
CORDIERITA $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ SINTETIZADA POR LA RUTA DE LOS HIDROXIGELES

CORDIERITE $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ SYNTHETIZED BY HYDROXYHYDROGEL ROUTE

*Carlos G. Paucar Alvarez¹, Ana I. Díaz Garzón², Daniel Ribero Rodríguez³,
Katerine Quintero Alvarez⁴ & Claudia P. García García⁵*

*1. Doctorado en Ciencias, Escuela de Química, 2. Ingeniera Química
3. Magíster en Ingeniería de Materiales y Procesos, 4. Estudiante Maestría en Ciencias – Química
5. Doctorado en Ciencias, Departamento de Física
Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín*

*cgpaucar@unal.edu.co; cpgarcia@unal.edu.co; kquinte@unal.edu.co; dribero@unal.edu.co;
aigarzon@unal.edu.co*

Recibido para evaluación: 27 de Octubre de 2009 / Aceptación: 15 de Octubre de 2009 / Recibida versión final: 20 de Noviembre de 2009

RESUMEN

Los materiales basados en cordierita $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ son utilizados comúnmente en refractarios y procesos catalíticos a temperaturas superiores a los 500 grados Celsius; dichas aplicaciones requieren de alta resistencia al choque térmico, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia a la acción corrosiva de los gases, baja constante dieléctrica y buenas propiedades mecánicas. En el presente trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de cordierita a partir de hidrogeles por la ruta de química coloidal de hidroxihidrogeles. Las materias primas fueron dispersadas mecánicamente en un equipo de alta cizalla del tipo rotor stator, allí mismo se llevó a cabo el proceso de gelación. Los polvos obtenidos en la etapa de secado fueron sinterizados mediante variaciones de tiempo y temperaturas: 1200, 1300 y 1350 grados Celsius. Se conformaron monolitos de cordierita y se caracterizaron mediante análisis microquímico, análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y medidas de absorción de agua. En este estudio se disminuyeron las temperaturas de cristalización de la cordierita $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ la cual se produce hasta 1200 grados Celsius; bajo los procesos de sinterización se generan monolitos con una baja porosidad en función de la temperatura hasta los 1350 grados Celsius.

PALABRAS CLAVES: Cordierita, Síntesis, Hidroxihidrogeles, Porosidad, Soporte Catalítico.

ABSTRACT

Materials based on cordierite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ are used for refractoriness and catalytic processes at temperatures above 500 Celsius degrees where high thermal shock resistance, low thermal expansion coefficient, high resistance to corrosion gas, low dielectric constant and good mechanical properties are required. In the present work, the synthesis of cordierite by a colloidal chemistry route forming hydroxyhydrogels is reported, which were dispersed mechanically with a rotor stator. The powders obtained were sintered with variation of time at 1200, 1300 and 1350 Celsius degrees. The monoliths were characterized by microchemical analysis, differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and water absorption measurements. In this study the temperature of crystallization of cordierite of cordierite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ was lowered which occurs at about 1200 degrees Celsius, and monoliths with low porosity were generated by sintering processes as a function of temperature, up to the 1350 degrees Celsius.

KEY WORDS: Cordierite, Synthesis, Hydroxidhydrogels, Porosity, Catalyst Support.

1. INTRODUCCIÓN

El material cerámico cordierita llamado así en honor al geólogo Pierre Cordière (1777-1861) es un mineral raramente encontrado en la naturaleza en rocas metamórficas y rocas graníticas ricas en alúmina. Este mineral no se da en concentraciones suficientemente importantes como para desarrollar yacimientos minerales (Sánchez-Muñoz, García-Guinea et al. 2003), por lo que para propósitos industriales es comúnmente obtenido sintéticamente (Pavlovic, Pavlovic et al. 2000; Acimovic, Pavlovic et al. 2003; Camerucci, Urretavizcaya et al. 2003). La ruta de síntesis comúnmente utilizada para la obtención del material a nivel industrial es la reacción en estado sólido de las materias primas.

