

Caolín de Poveda de la Sierra (Guadalajara): Caracterización, Propiedades Cerámicas y Análisis Mineralógico de Fases con la Temperatura

/ PEDRO J. SÁNCHEZ-SOTO (1)* / ANTONIO RUIZ-CONDE (1) / LUIS PÉREZ-VILLAREJO (2)
/ SERGIO MARTÍNEZ-MARTÍNEZ (2) / LAURA MORALES (3) / EDUARDO GARZÓN (3)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, centro mixto CSIC-US, c/Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla (España)

(2) Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Linares, Universidad de Jaén, c/Alfonso X El Sabio, 28, 23700 - Linares, Jaén (España)

(3) Departamento de Ingeniería Rural, Universidad de Almería, La Cañada de San Urbano, 04120-Almería (España)

INTRODUCCIÓN

En los últimos 25 años del siglo pasado se realizaron varios estudios sobre la geología y génesis del yacimiento de Caolín de Poveda de la Sierra (Guadalajara), destacando los de *Martín Vivaldi (1968)* y *Galán Huertos y Martín Vivaldi (1973)*. En particular, destaca la excelente monografía sobre "El Caolín en España" de *Galán Huertos y Espinosa de los Monteros (1974)*, editada por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, que puede considerarse una obra clásica. En ella se clasifica este yacimiento de arenas caoliníferas blancas perteneciente al Tipo I, Cordillera Ibérica, Subtipo Utrillas. Estos autores consideran que la caolinización tuvo lugar fundamentalmente en el área madre, pero el proceso continuó en la cuenca de sedimentación, por lo que el caolín es sedimentario en cuanto que ha sido transportado y depositado como tal, y en parte es residual por haberse formado in situ, en la cuenca.

Con posterioridad se realizaron también estudios e importantes contribuciones, destacando el estudio de dicho yacimiento y descripción de la planta de procesado (Empresa Caobor S.A.) llevado a cabo por *Leguey y Doval (1987)*, publicado dentro del "Guidebook for Excursions" con ocasión del Congreso Internacional Euroclay de 1987. Estos autores mencionan que las arenas caoliníferas blancas están constituidas por un 80 % de cuarzo y un 20 % de caolini-

ta, además de proporciones muy inferiores de felDSPatos y mica. Otras investigaciones de años siguientes se han focalizado en las aplicaciones cerámicas de dicho caolín, una vez ha sido procesado para eliminar impurezas, principalmente cuarzo y mica, y así aumentar el contenido en caolinita (*Liu et al., 1994; Requena et al., 1996*).

Algunos estudios más recientes en la década del 2000 se han ocupado de las aplicaciones del caolín de Poveda en el procesado de materiales avanzados con alto contenido en mullita y compósitos a base de mullita, materiales con interesantes aplicaciones como refractarios, filtros de alta temperatura, materiales aislantes y sustratos por ejemplo con aplicación en electrónica (*Pascual et al., 2000; Pascual et al., 2002; Ruiz-Conde et al., 2009*).

Sin embargo, quedaba pendiente un estudio de dicho caolín en el que se investigaran con detalle sus propiedades cerámicas, previa caracterización de la materia prima de partida, así como un análisis mineralógico del desarrollo y evolución de fases cristalinas (mullita y cristobalita) con la temperatura. Este es el objetivo del presente trabajo, además de servir como contribución en este homenaje al Profesor Emilio Galán Huertos.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se ha utilizado una muestra de caolín

de Poveda de la Sierra procedente del tratamiento industrial de las arenas caoliníferas que constituyen el caolín bruto, en una moderna planta de procesado. El producto resultante se garantiza que posee un contenido en partículas de tamaño inferior a 63 μm mayor del 90 % en peso.

El análisis granulométrico de distintas fracciones se ha realizado por sedimentación de acuerdo con las normativas propuestas por el Grupo de Trabajo de los Caolines Españoles (*Galán Huertos y Espinosa de los Monteros, 1974*). Como dispersante se empleó hexametafosfato sódico. El análisis químico de la muestra se realizó por Absorción Atómica, excepto sodio y potasio que se realizó por emisión, previa disolución de la muestra siguiendo el método de disolución ácida (*Pérez-Rodríguez et al., 1985*). El contenido en sílice y la pérdida de peso (1000°C/1hora) se determinaron por gravimetría. Los resultados del análisis químico se comprobaron también mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) preparando pastillas prensadas. Para el análisis mineralógico de la muestra original se empleó Difracción de Rayos X (DRX) con radiación $\text{CuK}\alpha$. Asimismo, la muestra se estudió por espectroscopía infrarroja (IR) empleando pastillas de KBr (2 mg de muestra y 400 mg de KBr) que se examinaron desde 4000 hasta 200 cm^{-1} . En la caracterización de la muestra también se utilizó el análisis térmico gravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) a una veloci-

palabras clave: Caolinita, Mullita, Cristobalita, Porosidad.

key words: Kaolinite, Mullite, Cristobalite, Porosity.

dad de calentamiento de 10°C/min, con 35 mg de muestra en crisol de Pt y alúmina calcinada como material de referencia. Asimismo, se realizó un estudio morfológico de la muestra de caolín empleando microscopía electrónica de transmisión (MET).

