

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL
DE KANDITAS ARGENTINAS

Dr. Angel R. Rossini

Dr. Enrique Pereira*

Dr. Luis A. Mennucci

Serie II, nº 195

Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P.

OBJETO

El presente trabajo forma parte de un estudio general de identificación, medida y correlación de propiedades, de minerales arcillosos argentinos, pertenecientes al grupo de las kanditas, de actual empleo en la industria argentina.

En esta etapa se ensayaron, mediante la técnica del Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.), sesenta muestras de minerales "caoliníticos" de origen nacional, provenientes de yacimientos en explotación o de stock de fabricantes de productos refractarios. Las diferentes muestras han sido sometidas a ensayo en su condición original, sin otros tratamientos que los de molienda y tamizado necesarios para su homogeneización, con el fin de no alterar su comportamiento térmico.

INTRODUCCION

Los minerales del "caolín" (kanditas)

El término "kanditas" ha sido adoptado por "The Nomenclature Sub-Committee of the clay minerals group", de la Mineralogical Society, Londres, en el año 1955 (1), para designar genéricamente a los minerales hasta ese entonces denominados caoliníticos o del grupo del caolín.

Estos minerales son conocidos como:

Nacrita

Dickita

Caolinita: caolinita T
caolinita pM

Halloysita: Halloysita
Metahalloysita

Anauxita

Alofane

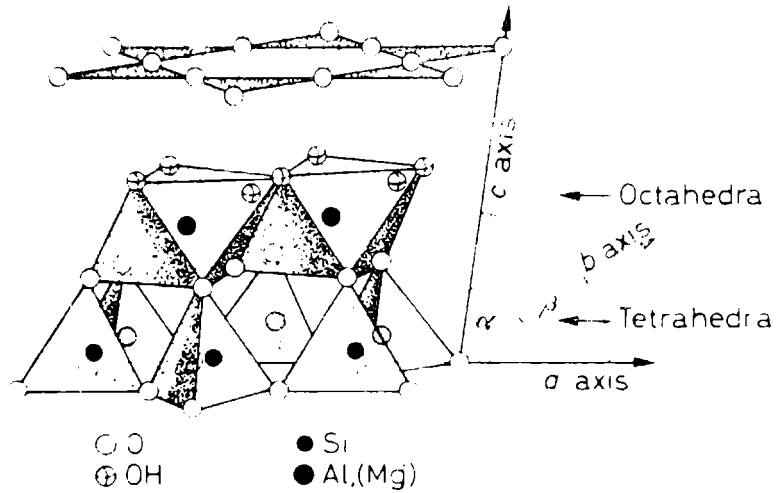


Fig. 1

Estructura cristalina de una caolinita cuando no hay reemplazo de aluminio por magnesio

Estructura

La disposición estructural de los sílico-aluminatos arcillosos está dada por láminas bidimensionales compuestas de tetraedros de SiO₂ y octaedros de Al₂O₃.

En el caso de las kanditas, la unión de dos láminas, una de sílice y otra de alúmina, produce una capa; la repetición de capas, con un espacio intercrystalino, brinda el edificio total (Fig. 1).

La fórmula química Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O cubre aproximadamente a todos los minerales citados anteriormente, con excepción de halloysita (Al₂O₃·2SiO₂·4H₂O), anauxita (aprox. Al₂O₃·5SiO₂·2H₂O) y alofane, este último de estructura no cristalina, constituido por soluciones mutuas de sílice, alúmina y agua.

El A.T.D. de kanditas

De entre los numerosos métodos empleados para la investigación de los minerales arcillosos, el A.T.D. es quizás la técnica más sencilla, aunque su empleo no brinda, en algunos casos, resultados lo suficiente claros como para una total interpretación. Resulta así, de relevante utilidad por su rapidez y, en especial, cuando se la emplea paralelamente con otra técnica (rayos X, petrografía, microscopía electrónica, etc.).

El método de A.T.D. consiste en ubicar a la muestra de material en ensayo, en un block o dispositivo que permita la comparación térmica con otro material, inerte, situado a su lado y sometido el conjunto a un calentamiento o enfriamiento gradual. El registro de la diferencia de temperatura entre las muestras (desconocida e inerte), en función de la temperatura de esta última, brinda un termograma característico, en la mayoría de los casos, indicando el tipo, grado y temperatura de los procesos térmicos sufridos por la muestra en cuestión.

Numerosísima bibliografía puede encontrarse sobre el tema, ya que la citada técnica ha sido empleada en campos tan diversos como el análisis orgánico e inorgánico, metalurgia, físicoquímica (cinética, estructura cristalina, relaciones interfaciales), etc. En algunos casos el tema es tratado de manera general con amplitud (2), en otros, específicamente (3).

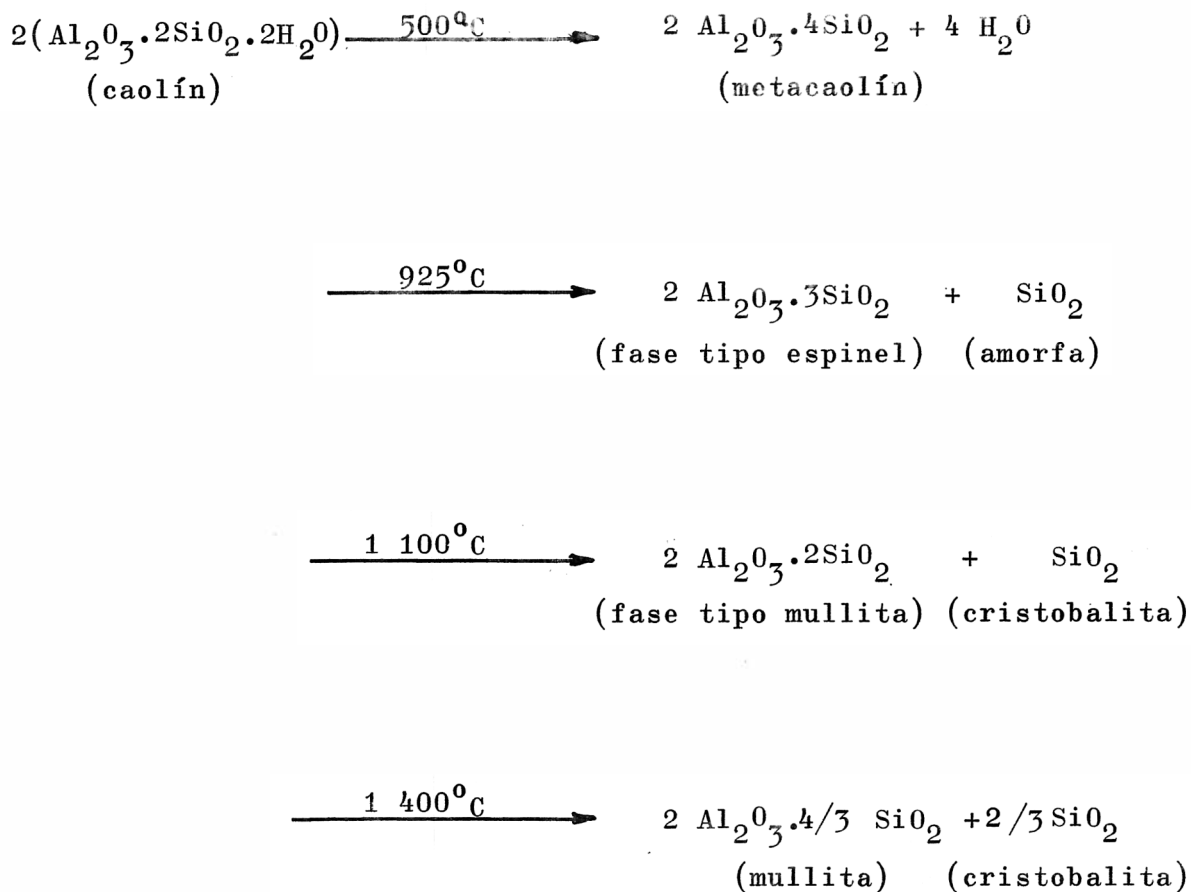
El termograma logrado, notablemente influenciado por las variables del equipo (horno, portamuestras, termoelementos), registrador, y de operación (velocidad de calentamiento, grado de compactación, granulometría, atmósfera, dilución, inerte, etc.), puede ser empleado, después de obtenido en condiciones preestablecidas, y por estudio comparativo, como criterio tanto cuali como cuantitativo. En ambos aspectos, el ajuste de la técnica puede resultar de suma utilidad especialmente, como en el caso presente, cuando sus resultados han de ir a una correlación general de propiedades y comportamientos.

