

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS COMPUESTOS $MgTiO_3$ - $MgTi_2O_5$ - $CaTiO_3$ OBTENIDOS A PARTIR DE DOLOMITAS BONAERENSES

María Cristina Grasselli, Araceli Elisabet Lavat

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Av. del Valle 5737, B7400JWI Olavarría, Argentina.  
[cgrassel@fio.unicen.edu.ar](mailto:cgrassel@fio.unicen.edu.ar)

## Introducción

El empleo de refractarios libres de cromo constituye un desafío, especialmente para la industria cementera y del acero. Con este fin, se investigan materiales que preserven el medio ambiente y ofrezcan mejor resistencia a la corrosión que aquellos utilizados actualmente de magnesia-cromo o magnesia-espínela.

Las materias primas naturales constituyen una alternativa rentable para la producción de materiales. Teniendo en cuenta el interés en aumentar la explotación de las dolomitas argentinas, cuyos principales yacimientos se encuentran en el centro de la Provincia de Buenos Aires, en trabajos previos se ha probado su aptitud para sintetizar refractarios compuestos basados en los sistemas  $MgO$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ ,  $MgO$ - $CaO$ - $ZrO_2$  y  $MgO$ - $CaO$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  [1-3].

Asimismo, ha adquirido relevancia el estudio de refractarios basados en el sistema  $MgO$ - $CaO$ - $TiO_2$ , aplicables en: la zona de clínquerización de hornos de cemento, miniaturización de dispositivos electromagnéticos, fabricación de filtros para motores diesel (DPF) y soportes cerámicos. Estos investigadores, han obtenido materiales compuestos constituidos por  $CaTiO_3$ ,  $MgTi_2O_5$ ,  $MgTiO_3$ , y/o  $Mg_2TiO_4$ ; empleando electrofusión de mezclas de óxidos o reacción en fase sólida de anatasa, rutilo, carbonatos, y/o titanatos [4-6].

## Objetivo

En este trabajo se aborda el estudio de las transformaciones de fases y las condiciones de síntesis más adecuadas de materiales compuestos  $MgTiO_3$ - $MgTi_2O_5$ - $CaTiO_3$  a partir de la reacción en fase sólida de  $TiO_2$ -anatasa con dolomita bonaerense.

## Parte Experimental

Las materias primas utilizadas fueron: anatasa disponible en el laboratorio (Aldrich N° 23203-3, 99,9%) y dolomita provista por la empresa Polysan S. A. (Polysan M. R., Sierras Bayas, Bs. As., Argentina).

Los materiales se prepararon por reacción en fase sólida de una mezcla reactiva de anatasa y dolomita, con un 60 % p/p de este último mineral, bajo la forma de pastillas prensadas a 200 MPa, a alta temperatura, en horno mufla con atmósfera de aire.

Se aplicaron en forma complementaria las técnicas de DRX y FTIR, para realizar el seguimiento de la reacción.

La caracterización por difracción de rayos X de las muestras policristalinas finamente pulverizadas se realizó utilizando un difractómetro Philips PW 3710 con ánodo de Cu y monocromador de grafito. La identificación de las fases se llevó a cabo por comparación de los correspondientes diagramas de polvo con los patrones de difracción de la base de datos mantenida por el JCPDF (PDF N°: 36-0426, 21-1272,

33-1161, 05-0586, 42-0423, 06-0494, 35-0792 y 36-0642 para  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  y  $\alpha\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  respectivamente).

Los espectros FTIR se midieron con un equipo Magna 550, Nicolet, con óptica de Csl, aplicando técnica de "pellets" de KBr.

## Resultados

La aplicación en forma complementaria las técnicas de DRX y FTIR permitió caracterizar mineralógicamente las materias primas, realizar el seguimiento de los cambios termoquímicos y estructurales durante el proceso de cocción, y caracterizar las fases formadas.

Empleando análisis racional basado en la composición química de la dolomita se estimó la siguiente composición porcentual (% peso): 81.55% de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 8.56% de  $\text{CaCO}_3$ , 6,56% de  $\text{SiO}_2$  y 3,29% de otros compuestos inorgánicos. Los resultados DRX confirmaron la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) como principales impurezas de la dolomita, y fase única en el caso de la anatasa. Complementariamente, el espectro FTIR de la dolomita presentó la totalidad de las bandas correspondientes a este mineral, destacándose las diagnósticas en 1443, 882 y  $728\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al  $\text{CO}_3^{2-}$ . Igualmente, el espectro de la anatasa mostró sus bandas típicas, siendo las vibraciones correspondientes a los enlaces Ti-O-Ti entre  $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  las más relevantes [7].