En cuanto al estudio cerámico, se realizó en primer lugar un análisis térmico dilatométrico empleando un dilatómetro horizontal y velocidad de calentamiento de 6°C/min, utilizando probetas cilíndricas obtenidas por colaje en moldes de yeso, tanto así preparadas a efectos también de caracterización del material original, como una vez tratadas a 1000°C durante 1 minuto. Se prepararon una serie de probetas cilíndricas de unos 30 g de peso y un 5 % en peso de agua mediante prensado uniaxial a 40 MPa. Una vez secas a 110°C, las probetas se sometieron a distintos tratamientos térmicos en un horno de laboratorio desde 1000 hasta 1500°C con 2 horas de permanencia a cada temperatura. Las probetas se examinaron para determinar la variación de contracción lineal con la temperatura, pérdida de peso, capacidad de absorción de agua, densidad aparente y porosidad abierta de acuerdo con la normativa vigente.

Por último, la evolución de las fases cristalinas con la temperatura se estudió realizando un análisis mineralógico por DRX empleando las probetas tratadas térmicamente, previa trituración y molienda. La microestructura en superficie de fractura se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La distribución de tamaños de partícula de la muestra indica que el contenido en fracción inferior a 2 µm es elevado (46 % en peso) y también entre 20 y 2 µm (47 %). En general, estos resultados indican que se cumple lo que asegura el pliego de condiciones bajo las que se comercializa de presentar un contenido de partículas con un tamaño inferior a 63 µm mayor del 96 %. La microscopía MET permite comprobar el tamaño y distribución de las partículas de caolinita, con una buena morfología pseudo-hexagonal de los cristales y sin presentar una acumulación de cristales formando paquetes o agrupaciones.

Los datos de análisis químico confirman un alto contenido en sílice (47.98 %) y alúmina (38.10 %), muy próximos al teórico que presenta la caolinita, así

como la pérdida de peso por tratamiento térmico a 1000°C, que corresponde a la deshidroxilación de la caolinita presente y es de 12.26 %, lo que indica que debe estar en elevada proporción relativa. El contenido en impurezas es poco relevante, destacando únicamente un bajo contenido en óxidos de hierro y titanio (0.23 % en total), lo cual es de interés en cuanto a la blancura que presenta esta muestra, así como el contenido en óxido de potasio (0.43 %), pues el de sodio es irrelevante (0.04 %), que se asocia a la presencia posiblemente de moscovita o feldspatos alcalinos que no se han eliminado completamente en el procesado de la materia prima caolinítica. En general, estos resultados están de acuerdo con precedentes anteriores. Por ejemplo, *Liu et al. (1994)* dan un 37.0 % de alúmina y *Leguey y Doval (1987)* presentan análisis de muestras con 33.10-40 % de alúmina y todos estos autores dan pérdidas de peso a 1000°C en el intervalo 13.0-9.90 %.

El estudio por DRX confirma el alto contenido en caolinita de la muestra, así como su elevado grado de cristalinidad, lo que está acorde con los resultados de análisis químico y MET. Se detectan también cuarzo y mica potásica en una baja proporción relativa, minerales que acompañan a la caolinita en el yacimiento. Se estima una proporción de caolinita superior al 85-90 %, siendo el resto cuarzo y mica. El espectro IR de la muestra está también en consonancia con los resultados anteriores, con predominio de las bandas IR asociadas a la caolinita presente en elevada proporción.

Los diagramas de TG-ATD de la muestra son típicamente de una caolinita, con el característico efecto endotérmico a 550°C que corresponde a la deshidroxilación de caolinita y destrucción de su red cristalina por la pérdida del agua de su estructura con formación de "meta-caolinita", presentando la mayor pérdida de peso en el diagrama TG, entre 420 y 630°C. Se observa también el típico efecto exotérmico de la caolinita en el diagrama de ATD antes de los 1000°C y sin pérdida de peso por análisis TG. La observación del efecto exotérmico de ATD a una temperatura cercana a 1000°C, en concreto 980°C si la velocidad de calentamiento es de 10°C/min, ha sido atribuido a la formación de núcleos de mullita o a una fase espinela de silicio y alúmina (γ -alúmina en solución sólida) o ambas, puesto que a las velocidades de calentamiento del ensayo dinámico de ATD ambas

fases, mullita y espinela, tienen la posibilidad de formarse de forma concurrente (*Pask y Tomsia, 1991; Schneider y Komarneni, 2005*). En este sentido, *Okada (2008)* ha mostrado las diferencias en energía de activación para la mullitización partiendo de diversos precursores Si-Al. Sin embargo, la formación de un efecto exotérmico en la curva de ATD de caolinita se debe a una liberación de energía asociada con la transformación del ión Al a una coordinación seis más estable, facilitando así la formación de núcleos de mullita con una segregación de sílice amorfa, como se demostró por espectroscopía MAS-NMR (*Sanz et al., 1988; Sánchez-Soto et al, 1997*).