La cordierita es un mineral perteneciente al sistema ternario MgO , Al_2O_3 , SiO_2 en el cual se puede identificar que este compuesto está en una región delimitada por cinco puntos eutécticos (Figura 1); la fórmula global más aceptada para este compuesto inorgánico es $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ con composición estequiométrica: 51,36% de SiO_2 , 34,86% de Al_2O_3 y 13,78% de MgO (Pacheco, Hernández et al. 2003). Este aluminosilicato de magnesio presenta tres formas cristalográficas: α -cordierita o indianita, estable entre 650-1460°C, β -cordierita, estable por debajo de 830 °C, y γ -cordierita, una forma metaestable a baja temperatura y difícil de obtener dado que requiere un lapso de tiempo alto para su cristalización entre 800 y 900°C (Aza and Monteros 1967; Jankovic-Castvan, Lazarevic et al. 2007).

Los materiales cerámicos constituidos por cordierita son de gran interés a nivel industrial dado que este mineral presenta atractivas propiedades tal como: baja constante dieléctrica (100MHZ (E) 6) , bajo coeficiente de expansión térmica ($4 \times 10^{-6} K^{-1}$), alta resistencia al choque térmico, buenas propiedades mecánicas, baja conductividad térmica ($2,2 \cdot 10^{-3} cal \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ a 25°C), y densidad variable ($1,9 - 2,6 g \cdot cm^{-3}$) (Pavlovic, Pavlovic et al. 2000)

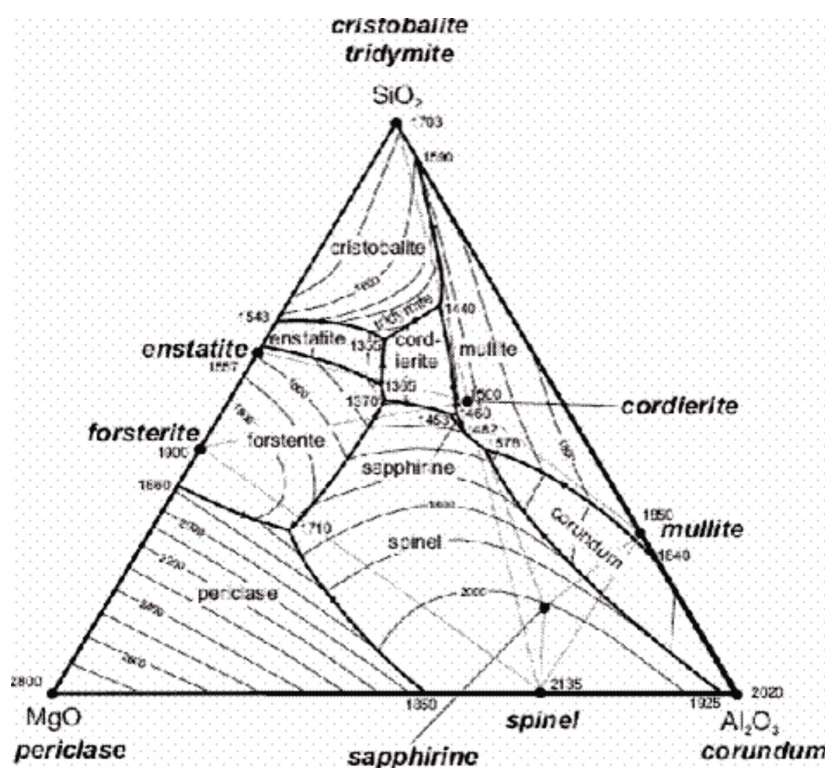


Figura 1. Diagrama de fases del sistema MgO , Al_2O_3 , SiO_2 .

En el marco de las aplicaciones industriales de piezas constituidas de cordierita se resaltan su tradicional uso en sistemas de alta temperatura como hornos y quemadores de gases (Grosjean. 1993) donde se emplea como material refractario y aislante, en el campo electrónico la cordierita se utiliza como sustrato para empaquetamientos, circuitos integrados de microondas (Pacheco, Hernández et al. 2003) y en el campo ambiental se aprovechan propiedades del material como

alta resistencia al choque térmico, baja expansión térmica, baja constante dieléctrica y se utiliza como aislante; la cordierita presenta otras aplicaciones importantes tal como filtro y soporte catalítico. La cordierita utilizada como soporte catalítico se conforma usualmente como monolitos en una estructura tipo panel (Lachman, Bagley et al. 1981; Radwan, El-Shobaky et al. 2004) cuyas características principales son la porosidad y la gran área superficial disponible. La cordierita es utilizada en el sector ambiental como soporte de materiales con actividad catalítica y tiene aplicación directa en el control de emisiones de gases contaminantes como hidrocarburos y óxidos de nitrógeno entre otros.

