actas Iº Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios. Torremolinos, España, jun/1982.

DIATOMITA

- 10.- Barkowicz, R.; Chmielecki, A.; Zacharzewska, A. "Porcelain Translucency – Theoretical Principles and Methods of Measurement", *Szko Ceram.* 28 (9) 239-242 (1977).
- 11.- Gustaw, K.; Krupa, A.; Kleinrok, D. "Use of diatomites in the production of technical porcelain" *Szko Ceram.* Ed. Chapman & Hall (1963).
- 12.- Hevia, R. "Materias primas no convencionales en la industria cerámica. Aprovechamiento de diatomitas nacionales", *Cerámica*, 30 (178), octubre 1984.
- 13.- Loredó, P.J.; Verdeja, F.; García, I.J.; Sancho, M.J. "Caracterización de las diatomitas de Río Seco – Piura – Perú", *Bol. Soc. Esp. de Ceram. Y Vidrio*, 38 (5) 403-408 (1998).
- 14.- Luz A.; Sobrino, A.C. "Beneficiamiento de diatomita do Ceará" CETME, (1979).
- 15.- Plafker, G. "Ocurrence of Diatomaceous Earth near Kenai, Alaska". *Geological Survey Bulletin* 10399-B Washington (1956).

TOBA

- 16.- Bansaghi, L.; Szilagyi, "Application of volcanic tuffs in ceramics glazes. *Interceram*, 1 (1983), 27-31.
- 17.- Haribut, C. "Manual de mineralogía de Dana". Ed. Reverte 1974

18.- Hevia, R., Bustos, M. "Caracterización de materiales volcánicos para uso cerámico", (VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, Bs. As. nov/1998).

19.- Hevia, R., Bustos, "Utilización de rocas volcánicas en productos cerámicos", M. Actas del VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios. Bs. As. nov/1998.

20.- Hevia, R., Boggio, N., Biondolillo, "Caracterización de una roca tobacea de la provincia de Mendoza para uso cerámico" P. Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur, Olavarría, Pcia. de Bs. As., mayo/1998.

21.- Khizanishvili, I. "Some physical and chemical properties of glazes based on volcanic rock" *Steklo I Keram.* 27 (11), 1970, 686

22.- Knizek, I. "Development of sewer pipe glazes from volcanic materials". *Ceramic Bulletin*, vol 35, Nº10, (1956), 399-401.

23.- Knizek, I. "Use of volcanic materials in the manufacture of building brick". *Ceramic Bulletin*, vol 35, Nº9, (1956), 363-367.

24.- Magini, F. "Ruolo della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine e degli smalti ceramici".- *Cerámica Informazione*, 171, (1980) 391-398.

25.- Meilán, D. "Conveniencia de la utilización de las tobas volcánicas en la construcción de viviendas económicas". Tesis Profesional, Fac. de Minas, Univ. Guanajuato, México, 1984.

LATERITA

26.- Facincani, E. "Tecnología Cerámica: Los ladrillos, Ed. Faenza Editrice Ibérica, 1992.

27.- Sanessi, G. "Il suoli di Misiones" (Argentina). Acad. Hal. Di Sci. Forestali, Firenze, 1965.

28.- Tcheichvili, L., Caviglia, E. "La laterita como materia prima para la cerámica de la construcción", *Interceram*, Nº 2, 1977.

OBSIDIANA

29.- Andreeva, V.; Fekeldjiev, G. "Use of nonconventional raw materials in ceramic production", *Ceramics International*, 12 (1986), 229-235.

30.- Hevia, R.; Centrito, N.; Novaes, P.; Bernardin, A.; Durán, A. "Introducción a los esmaltes cerámicos". Faenza Editrice Ibérica, 2002.

31.- Mari, E. "Los vidrios", Ed. Americalee, 1982.

32.- Stefanov, S.; Batschwarov, S. "Smalti Ceramici", Faenza Editrice, 1991.

CENIZA VOLCÁNICA

33.- Bransagui, J. "Application of volcanic tuffs in ceramic glaze". *Interceram* 1, 1983, 27-31

34.- Ferrandis, V. "La porosidad y su influencia sobre las propiedades técnicas de los productos cerámicos". *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio* (21), Nº 4-5, 1982.

35.- Hevia, R., Pinto, A., Frade, J., Meilán, D. "Aprovechamiento de cenizas volcánicas en materiales cerámicos para la construcción", Actas del 38º Congreso Brasileño de Cerámica, Blumenau, SC. Brasil, junio/1994.

36.- Viramonte, J.; Alonso, R. "Geología y metalogenia de la Puna". *Estudios Geológicos*, 43 (4-3), 393-407, Madrid (1988).