El análisis térmico dilatométrico es típico de una caolinita con dilatación hasta llegar a los 600°C y una rápida contracción en la muestra debido a la deshidroxilación de la caolinita y que prosigue así hasta los 900°C y temperaturas superiores. Cuando se estudia por esta técnica una probeta previamente tratada a 1000°C, que ya no presentaría contracción a temperaturas por debajo de 1000°C, únicamente se observa la dilatación lineal de la muestra por tratamiento térmico, poniéndose en evidencia el efecto de transformación alfa beta del cuarzo presente que se detecta entre 550-600°C y que no se aprecia por ATD debido a la proximidad de su efecto a 570°C con el intenso y ancho efecto endotérmico de deshidroxilación de la caolinita.

En cuanto a las propiedades cerámicas de esta muestra, los resultados obtenidos en las determinaciones realizadas por tratamiento térmico desde 1000 a 1500°C de las probetas prensadas han permitido conocer que los valores de contracción lineal hasta 1200°C son inferiores al 3 % y prácticamente constantes, pero se incrementan por encima de esa temperatura, en dos etapas, hasta llegar a alcanzar un 7 % a 1400°C y un máximo de 11.5 % a 1500°C. La densidad aparente, a su vez, se mantiene en valores bajos (1.8 g/cm³) hasta 1200°C, incrementándose con la temperatura de tratamiento, también en dos etapas, hasta llegar a 2.54 g/cm³ por tratamiento térmico a 1500°C cuando el grado de sinterización es mucho mayor. Otras propiedades cerámicas, como son la capacidad de absorción de agua y porosidad abierta, siguen un perfil de evolución similar, con valores de porosidad abierta de 33 % en volumen que permanece constante desde 1000 hasta 1150°C y una posterior disminución al aumentar la temperatura, siendo

de 21 % a 1400°C; por último, la capacidad de absorción de agua es prácticamente nula a 1500°C, la porosidad abierta mínima y el grado de sinterización máximo. Por encima de 1500°C, con 2 horas de tratamiento, ya se producen deformaciones en las probetas.

El análisis mineralógico por DRX empleando las probetas tratadas térmicamente ha permitido estudiar la evolución de las fases cristalinas con la temperatura. En primer lugar, se puede observar que la única fase cristalina presente a 1000 y 1100°C es el cuarzo, impureza original de esta muestra, así como un fondo del diagrama DRX que asocia a una gran cantidad de material no cristalino producido en la deshidroxilación de la caolinita y formarse "metacaolinita". La formación de una mullita primaria, originada a partir de la descomposición térmica de "metacaolinita", se puede observar por DRX que es incipiente a temperaturas de 1000-1150°C y más notable hasta 1300°C. Es decir, a 1150°C comienza a detectarse la presencia de mullita, pero con una baja cristalinidad, aumentando ésta en el intervalo 1200-1250°C coincidiendo con el incremento de la densidad aparente del material. Por encima de esta temperatura, desde 1300°C, la mullita ya se ha desarrollado y se identifican todos sus espaciados, presentando una alta cristalinidad con resolución de su típico doblete (3.40 y 3.42 Å) que es característico a 1500°C. Las difracciones del cuarzo presente al principio van disminuyendo con la temperatura de tratamiento, de tal forma que no se detecta a 1500°C.

La fase cristobalita (difracción principal a 4.07 Å) se aprecia ya con un tratamiento térmico por encima de 1250°C, aumenta a 1300-1400°C y sigue persistiendo a 1500°C. La sílice amorfa que se segrega por tratamiento térmico al nuclearse mullita, aspecto ya mencionado en el estudio de esta muestra por ATD, después cristaliza como cristobalita a temperaturas superiores a 1300°C, como se aprecia mediante el análisis mineralógico por DRX de acuerdo con Liu et al. (1994). La presencia de esta fase va en detrimento de la resistencia a los cambios bruscos de temperatura del material térmicamente tratado. Ello se debe a los fenómenos de dilatación que presenta por una transformación de fase de tipo desplazativo.