El termograma de las kanditas

Estos minerales sufren por efecto del calor una secuen-

cia de reacciones, con la intervención de compuestos intermedios no totalmente reconocidos. Tal secuencia, así como las temperaturas a las que normalmente se producen los procesos, han sido interpretadas por varios autores, destacándose el siguiente esquema:

Según Brindley y Nakahira (4):



La imposibilidad actual de la interpretación única, reside en el hecho de que la observación mediante rayos X, indica presencia de sustancias de estructura cúbica (a la cual pertenecen los espineles y la γ Al_2O_3), como así también la de tipo cadena, característica de mullita. Es posible la simultánea ocurrencia de todos los procesos citados.

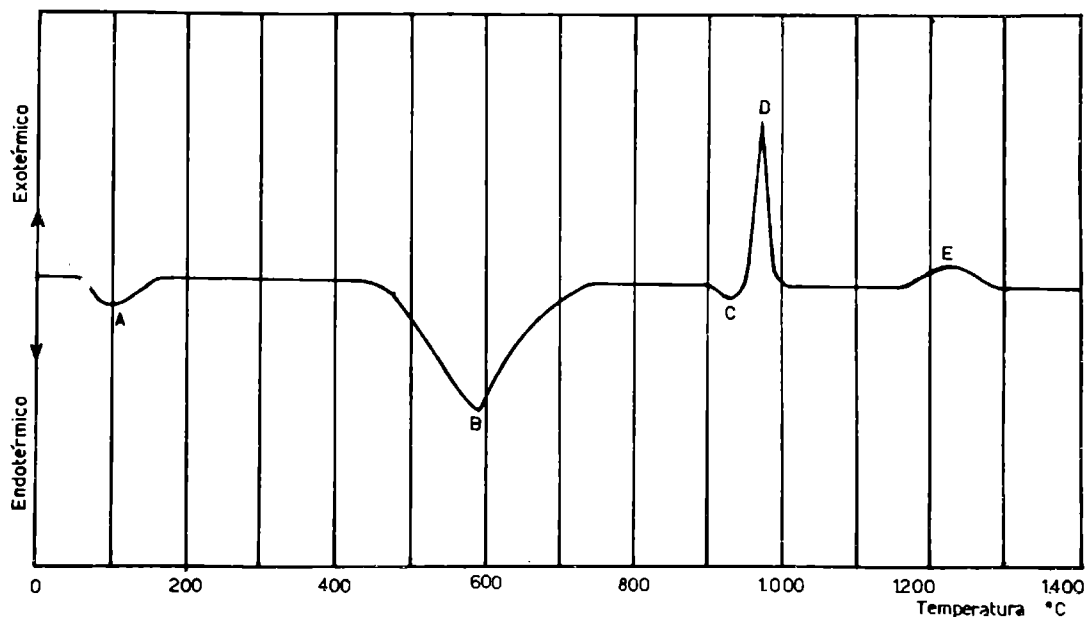


Fig. 2

Curva diferencial idealizada de los minerales
del grupo de las kanditas

Una curva diferencial idealizada de los minerales kandíticos y que interpreta los procesos mencionados, posee las inflexiones endo y exotérmicas indicadas en la fig. 2.

El análisis de las inflexiones, realizado en base a numerosos antecedentes, permite establecer que:

Pico A, primer endotérmico: ocurre a temperaturas menores de 200°C; corresponde a la eliminación de agua no ligada químicamente (absorbida superficialmente sobre las partículas finas, interlaminar o asociada a geles de alúmina y/o sílice).

Pico B, segundo endotérmico: el principal de los que significan absorción de calor; corresponde a la eliminación de agua de estructura (-OH), y lo muestran todas las kanditas con excepción del alofane. Se lo halla entre los 500 y 700°C. La temperatura de pico, su simetría y magnitud, son factores que permiten la identificación de las kanditas entre otros minerales y, entre ellas, a los componentes del grupo.

Pico C, tercer endotérmico: se produce entre los 900 y 950°C y asociado, según citas bibliográficas, a un elevado estado de cristalinidad del mineral arcilloso. Solamente muestras de caolinita T (triclínico) y algunas halloysitas ofrecen esta inflexión, ligada a la remoción de trazas de agua retenida fuertemente en el retículo o bien a un cambio de entropía, como consecuencia de una transición desde un sistema más ordenado a otro con menor orden.

Pico D, primer exotérmico: el más característico del grupo de las kanditas, aparece entre 930 y 980°C; está asociado a la síntesis de mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) y/o cristalización de gamma alúmina (γAl_2O_3).

La magnitud del pico D es afectada, notablemente por el grado de ordenamiento de las capas estructurales; y la presencia de partículas arcillosas de tamaño muy fino,

Pico E, segundo exotérmico: se presenta alrededor de los 1200°C y está asociado a la formación de cristobalita (por cristalización de la sílice amorfa segregada durante la descomposición térmica de la estructura kandítica). La nucleación de mullita parece ser el otro factor que contribuye al desarrollo del citado pico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Condiciones de operación

Siendo la técnica de A.T.D. de tipo comparativo, su empleo exige el cumplimiento de condiciones normalizadas de ensayo. Se han elegido, para nuestro trabajo, las aconsejadas como óptimas por el D.T.A. Sub-Committee of C.I.P.E.A. (5), que son descriptas a continuación:

VARIABLES DE EQUIPO

a) Horno: de tipo cilíndrico, vertical, con desplazamiento en

se sentido; calefaccionado mediante resistencia metálica de tipo Kanthal A; con termocupla de control de Pt-Pr/Rh apoyada en el calefactor. Diseñado y construido en el LE-MIT.