En el presente estudio se muestra la obtención de cordierita sintética por la ruta química de hidroxihidrogeles y la conformación de monolitos del mismo material. También se presenta la caracterización y evaluación de sus propiedades mediante las técnicas: análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis microquímico, pruebas de cambio de volumen y porosidad.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

La ruta química de los hidroxihidrogeles implica la evolución de la mezcla base hacia redes inorgánicas tridimensional a partir de precursores que forman soluciones coloidales o moleculares cuyo tamaño inicial es del orden de 300Å^3 , y consecutivamente lograr su polimerización para formar una red inorgánica de partículas de tamaño nanométrico, la cual se estabiliza y madura con la adición de un agente gelificante a temperatura ambiente. Posteriormente, se requiere el secado y densificación del gel por medio de tratamientos térmicos. En esta ruta química existen diversos factores tales como: tipo de precursores, pH, temperatura y tiempo del proceso, los cuales inciden en la síntesis y son reflejados en el producto final, que es un monolito.

El fundamento para el estudio por la ruta de síntesis de hidroxihidrogeles se basa en los principios de la química de coloides con el propósito de obtener partículas de tamaños finos en un medio acuoso. El tamaño de las materias primas influye en la sinterización del producto final en el sentido que a menor tamaño de partícula de la materia prima existe mayor área superficial expuesta para la reacción, lo cual facilita el proceso de sinterización para obtener el producto final. (Segal 1984; Ribeiro, Paucar et al. 2007; Ribero, Restrepo et al. 2009).

En este estudio se utilizaron las siguientes materias primas: Sílice coloidal, Glasven, SiO_2 , 99,8%, área superficial de $200\text{m}^2\text{gr}^{-1}$. Gel de hidróxido de aluminio, Industria Química Andina, Al_2O_3 , 9,6%. Gel de hidróxido de magnesio, Industria Química Andina, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 32,2%. Aditivos: antiespumante, dispersante y floculante.

2.1 Síntesis de la cordierita

El proceso experimental para la obtención de cordierita se llevó bajo condiciones ambientales de temperatura y presión según los procesos de: mezclado, dispersión de materias primas y gelación, seguido de secado y tratamiento térmico.

2.1.1 Mezcla y dispersión

Las materias primas: sílice coloidal, gel de hidróxido de aluminio y gel de hidróxido de magnesio en composición estequiométrica y en conjunto con la adición del agua fueron llevadas a dispersión en un equipo de alta cizalladura del tipo «rotor-stator» (Heidolph DIAX 900). A esta mezcla se le adicionó el agente antiespumante para disminuir la cantidad de espuma formada durante este proceso y se adicionó el agente dispersante para promover una «mezcla íntima» de las materias primas y predisponerlas para la reacción.

2.1.2 Gelación

Este proceso se realizó de forma inmediata al culminar la dispersión; se procedió a inmovilizar las partículas mediante la adición del agente floculante. La adición de este último se debe a la necesidad mantener la estructura polimérica formada y evitar una posterior segregación de las partículas. En esta etapa se presenta un aumento en la viscosidad de la mezcla, indicando así la inmovilización de las partículas y la formación del gel.

2.1.3 Secado y tratamiento térmico

El proceso de secado se realizó a 100 °C con el fin de brindarle rigidez al gel y eliminar parte del componente acuoso. Una vez obtenido el polvo seco, este se desagregó mediante un proceso de molienda manual y fue llevado a la etapa de tratamiento térmico.