Las microestructuras de las probetas tratadas térmicamente a 1300-1500°C al ser estudiadas por MEB son de inte-

rés porque se puede observar un entramado de cristales aciculares de mullita, confirmados por análisis EDX, embebidos en una fase vítrea en la que presumiblemente se ha disuelto el cuarzo. A temperaturas inferiores a 1300°C, estos cristales de mullita no están tan desarrollados, como indican también los resultados del análisis mineralógico por DRX. Se puede apreciar por MEB que los cristales de cuarzo, confirmados por análisis EDX, están presentes y distribuidos de forma homogénea en el material que todavía no presenta características propias de una vitrificación. Sin embargo, al aumentar la temperatura, se comprueba que los cristales de cuarzo se van integrando por disolución en la matriz e incorporándose a la fase vítrea, lo que está de acuerdo con su desaparición según el análisis mineralógico de DRX y el mayor grado de sinterización del material.

Un estudio realizado mediante aplicación de los diagramas de equilibrio de fases está de acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, que presupone la formación de una fase líquida en el tratamiento térmico y que se inicia a 985°C; ésta, al enfriar después las muestras a temperatura ambiente, se transforma en fase vítrea. Su proporción relativa aumenta con la temperatura y ejerce su influencia en la sinterización del material. Su composición química es fundamentalmente silicoaluminosa y contiene iones formadores de vidrio que tienen su origen en las impurezas presentes, puestas en evidencia por medio del análisis químico y mineralógico.

REFERENCIAS

Galán, E. y Espinosa de los Monteros, J. (1974): *El Caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Arganda del Rey, 230 p.

– y Martín Vivaldi, J.L. (1973): *Caolines españoles: geología, mineralogía y génesis*. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 12, 79-98.

Leguey, S. & Doval, M. (1987): *Kaolin deposit at Poveda de la Sierra (Guadalajara) and Processing Plant of Caobar S.A., Excursion C*, in "Guidebook for Excursions", The Sixth Meeting of the European Clay Groups, 7-10 sept. 1987, ed. M. Ortega Huertas, University of Granada, Servicio de Publicaciones, 55-67.

Liu, K.C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S., de Aza, S. (1994): *Time-Temperature Transformation Curves for Kaolinite- α*

Alumina. J. Am. Ceram. Soc., 77, 1545-1552.

Martín Vivaldi, J.L. (1968): *Kaolin deposits of Spain*. XXII Intern. Geol. Congress, 15, 225-261.

Okada, K. (2008): *Activation energy of mullitization from various starting materials*. J. Eur. Ceram. Soc., 28, 377-382.

Pascual, J., Zapatero, J., Jiménez de Haro, M.C., Varona, I., Justo, A., Pérez-Rodríguez, J.L., Sánchez-Soto, P.J. (2000): *Porous mullite and mullite-based composites by chemical processing of kaolinite and aluminium metal wastes*. J. Mater. Chem., 10, 1409-1414.

–, Ramírez del Valle, A.J., Sánchez-Soto, P.J. (2002): *Fabrication of layered mullite-SiAlON-SiC composites from a preform by nitration and oxidation*. Materials Science Forum, 338, 43-48.

Pask, J. & Tomsia, A.P. (1991): *Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite*. J. Am. Ceram. Soc., 74, 2367-2373.

Pérez-Rodríguez, J.L., Maqueda, C., Justo, A. (1985): *Pyrophyllite determination in mineral mixtures*. Clays Clay Miner., 33, 563-566.

Requena, J., Bartolomé, J.F., Moya, J.S., de Aza, S., Guitián, F., Thomas, G. (1996): *Mullite-Aluminosilicate Glassy Matrix Substrates Obtained by Reactive Coating*. J. Eur. Ceram. Soc., 16, 249-254 (1996).

Ruiz-Conde, A., Pascual, J., Garzón, E., Morales, L., Raigón, M., Sánchez-Soto, P.J. (2009): *Processing of mullite and mullite-based ceramic composites from metal wastes and by-products of mining*, in "First Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy", eds. F.A. López et al., CENIM, Madrid, 144-147.

Sánchez-Soto, P.J., Pérez-Rodríguez, J.L., Sobrados, I., Sanz, J. (1997): *Influence of Grinding in Pyrophyllite-Mullite Thermal Transformation Assessed by 29-Si and 27-Al MAS-NMR spectroscopies*. Chem. Mater., 9, 677-684.

Sanz, J., Madani, A., Serratos, J.M., Moya, J.S. de Aza, S. (1998): *Aluminum-27 and Silicon-29 MAS NMR Study of the Kaolinite-Mullite Transformation*. J. Am. Ceram. Soc., 70, 837-842.

Schneider, H., & Komarneni, S. (2005): *Mullite*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 325 p.