- b) Programador de calentamiento: a disco recortado, de velocidad de giro variable a voluntad, con autotransformador acoplado con servomotor y control tipo "rückführung"; marca Hartmann & Braun.
- c) Registrador: potenciométrico, tipo X_1-X_6/T , con escala de 12 cm de ancho y registro cada 12 segundos; sensibilidad de doble rango simultáneo, por puntos, entre 10,0 a 0,025 mv en mitad de escala, con contratensión graduable y regulada por puntos, marca Hartmann & Braun.
- d) Portamuestras: tipo block; de níquel, con cinco crisoles de 6 mm de diámetro y 10 mm de profundidad (uno central, para la temperatura de referencia y los restantes, radiales y concéntricos, para dos muestras y dos materiales de referencia). El portamuestras se apoya en un tubo de porcelana, el que a su vez se sujeta firmemente a una base metálica.
- e) Termoelementos: de platino-platino con 10 % de radio, de 0,5 mm de diámetro.

El equipo completo puede observarse en la figura 3.

Variables de operación

- a) Velocidad de calentamiento: 10°C por minuto, $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
- b) Material de referencia: caolín lavado, calcinado a 1100°C .
- c) Granulometría: tanto para las muestras en ensayo, como para el inerte, todo el material debe pasar tamiz IRAM nº 70.
- d) Compactación: empaquetamiento natural, sin presión exterior.
- e) Dilución: sin diluir.
- f) Atmósfera: a presión ambiente; oxidante.
- g) Acondicionamiento: las muestras fueron acondicionadas en ambiente de 55% de humedad relativa, previo vacío, durante 90-100 h.

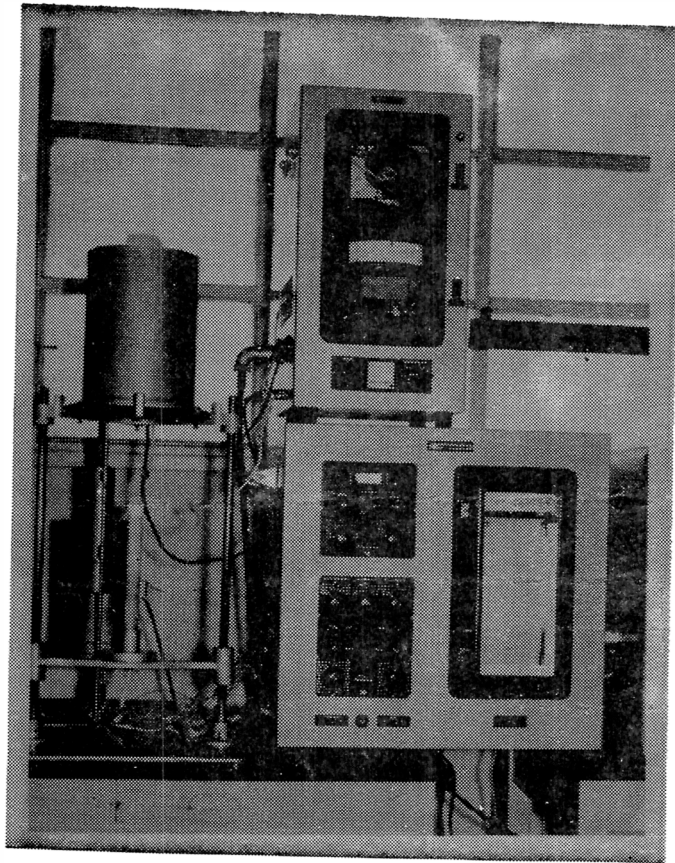


Fig. 5

Vista del equipo utilizado

Datos experimentales

Con el equipo y condiciones de operación citadas anteriormente, se llevaron a cabo los ensayos de análisis térmico diferencial; en una primera etapa, con minerales de estructura conocida y en una segunda con materiales arcillosos nacionales.

Obtención de termogramas de kanditas "patrones"

Se contó con materiales arcillosos de procedencia norteamericana, perfectamente identificados, en su aspecto mineralógico. Los citados minerales fueron:

Kaolinita, de Murfreesbore, Arkansas.

Dickita, de Curay, Colorado.

Halloysita, de Wagon Wheel, Colorado.

Halloysita, Indiana.

Ball Clay, de Atwood.

Los termogramas se observan en la figura 4.

En la figura 5, se ofrecen las curvas de materiales kaolíticos no obtenidos en la oportunidad. Sus efectos térmicos han sido extraídos, para condiciones similares de tratamiento y equipo, de la bibliografía (6).

El examen de los termogramas permite establecer diferencias y similitudes de comportamiento, elementos que en suma han de servir para la identificación, por comparación, de dichos minerales, en materiales arcillosos de diversa procedencia.

Kaolinita

Toda la pérdida de agua, prácticamente ocurre sobre los 600°C en una inflexión simétrica y bien desarrollada. La presencia de alto grado de cristalinidad (buen ordenamiento estructural y de capas) ofrece un pequeño pico (C) endotérmico en los 950°C ; luego, entre 950 y 980°C se desarrolla un gran pico exotérmico, muy agudo. La presencia de material de tamaño muy fino está indicada por la aparición de un pequeño pico (A) entre 100 y 200°C , debido al agua adsorbida por tales partículas.

Dentro de las Kaolinitas, es posible diferenciar, mediante el A.T.D. (y corroborarlo por rayos X) la existencia mineralógica de dos especies:

Kaolinita T: de elevado orden estructural, con cristales de gran desarrollo, pertenecientes al sistema triclinico; su termograma muestra el principal pico endotérmico (B) con gran simetría.

Kaolinita pM: con menor ordenamiento cristalino, con cristales de hábito tendiendo al monoclinico, más pequeños que los del caso anterior; presenta un pico A a causa del tamaño fino de sus partículas, y el pico B asimétrico y a más baja temperatura que el de la T.

El término Kaolinita se emplea cuando no es posible discernir sobre cual de las dos especies mineralógicas se trata.