Con base en análisis térmicos diferenciales (DTA) y difracción de rayos x (XRD), se realizó la etapa de tratamiento térmico en un horno Sentro Tech Corp SA-1700X con temperatura máxima de operación de 1600 °C. El polvo seco fue sometido a los ciclos térmicos de 1350 °C, 1300 °C y 1200 °C. Estos ciclos se seleccionaron y ejecutaron en el orden mencionado con tiempos variables entre 4 y 10 horas de acuerdo a los ensayos preliminares.

2.1.4 Caracterización

El material obtenido tras realizar el tratamiento térmico fue caracterizado mediante: difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), los anteriores se realizaron respectivamente para determinar las fases cristalinas presentes y observar la morfología del material.

2.2 Conformación de monolitos

La conformación de los monolitos de cordierita se desarrolló a partir del polvo seco y desagregado. Se tomó material pulverizado y se procedió a la conformación de pastillas mediante el uso de una prensa, se aplicó una fuerza de 20.000 KPa durante 1 minuto. Las pastillas elaboradas fueron llevadas a los tratamientos térmicos mencionados anteriormente. A las pastillas conformadas se le realizaron mediciones de volumen antes y después del tratamiento térmico con el fin de determinar la contracción del material (Saha, Johnson et al. 2001).

Los monolitos obtenidos después del tratamiento térmico fueron caracterizados mediante análisis microquímico y análisis de porosidad, este último mediante el método gravimétrico de absorción de agua.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Térmico Diferencial, DTA

En la Figura 2 se presenta el DTA realizado, y en esta prueba no es posible identificar estructuralmente ningún material dado que la técnica está definida para identificar cambios energéticos, correspondiendo en el rango de temperatura ambiente y 310 °C a fenómenos endotérmicos de liberación de agua y volatilización de las pequeñas cantidades de compuestos orgánicos presentes en la formulación inicial. Los picos en 1095,6 °C y 1144,8 °C son atribuidos a las etapas de cristalización, y el pico exotérmico a 1467 °C corresponde a un punto de fusión.

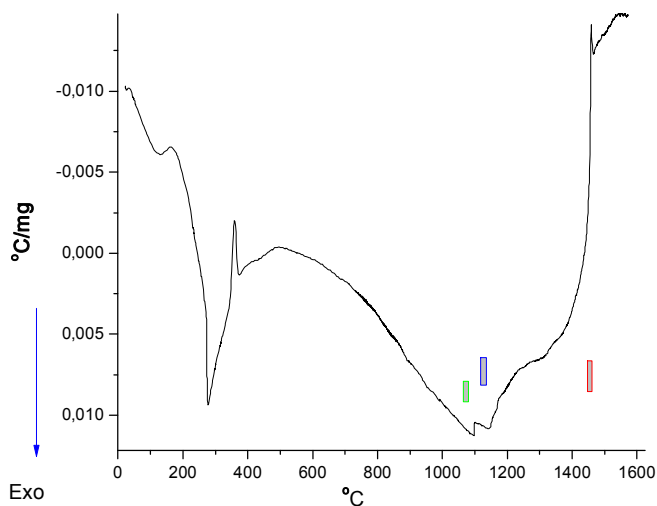


Figura 2. Análisis Térmico Diferencial. (DTA).

3.2. Difracción de Rayos X, XRD

Los difractogramas generados a partir del material sintetizado a 1200°C x 10h, 1300°C x 4h y 1350°C x 8h, fueron indexados con el patrón internacional pdf 010821541 que corresponde a la fase á-cordierita o indialita. (Figura 3)