Las principales transformaciones comienzan a suceder a baja temperatura. A  $850\text{ }^\circ\text{C}$  la dolomita se detecta sólo por espectroscopía FTIR, indicando un alto grado de descomposición. Simultáneamente aparecen titanato cálcico y portlandita, como consecuencia de la reacción del CaO, proveniente de la dolomita, con  $\text{TiO}_2$  y con la humedad atmosférica, respectivamente.

El material final se logró a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . En el difractograma obtenido para la muestra a esta temperatura (Fig. 1a) se observa principalmente la presencia las fases termodinámicamente compatibles [6, 8]:  $\text{CaTiO}_3$  (CT),  $\text{MgTiO}_3$  (MT) y  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ( $\text{MT}_2$ ), estimándose una proporción de 66, 13 y 12 %, respectivamente. El principal coproducto obtenido es  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ), como consecuencia de la reacción entre  $\text{SiO}_2$  y CaO.

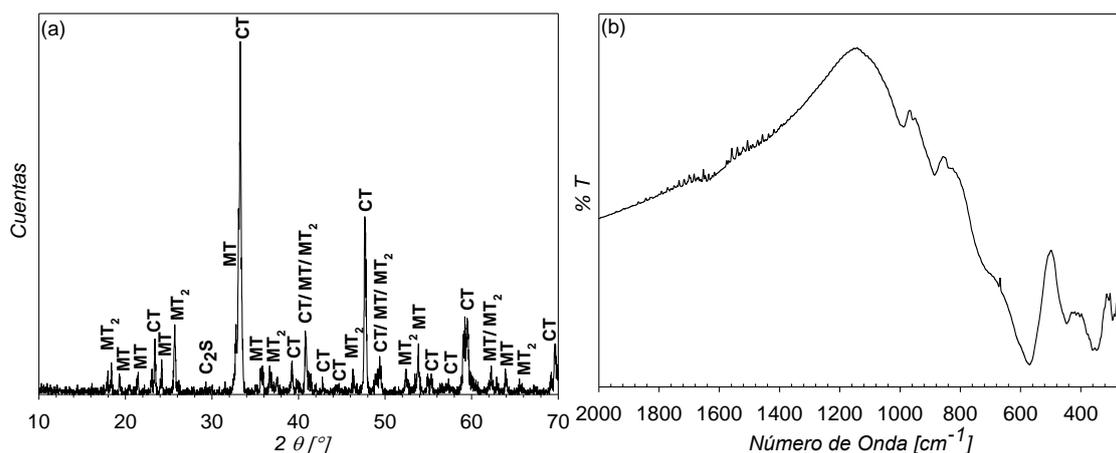


Figura 1. Producto final (a) DRX (b) FTIR

El espectro FTIR (Fig. 1b) presenta las bandas características de estas fases. Las absorciones ubicadas en 575 y  $455\text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos Ti-O y deformaciones O-Ti-O en CT. Asimismo, en las regiones  $680\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  se observan las restantes bandas de CT y ocho bandas atribuidas a modos de vibración activos en IR de los octaedros  $\text{MgO}_6$  y  $\text{TiO}_6$  de MT. En  $727\text{ cm}^{-1}$  se observa

un hombro ancho característico de  $MT_2$  [7-10]. En 980 y 883  $cm^{-1}$  se aprecian las absorciones típicas de  $C_2S$  [3].

### Conclusiones

La mezcla reactiva dolomita/anatasa en relación molar 2:3 sinteriza a 1350 °C produciendo materiales libres de cromo constituidos principalmente por  $CaTiO_3$ , junto a  $MgTiO_3$  y  $MgTi_2O_5$ .

### Referencias

1. Lavat, A., Grasselli, M. C. *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal (ATM)*. 9, 103-108 (2007).
2. Lavat, A. E., Grasselli, M.C., Giuliadori Lovecchio, E. *Ceramics International*. 36, 15-21 (2010).
3. Lavat, A. E., Grasselli, M.C., Giuliadori Lovecchio, E., Cap. 10, *Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*, Costas Sikalidis (Ed.), . InTech, 183-204 (2011).
4. Curimbaba Ferreira, L., de Anchieta Rodrigues, J., Tambacha Bernardes, L., Baptista Baldo, J., Bressiani, J. C. *Refract. Aplic. and News*, 11, 14-20 (2006).
5. Suzuki, Y., Morimoto, M. J. *Ceram. Soc. Jpn.*, 118 [9], 819-822 (2010).
6. Zhang, Q., Mc Ginn, J. J. *Am. Ceram. Soc.* 89 [12] 3817-3823 (2006)
7. M. J. Wilson, *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie & Son Ltd. (1987)
8. Ctibor, P., Sedlacek, J. Cap 2, *Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*, Costas Sikalidis (Ed.) InTech, 19-38, (2011)
9. Ross, S.D. *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, London (1972).
10. Parthasarathy, G., Manorama, S. V., *Bull. Mater. Sci.*, 30 [1], 19-21 (2007)