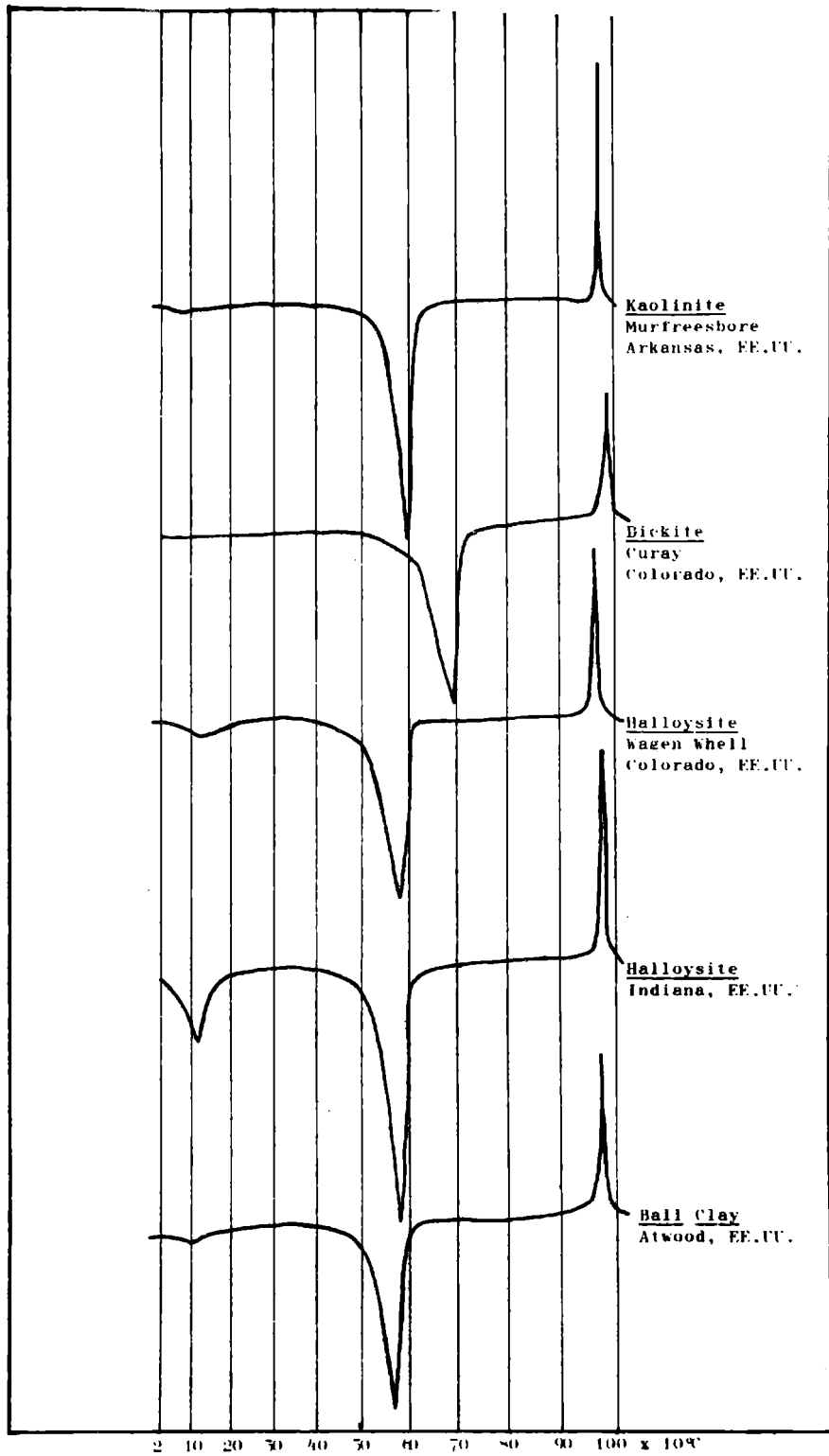


Fig. 4.- Diagramas patrones obtenidos de muestras de arcillas norteamericanas

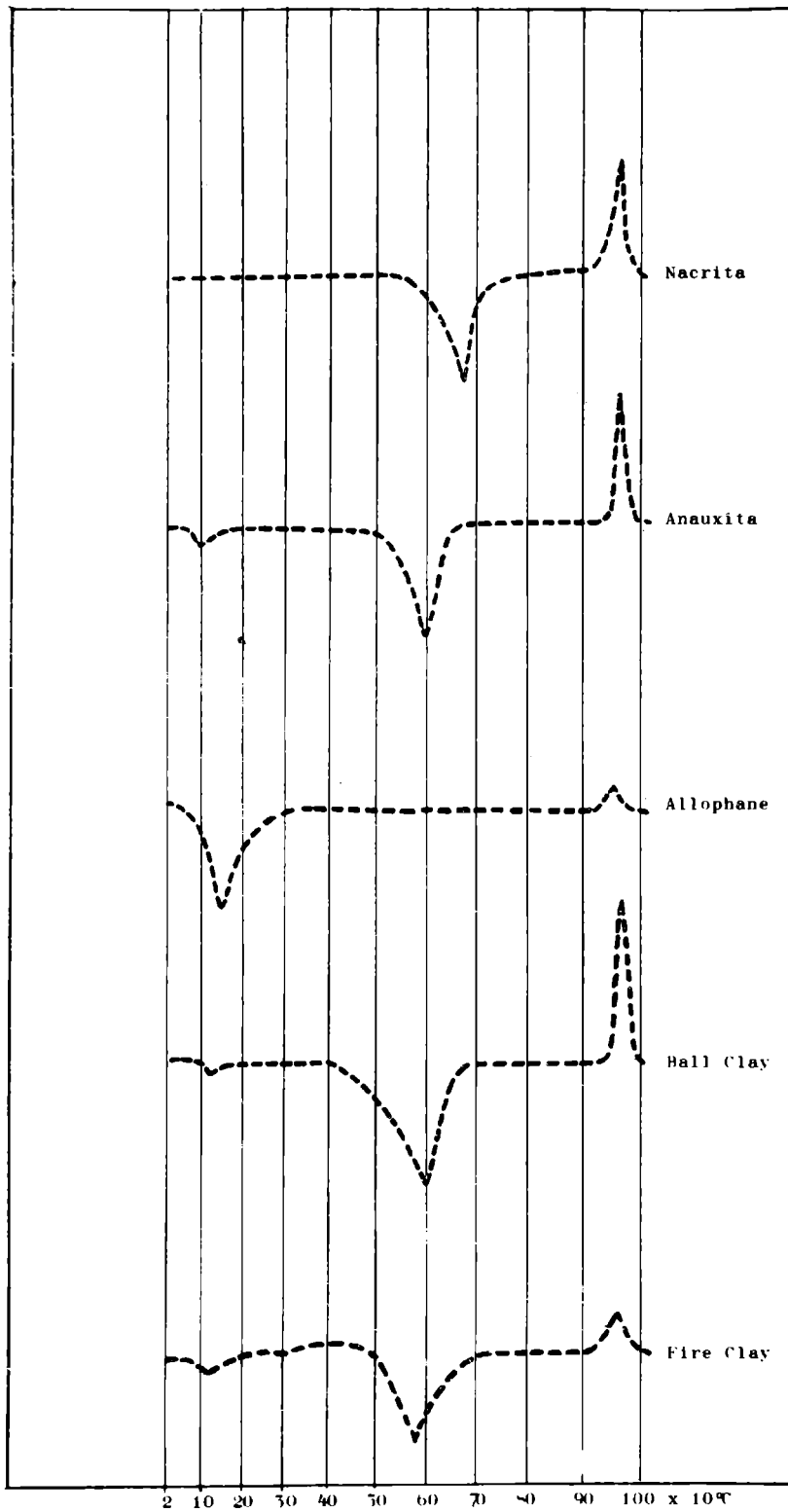


Fig. 5.- Diagramas patrones obtenidos de la bibliografía

Dickita

Se presenta con cristales enormemente desarroliados, de contorno hexagonal, perfectamente diferenciables de los de Kaolinita que también poseen dicho hábito. Térmicamente no presenta el pico A, en razón de no poseer partículas finas; en cambio, es posible notar, respecto a la Kaolinita, una elevación de la temperatura y falta de simetría del pico B. Esto se debe a que la célula unitaria de la Dickita posee un mayor número de láminas en su apilamiento, ya que la Kaolinita sólo lo hace con una. (7).