PERLITA

37.- Destefanis, H.; Erdmann, H.; Viramonte, J. "Characterization of expansive volcanic material (Perlites) by I.R. Spectroscopy and Thermic analysis (TG and DTA)". *Lat. Am. J. Chem Eng. Appl. Chem.* 17: 301-313 (1987).

38.- Destefanis, H., Hevia, R. "Caracterización de perlitas de la región noroeste de la República Argentina", Actas del VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractario. Nov/88.

39.- Khizanishvili, G.; Mamaladze, A. "Uses of perlite in domestic porcelain bodies", *Glass and Ceramics*, 23 (1966) 11, 616-617

40.- Khizanishvili, G.; Aizengerg, A. "Peerlite in the production of low-

voltage electrical porcelain”, *Glass and Ceramics*, vol.24, Nº2, 93-94, (1967).

41.- Khizanishvili,G; Mamaladze,A. “Physicomechanical and physicochemical properties of perlite-containing sanitary-construction semiporcelain articles”, *Glass and Ceramic*, vol27, Nº3, 172-174, (1970).

42.- Khizanishvili,G; Mamaladze,A. “Mullite formation in porcelain bodies containing perlite”. *Glass and Ceramic*, vol26, Nº10, 608-611, (1969).

43.- Hevia, R., Inocencio, A. “Aprovechamiento de un residuo de la industria minera, en la fabricación de pastas de gres”. *Actas del X Congreso ATACER 2000*, Bs. As. Argentina. 18-20/nov/2000.

44.- Mc Birney,A.; Murasa,T. “Rheological properties of magmas”. *Ann.Rev. Earth Planet. Science*. 12:337-357. (1998).

45.- Mogilski,L. “Use of perlite in the production of electrical porcelain” *INTERCERAM*, vol 39, Nº1, 24-25, (1990).

46.- Onoda,G.; Hench,L. “Ceramic processing before firing”, *Wiley-Interscience Publications*, (1978).

CENIZA DE CARBÓN

47.- Caligaris,R.; Quaranta,N.; Caligaris,M.; Benavides,E. “Materias primas no tradicionales en la industria cerámica”, *Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid.*,39 (5) 623-626 (2000)

48.- Deriberé,M., Esme,A. “La bentonita”. *Ed. Aguilar* 1972

49.- Gippini, E. “Pastas cerámicas”, *CIDE*, Madrid, España, 1979

50.- Tcheichvilli, L., Bustos, M. “Aprovechamiento de ceniza de carbón en cerámica”, *Actas del I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractario*, Torremolinos, España, Junio/1982.

CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

Materiales cerámicos

51.- Hevia, R., Boggio, N., Kadener, M., Inocencio, A. “Materias primas no convencionales en la industria cerámica: Aprovechamiento de ceniza de cáscara de arroz”, *Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur*, Olavarría, Pcia. de Bs. As., mayo/1998.

52.- Hibrain,D.; Sallam,E. “Suitability of active silica from agricultural waste for improving alumina porcelain”. *Trans. Journal of British Ceramic Society*, 79, 154-157 (1998).

53.- Norton,F. “Elements of ceramics”, *Addison- Wesley Publishing Co.*, London, 1974.

54.- Singer y Singer “*Enciclopedia de Cerámica Industrial*”, Ed. Urmo, 1976.

55.- Vittel,C. “*Cerámica: pastas y vidriados*”, Ed. Delta S.A. ,Vevey, Suiza, 1978.



Figura Nº 4: Muestrario de esmaltes basálticos.



Figura Nº 5: Esmaltes aplicados en botellas de gres.



Figura Nº 28: Expansión del cuerpo cerámico.



Figura Nº 2: Taza torneada.



Figura Nº 3: Plato torneado Tazas coladas.

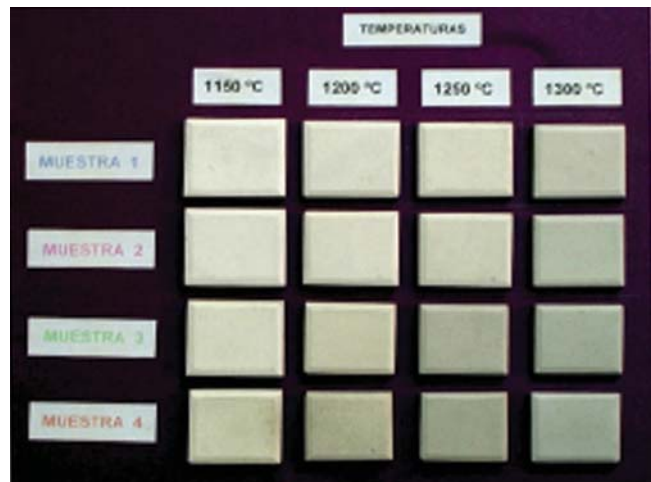


Figura Nº 15: Bizcochos de gres con perlita.