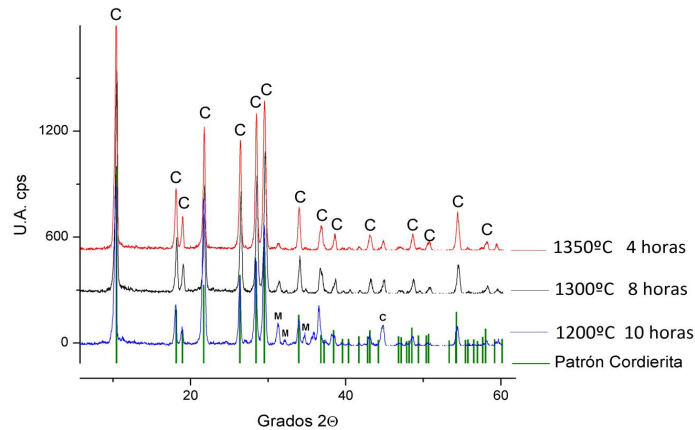
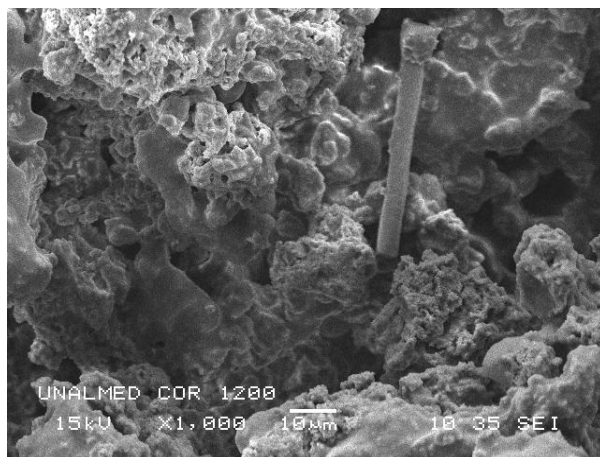


Figura 3. Difracción de Rayos X (XRD). Indexación de las muestras obtenidas con el patrón de referencia pdf010821541. C: cordierita, M: mullita.

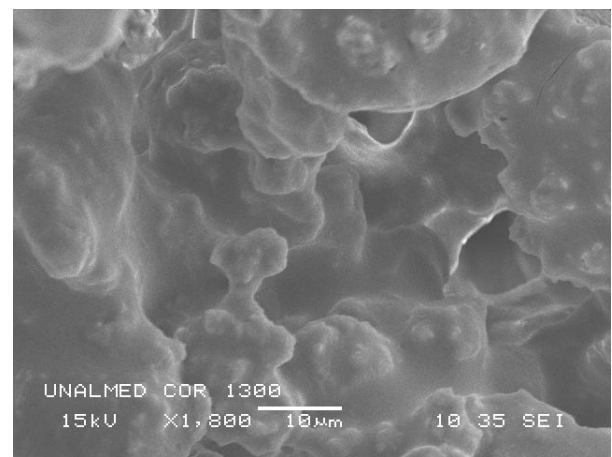
En la Figura 3 se puede observar coincidencia de la mayoría de los picos característicos de la cordierita cristalina (C) en todos los difractogramas. También se pueden identificar en el difractograma a 1200°C algunos picos correspondientes al compuesto mullita (M). Los picos de este último compuesto van desapareciendo a medida que se incrementa la temperatura de procesamiento por encima de 1200°C , se presenta la transformación de cordierita a mullita la cual está acorde con los diagramas de estabilidad y la literatura (Lee, Lee et al. 2002).

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

En la Figura 4 se muestran imágenes de microscopía electrónica de las muestra a) 1200°C , b) 1300°C y c) 1350°C . A 1200°C se observa la aparición de partículas sinterizadas con una porosidad remanente y con tamaño de las partículas entre $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$. A 1300°C , se aprecia alto grado de sinterización en las partículas, alta compactación, alta densificación y disminución de la porosidad comparada con la obtenida a 1200°C , el tamaño de las partículas está entre $10\mu\text{m}$ y $50\mu\text{m}$. A 1350°C , se aprecian los bordes de grano y un material más sinterizado, compacto y menos poroso que a 1200°C y 1300°C . En general, se observa que al aumentar de temperatura de sinterización, aumenta el grado de compactación y se reduce la porosidad.



a)



b)

Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) x 1000. a) 1200°C , b) 1300°C c) 1350°C