Halloysita

Ofrece un pico A, que en oportunidades se presenta con magnitud similar al principal B; éste, está normalmente ubicado entre 10 y 20°C más bajo que el correspondiente de la kaolinita. Como en todas las kanditas, el exotérmico D se manifiesta claramente.

Según el grado de hidratación, la halloysita puede presentarse como:

Halloysita, con 4 moléculas de agua, dos de las cuales pueden ser eliminadas a temperaturas tan bajas como los 40°C, lo que da lugar a la formación de Metahalloysita.

Metahalloysita, con 2 moléculas de agua y una notable reducción del pico A.

Ha podido verificarse la influencia del agua interlaminar (pico A), en las propiedades y comportamiento plástico, trabajabilidad y contracción durante el secado de las halloysitas.

Ball Clay

Se trata de una asociación natural de kanditas, con predominio de kaolinitas T y pM sobre halloysitas. Normalmente se presentan impurificadas con mica, cuarzo y materia orgánica. Eventualmente con sulfuros de hierro. Poseen buenas propiedades ligantes.

El termograma correspondiente presenta una forma intermedia entre kaolinita y halloysita, con las características de éstas, pero con mayor anchura de picos, como consecuencia de

la imperfección del material.

Nacrita

Asociada mineralógica y térmicamente a la dickita, aunque el pico B ocurre a unos 20⁰C antes que el de aquélla.

Anauxita

Según algunos autores, la anauxita es una mezcla de kaolinita y sílice amorfa. El pico A que aparece en la anuxita, se lo encuentra frecuentemente en kaolinitas de grano muy fino y en minerales, con desórdenes laminares, de este grupo.

Alofane

Es el mineral del grupo que contiene mayor cantidad de agua y su pérdida ocurre casi totalmente entre 100 y 200⁰C, lo que indica un mecanismo de deshidratación en un sistema coloidal amorfo. No posee el pico B, por no contar con estructura cristalina, lo que ha sido confirmado por análisis con rayos X. Se encuentra generalmente asociado a halloysita metahalloysita.

Fire clay

Se denominan así a aquellas kanditas que ocupan una posición intermedia entre la estructura ordenada de la kaolinita por un lado y la de menor orden de la halloysita por el otro. A diferencia de las ball clay, el pico D se presenta disminuído en altura y de mayor amplitud.

Obtención de termogramas de arcillas nacionales, tipo kanditas

En los termogramas que siguen se muestran los efectos térmicos diferenciales de kanditas nacionales, utilizadas en la actualidad por la industria refractaria.

Las muestras ensayadas, tienen procedencia variada, contándose con minerales de la provincia de Buenos Aires (Claraz, López, Tandil, Balcarce, Mar del Plata, Chapadmalal, Barker);

Neuquén (Ramón Castro, Comallo, Pilcaniyeu, Zapala); La Rioja (La Rioja, Patquia, El Dique, Los Mogotes) y Río Negro.

Los termogramas pertenecen a lo más representativo del yacimiento, aunque, como se verá más adelante, es posible encontrar una marcada variación del tipo de material arcilloso, en una misma mina. De cualquier manera, la observación rápida de las curvas permitirá establecer las diferencias notables existentes entre las materias extraídas de distintas canteras.

Identificación de las muestras

En la figura 6 se muestran los termogramas ofrecidos por arcillas que, desde las más puras a las más impurificadas, se pueden ordenar en base a su contenido predominante del tipo kandítico. En cada caso es posible establecer que:

1. Arcilla Claraz, (Prov. de Buenos Aires). Procedente de un yacimiento caracterizado por la elevada pureza del mineral, con predominio de kaolinita T:
 - a) no presenta el pico A de hidratación, lo que significa tamaño grande de cristales y baja plasticidad;
 - b) con pico B a 600^oC de gran desarrollo y simétrico;
 - c) un elevado ordenamiento estructural, evidenciado por la presencia del pico C;
 - d) un agudo pico D, de gran magnitud, característico de tokanditas, pero muy desarrollado en las kaolinitas y halloysitas.
2. Arcilla López, (Prov. de Buenos Aires). De características similares a la anterior, pero con menor orden estructural (no hay desarrollo del pico C).
3. Arcilla Ramón Castro, (blanca), (Prov. de Neuquén). Muy similar a la arcilla Claraz, pero con partículas de tamaño fino; con buena estructura cristalina.
4. Arcilla de Tandil, (Prov. Buenos Aires). De comportamiento térmico similar a la última de las citadas, aunque por la inflexión ofrecida a 100^oC, se trata de un mineral con ele-