Síntesis de Wollastonita

- 56.- Hevia, R., Hevia, J.P. "Síntesis de wollastonita a partir de ceniza de cáscara de arroz", *Actas del 41º Congreso Brasileño de Cerámica, San Pablo, Brasil, junio/1997.*
- 57.- Ibáñez, A.; Sandoval, F. "La wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas". *Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid., V32, Nº6, 349-361, 1993.*
- 58.- Kurczyk, G. Wuhrer, J. "Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies", *Interceram, Nº2, 119-1124, 1971*
- 59.- Rieger, K. "Wollastonite", *Ceramic Bulletin, V70, Nº5, 880-890, 1991.*
- 60.- Verduch, A. "Etapas iniciales de la reacción entre la cristobalita y el carbonato de calcio", *Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid., V3, Nº6, 1964.*

Desarrollo de cristobalita

- 61.- Hevia, R., Hevia, J.P. "Obtención de cristobalita a partir de ceniza de cáscara de arroz", *Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur. Olavarría, pcia. Bs. As., mayo/1998*
- 62.- Kirsch Helmut, "Mineralogía aplicada". *EUDEBA, marzo/1980*
- 63.- Hofmann, F.A. "The use of cristobalite as a white extender". *Quarzwerke GmbH. Frechen. Germany, 1990.*
- 64.- "Materials Handbook for traditional and advanced ceramic". *Ceramic Industry, pag.111-117. enero/1980.*

- 65.- "Minerals in paint". *Industrial Minerals (12), 1985*
- 66.- Van Aken, L. "The use of cristobalite in the paint industry". *Journal of the oil & color chemists' association, febrero/1994.*



Fig. Nº 29: Muestra A.



Fig. Nº 30: Muestra B.



Fig. Nº 31: Muestra C.



Fig. Nº 32: Muestra D.

CMA MINERA
Compañía Minera Argentina



Bentonita - Carbonato de Calcio - Cuarzo - Diatomita
Feldespato - Talco - Zeolita

Depósito: Vélez Sarsfield 6459 - Munro (1606), Pcia. de Bs. As.
Tel/fax: (54-11), 4790-4659, 15-4091-9449. mineracma@hotmail.com

GALAY MINERALES

Cerviño 3965 - 3º 12 (1425) Bs. As.
Telefax: 4806-2301

Caolín	Feldespato
Carbonato de calcio	Fluorita Flotada
Cuarzo	Oxido de hierro
Dolomita	Talco

CALIDAD CONTROLADA

CALINGASTA MINERALES S.R.L.
EXPLORACIÓN Y MOLINDEA



Bentonitas, Carbonatos de Calcio de Caliza y Calcita y Aluminosilicatos
CALINGASTA® de Alta Calidad.
Importación - Exportación

Urquiza 299 - (5423) - Rawson - San Juan - Argentina
Tel.: 0264 - 434-1757 Tel./Fax.: 0264 - 4343438

MATERSER S.A. Materiales y Servicios

Proveedores, desde el año 1994, de arcilla roja, en bruto y triturada, para la fabricación de revestimientos cerámicos. Garantizamos la no contaminación de nuestro producto. Servicios a empresas mineras

Giovanelli 2847 - (B7400IHA) Olavarría. Pcia. de Bs.As.
Tel.: (02284) 445322 materser@speedy.com.ar

ARETRA S.R.L.

Arenas Silíceas (Si O₂ 99%) para la Industria y Fundición (AFS 70). Molienda de Vidrios y Minerales

Oficina: Av. R. Balbín y D.I. Geranios, Shopping Bv. San Martín 2453
1684 El Palomar - E-mail: aretra@sinectis.com.ar
Tel.: 4751-1744 Planta: Juan 23, 4000 - L. de Zamora

Representantes en la Argentina de fábricas químicas de la Federación Rusa.

Embarques directos de **Fluosilicato de Sodio** desde las plantas productoras. Excelentes calidad y precios.



Tel.: 011- 4331-1893 Tel./Fax: 011-4331-2130, invest21@ciudad.com.ar

TAMICES ZONYTEST



REY & RONZONI S.R.L.
Chacabuco 348 - (C1069AAH) Bs. As. - Tel./Fax: 4331-4977
info@reyronzoni.com.ar - www.reyronzoni.com.ar

Cristal y Vidrio

Formulación - Desarrollo
Materia Prima - Proceso - Calidad

Gabriel Adrián Borsella
hyalos@yahoo.com.ar - Tel.: (54-11) 4216-4339