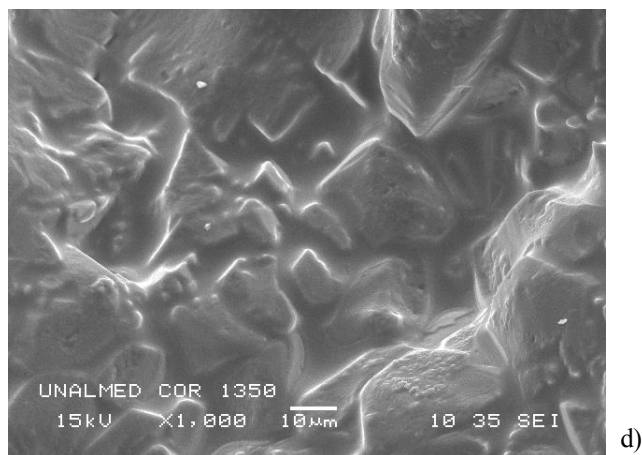


Figura 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) x 1000. a) 1200°C, b) 1300°C c)1350°C

3.4. Análisis microquímico

Los resultados del análisis microquímico a los materiales obtenidos a 1200°C y 1350°C se presentan en la tabla 1. En ambos materiales se identifican los elementos constituyentes de la cordierita: Al, Si, Mg y O (Figura 5). También se identificó la presencia de sodio y hierro a 1200°C y 1350°C respectivamente, estas trazas son provenientes principalmente de las materias primas.