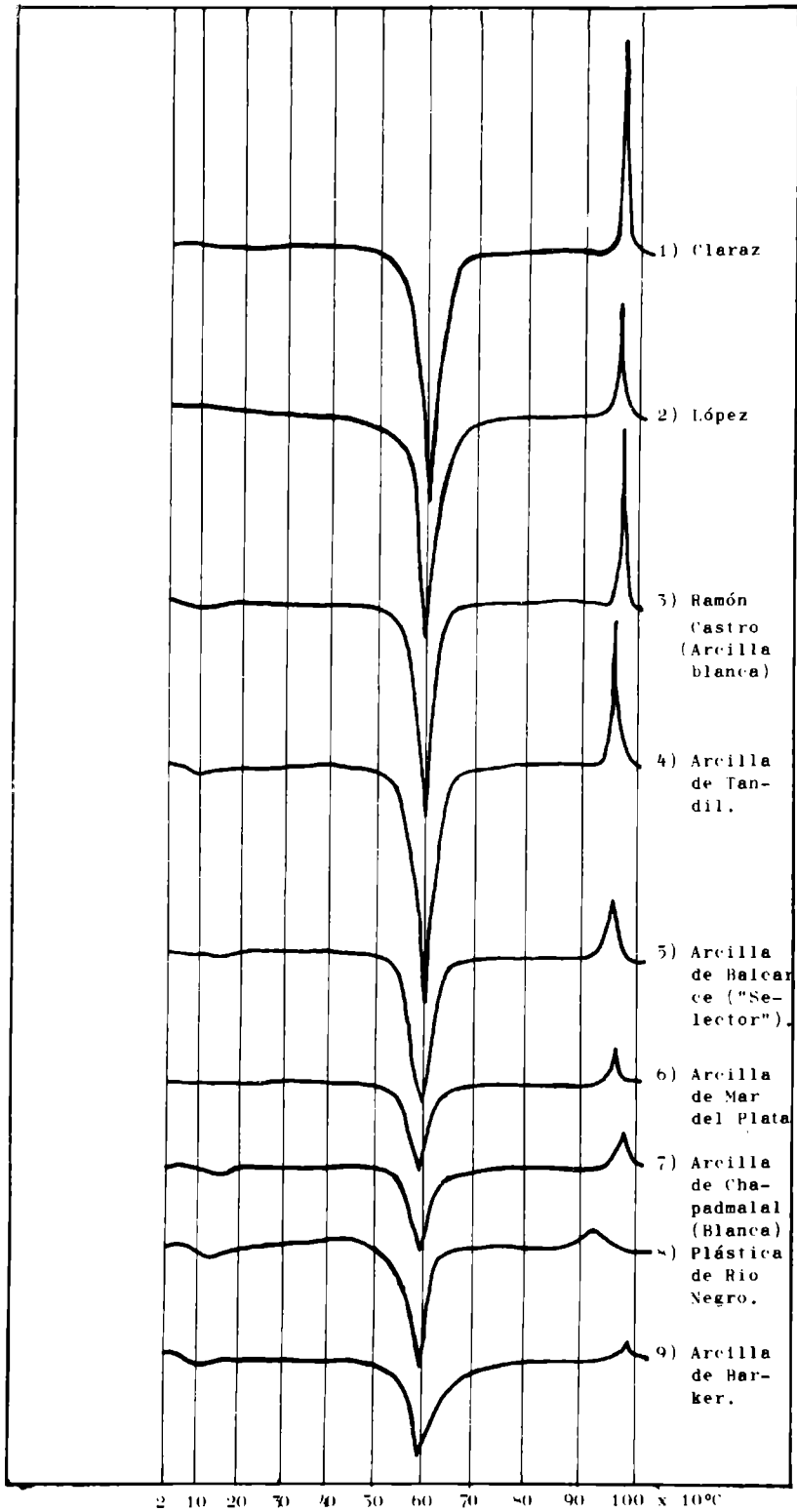


Fig. 6.- Diagramas obtenidos sobre arcillas argentinas

vado contenido de partículas finas y como consecuencia, respecto a aquella un más pronunciado comportamiento plástico.

5. Arcilla de Balcarce, (Prov. de Buenos Aires). Kaolinita, diluída con materiales inertes al A.T.D. o no visibles durante el calentamiento (cuarzo).
- 6 y 7. Arcillas de Mar del Plata y Chapadmalal, (Prov. de Buenos Aires). De características semejantes, kaolinitas diluídas, con tamaño pequeño de partículas, especialmente la última de las mencionadas. El pico D poco desarrollado evidencia desorden estructural.
8. Plástica de Río Negro, (Prov. de Río Negro). Tipo Ball Clay, con materia orgánica de tipo húmico; presumiblemente con notables propiedades ligantes.
9. Arcilla de Barker, (Prov. de Buenos Aires). Tipo Fire Clay, sin materia orgánica, con gran desorden cristalino.

Los termogramas de la figura 7, pertenecen a arcillas de diversa procedencia, con la característica común del elevado contenido en materia orgánica. Esta se presenta en dos tipos, perfectamente diferenciados: la de macropartículas, de aspecto carbonoso, y la húmica, asociada físicoquímicamente a las partículas de arcilla.

- 10, 11, 12 y 13. Arcillas La Riojana, (Prov. de La Rioja). Con elevado contenido en materia orgánica del tipo carbonoso, el que afecta notablemente los termogramas enmascarando picos. En este caso, el más afectado es el B, de deshidratación, pues es superado por el efecto exotérmico provocado por la combustión de la mencionada impureza.

No obstante el enmascaramiento, es posible verificar que el mineral arcilloso predominante en estas cuatro muestras es de tipo caolinítico, siendo la muestra nº 10 Patquia, la que lo contiene en mayor cantidad y en mayor orden estructural. Es de suponer, además, la baja plasticidad de dichas muestras.

- 14 y 15. El Dique y Los Mogotes, (Prov. de La Rioja). Representantes del mismo grupo anterior, aunque con menor contenido de material orgánico, y el que evidencia estar en