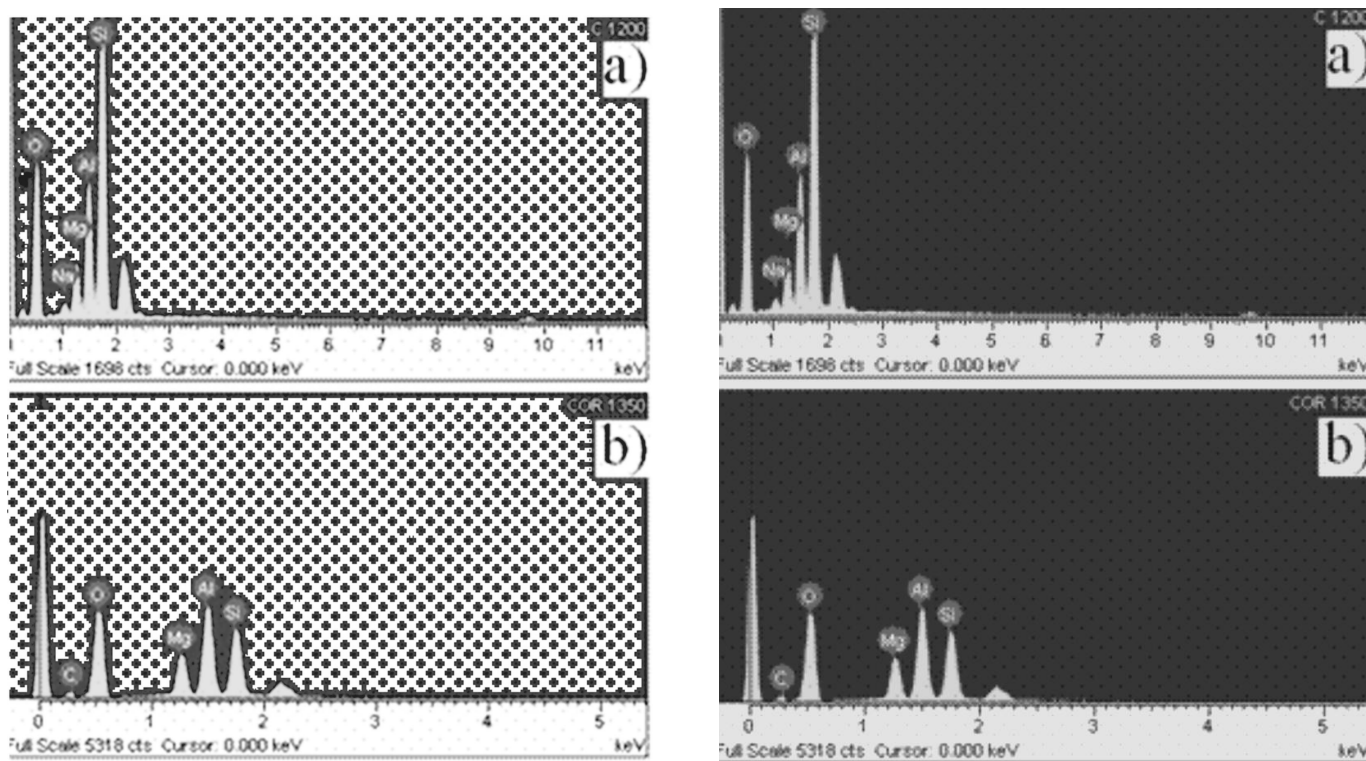


Figura 5. Análisis Microquímico semicuantitativo. a) 1200°C, b) 1350°C

Tabla 1. Composición química (% peso), cordierita obtenida a 1200°C y 1350°C

Elemento	Tratamiento a 1200°C, %peso	Tratamiento a 1350°C, %peso
O	42,30	45,90
Na	1,18	8,16
Mg	5,11	18,71
Al	12,59	17,62
Si	38,82	0,63

A partir de los polvos obtenidos a 1200°C se generó el mapa de distribución química (Figura 6) y se identificó una distribución homogénea de los elementos en ese material.

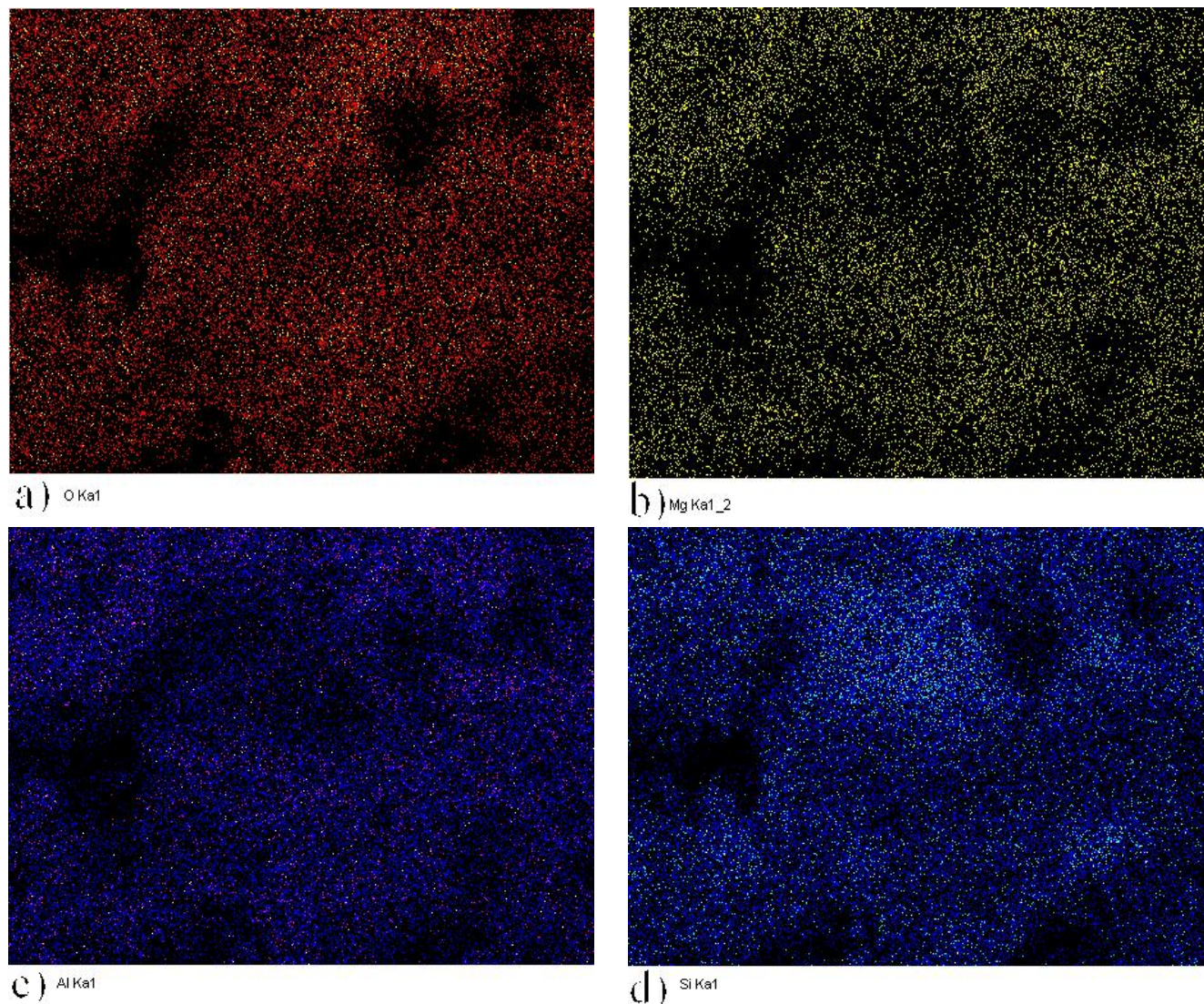


Figura 6. Mapa de distribución química del material a 1200°C, a) Oxígeno, b) Magnesio, c) Aluminio d) Silicio.

3.5. Pruebas de cambio de volumen y Porosidad

Los cambios del volumen de las pastillas conformadas y sinterizadas a 1200°C , 1300°C y 1350°C fueron 39,25%, 43,5% y 39,1%, el porcentaje de porosidad del material fueron 0,29% , 0,04% y 0,02% respectivamente. En comparación

de la temperatura de 1200°C, la anomalía de aumento en el volumen a los 1300°C es debido a expansiones que permiten la gasificación y liberación de volátiles, aunque a medida que se incrementa la temperatura de síntesis del material se presenta una reducción en la porosidad del mismo. (Wan Y. Shih 1995; Fujita, Sakamoto et al. 2003; Taruta, Hayashi et al. 2004)

4. CONCLUSIONES

La obtención de cordierita es posible mediante el uso de rutas de síntesis no tradicionales. Sustentados principalmente en los resultados de difracción de rayos X (DRX) y análisis microquímico, mediante el desarrollo de la ruta de síntesis de hidroxihidrogeles se obtiene cordierita cristalina como fase principal a 1200°C, 1300°C y 1350°C durante 10, 4 y 8 horas respectivamente. El uso de aditivos en esta ruta de síntesis no presenta influencia en el producto final ya que estos son de carácter orgánicos y son eliminados en el rango de temperatura anterior a los 500°C. Estos aditivos cumplieron la función de mejorar las condiciones para la síntesis de cordierita durante las etapas de dispersión y gelación. En comparación de la ruta de precipitación propuesta por (Majumder, Mukhopadhyay et al. 2004), mediante la ruta de síntesis desarrollada en este trabajo se recomienda evaluar la posibilidad de obtener cordierita a temperaturas inferiores a 1200°C, ello mediante un incremento en el tiempo del tratamiento ya que este es una variable de interés para definir un proceso.

AGRADECIMIENTOS

Universidad Nacional Proyecto-DIME 20101008124 "Síntesis del compuesto cordierita-mullita a partir de hidroxihidrogeles"

BIBLIOGRAFÍA

- Acimovic, Z., L. Pavlovic, et al., 2003. Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry. *Materials Letters* 57(18): pp. 2651-2656.
- Aza, S. d. and J. E. d. I. Monteros, 1967. *Materiales Cerámicos de Cordierita*. Bol. Soc. Esp. Cerám V 6(6).
- Camerucci, M. A., G. Urretavizcaya, et al., 2003. Sintering of cordierite based materials. *Ceramics International* 29(2): pp. 159-168.
- Fujita, S., A. Sakamoto, et al., 2003. Behavior of water in glass during crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 320(1-3): pp. 56-63.
- Grosjean, P., 1993. *Cordierite Ceramics*. *Interceram* 42(1).
- Jankovic-Castvan, I., S. Lazarevic, et al., 2007. Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route. *Ceramics International* 33(7): pp. 1263-1268.
- Lachman, I. M., R. D. Bagley, et al., 1981. Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics. *Ceramics Bulletin* 60 (2).
- Lee, S. H., C. H. Lee, et al., 2002. Evaluation of improved work of fracture in the mullite/cordierite laminate composites with transformation weakened cristobalite layers. *Composites Science and Technology* 62: pp. 469-475.
- Majumder, M., S. Mukhopadhyay, et al., 2004. Sintering and crystallisation behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging. *Ceramics International* 30(6): pp. 1067-1070.