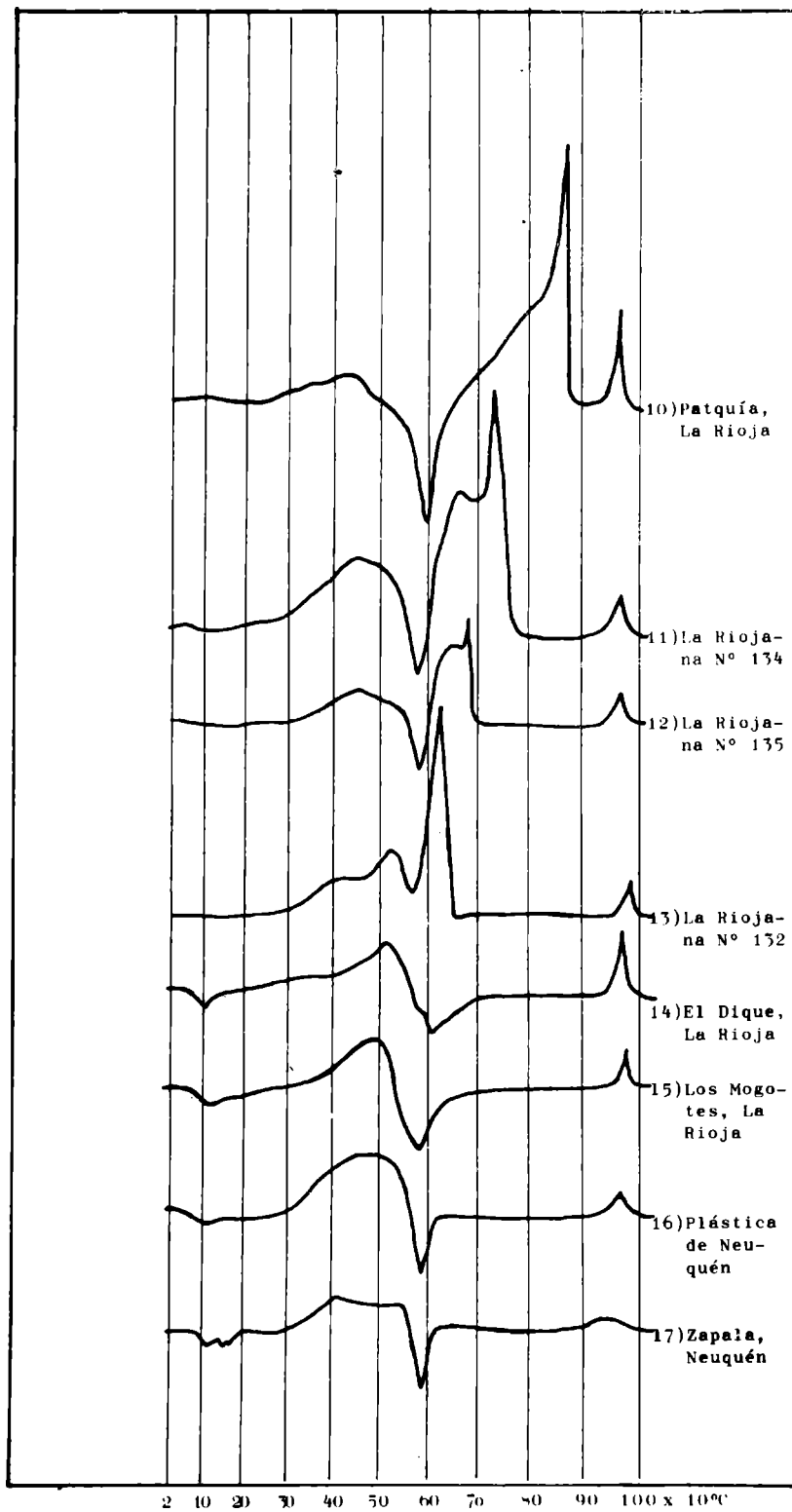


Fig. 7.- Diagramas obtenidos sobre arcillas argentinas

un estado intermedio entre el típicamente carbonoso y el húmico. Es posible anotar también la presencia de mineral halloysítico, en razón de la aparición del pico A y en ensanchamiento del B.

16 y 17. Plástica y Zapala, (Prov. de Neuquén). Con materia orgánica de tipo húmico, con descomposición térmica anterior a los 600^oC y contribuyente al desarrollo de propiedades ligantes. Se trata en este caso, de dos arcillas del tipo Ball Clay, con aporte de material arcilloso caolinítico y halloysítico, con muy poco ordenamiento estructural y elevado contenido en partículas de muy pequeño tamaño. El corto desarrollo de los picos evidencia, además, una contaminación con sustancias no arcillosas que, lógicamente, han de afectar la refractariedad del material.

En los termogramas de la fig. 8 es posible observar los efectos térmicos diferenciales de seis arcillas Claraz, provenientes de una misma cantera.

Como ya se mencionó antes, al analizar la Arcilla Claraz, ésta era una representante típica de kaolinita T.

Es posible verificar, por la observación de las curvas que el yacimiento posee una homogeneidad bastante pronunciada, en razón del mantenimiento de la estructura y tipo del material arcilloso, en las diferentes muestras observadas. En todos los casos se mantiene el orden estructural, tamaño de partícula relativamente grande y pureza mineralógica, lo que hace preveer una elevada refractariedad.

En la figura 9 se han graficado los termogramas de nueve muestras procedentes de yacimientos de Estación Comallo, Departamento Pilcaniyeu, Provincia de Neuquén y conocidos comercialmente como "Arcillas Comallo" y/o "Arcillas Pilcaniyeu".

Estos yacimientos se caracterizan por el predominio de mineral halloysítico, evidenciado por un notable pico A de agua interlamilar, que aparece en todos los termogramas.

Existe una variación bastante amplia en la pureza de las diferentes muestras. En las numeradas 14, 25, 26, 27 y 28 el mineral halloysita constituye la totalidad de las muestras;

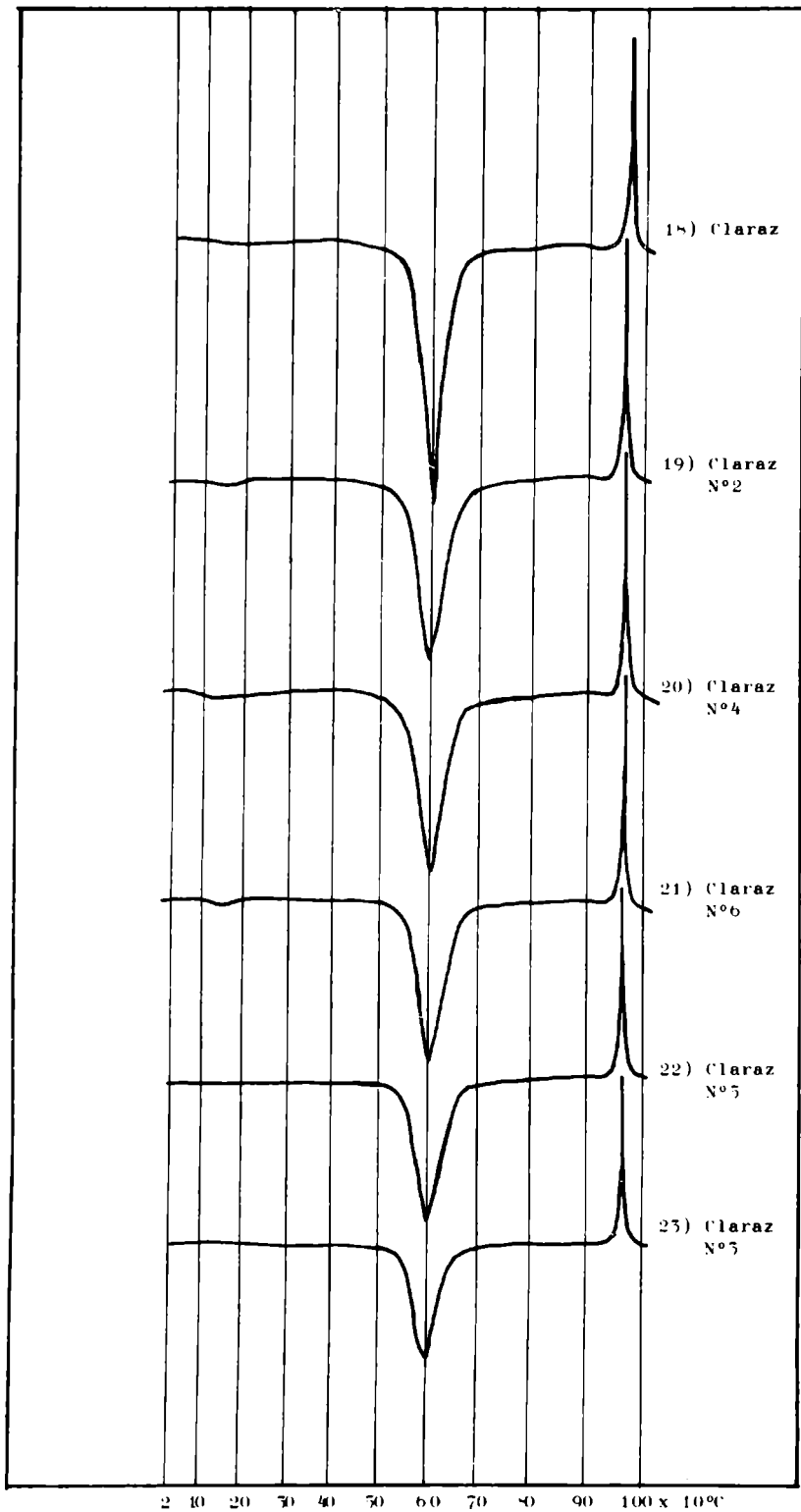


Fig. 8.- Diagramas obtenidos sobre arcillas argentinas

en las 29 y 30 existe una ligera dilución con material inerte, aunque dicho material posee aparentemente menor tamaño de partícula; finalmente, las dos últimas dan sus termogramas indicios de la presencia de otra kandita, presumiblemente kaolinita, en razón de la doble inflexión esbozada en el pico B.

Es posible deducir la elevada refractariedad de los minerales de los yacimientos Comallo-Pilcaniyeu, así como su habilidad para ligar en pastas con inertes refractarios.

CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio, mediante la técnica de Análisis Térmico Diferencial, de minerales arcillosos argentinos, empleados actualmente por la industria refractaria nacional.

Las muestras, obtenidas de usuarios, y provenientes de diferentes puntos del país, presentan características térmicas diferenciales, cuyo análisis permite establecer:

1. Los yacimientos de la Provincia de Buenos Aires, brindan minerales arcillosos de tipo kaolinítico, en algunos casos, de elevada pureza (Claraz, López y Tandil); en otros, variada impurificación (Chapadmalal, Mar del Plata, Barker).

2. Los yacimientos riojanos también poseen material kaolinítico, pero normalmente acompañado de materia orgánica carbonosa.

3. Las Provincias de Neuquén y Río Negro se caracterizan por poseer yacimientos arcillosos de tipo halloysítico, de elevada pureza en el caso de Comallo-Pilcaniyeu, donde es posible encontrar muestras con el mineral tipo. También posee Neuquén, junto a Río Negro, arcillas Ball, plásticas, de notable poder ligante.

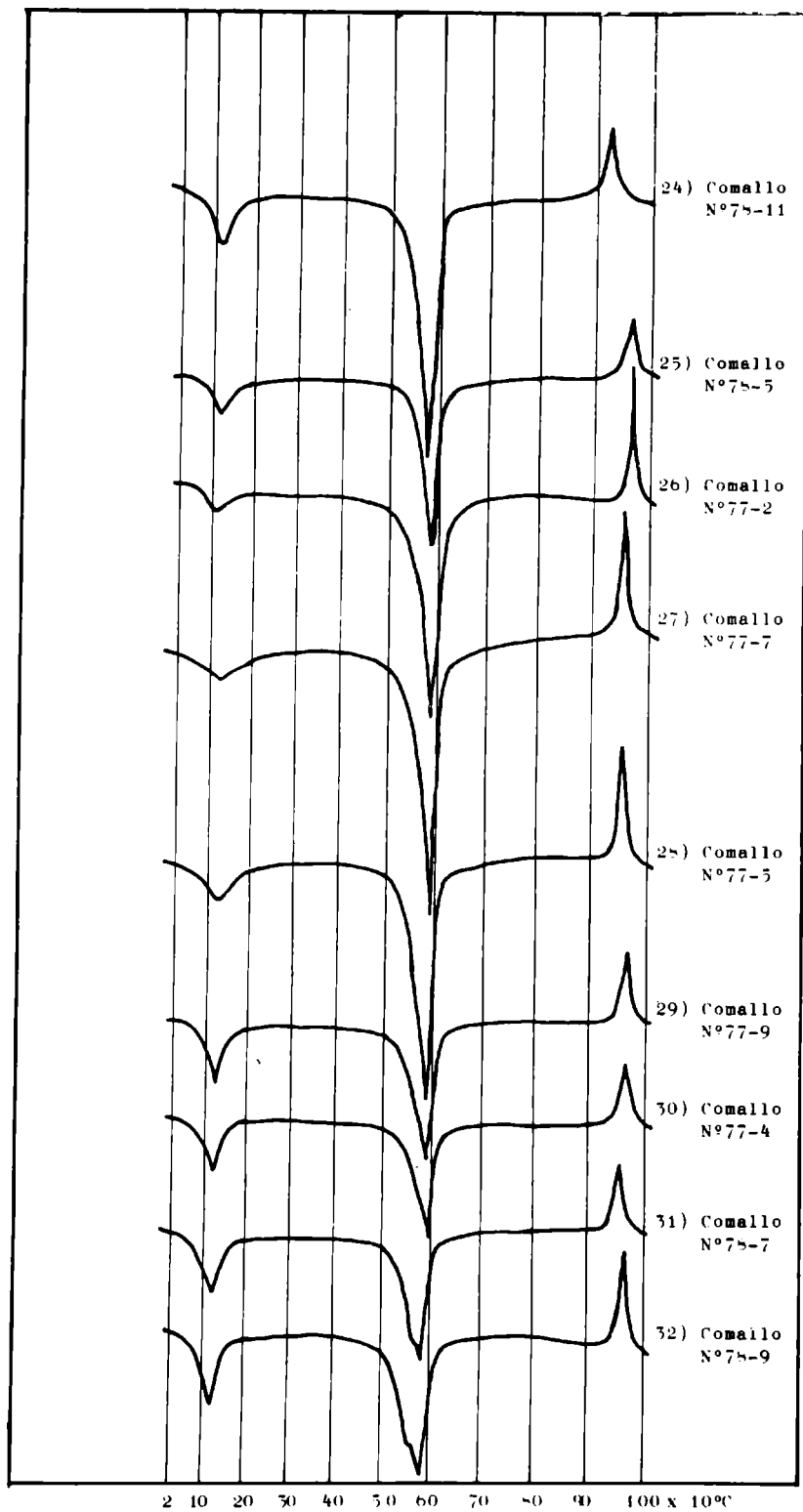


Fig. 9.- Diagramas obtenidos sobre arcillas argentinas

CONSIDERACIONES FINALES

Las conclusiones establecidas han de encontrar lógicamente una mayor amplitud y corroboración con el análisis de otros factores, características y comportamientos, de los citados minerales.

De esa manera, el enfoque global permitirá poseer un panorama amplio respecto a la actual riqueza minera arcillosa, así como la potencialización de nuevos yacimientos, no desarrollados aún.

BIBLIOGRAFIA

1. Brown G. - Report of the Clay Minerals Group Sub-Committee on Nomenclature of Clay Minerals. Clay Min. Bull., 2, 294, (1955).
2. Smothers W. J. and Chiang Yao. - Differential Thermal Analysis: Theory and practice. Ohem. Publ. Co., N.Y. (1958).
3. Mackenzie R. C. - The Differential Thermal Investigation of Clays. Min. Soc. of London, (1957).
4. Brindley G. W. and Nakahira M. - New concept of the transformation sequence of Kaolinite to Mullite. Nature, 181, 1333, (1958).
5. Mackenzie R. C. and Farquharson K. R. - Standardization of d.t.a. technique. Citado en (3), página 48.
6. Mackenzie R. - Citado en (3), página 124.
7. Salmang H. - Ceramics, Physical and Chemical Fundamentals; 31, Londres (1961).