



Facultad de Ingeniería  
Dpto. de Ing. en Materiales

UNMdP



# Evaluación de dolomías nacionales para su aplicación en productos de alto valor agregado

Jimena López

(jimelopez17@gmail.com)

Proyecto final para optar por el título de Ingeniera  
en Materiales

Dirección: Dra. Analía G. Tomba Martinez

Co-Dirección: Dra. María Laura Sandoval

Mar del Plata

03 / 12 / 24



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



Facultad de Ingeniería  
Dpto. de Ing. en Materiales

UNMdP



# Evaluación de dolomías nacionales para su aplicación en productos de alto valor agregado

Jimena López

(jimelopez17@gmail.com)

Proyecto final para optar por el título de Ingeniera  
en Materiales

Dirección: Dra. Analía G. Tomba Martinez

Co-Dirección: Dra. María Laura Sandoval

Mar del Plata

03 / 12 / 24

# Agradecimientos

Primero que nada, quiero agradecer a mis directoras, Ana y Laura, por su disposición para acompañarme en este proceso, por compartir todos sus conocimientos y por su guía para superar los retos de este proyecto. Estoy muy agradecida por la confianza que depositaron en mí desde el inicio, así como por su paciencia y su apoyo constante, lo cual me impulsó a trabajar con más dedicación y seguridad.

Agradezco a Marcos y Sebastián por su ayuda en la parte experimental del proyecto: a Marcos, por su claridad, disposición y asistencia con los equipos y el procesamiento de datos; y a Sebastián, por su paciencia y por encargarse de los ensayos mecánicos, en los que tuve la oportunidad de asistirlo.

También quiero agradecer a todo el grupo de cerámicos por su simpatía y por hacerme sentir parte del equipo. En todo momento lograron que me sintiera cómoda y con ganas de volver.

Por supuesto, también quiero agradecer a mi familia y amigos:

A mi mamá, por su apoyo incondicional y por motivarme desde pequeña a crecer profesionalmente y ser independiente.

A mi papá, por inculcarme la importancia del trabajo y enseñarme sobre su profesión.

A Mauricio, por su infinita predisposición, por compartir sus conocimientos sobre ciencia e investigación y por sus valiosas clases de matemáticas.

A mi hermano, por su apoyo emocional y por impulsarme a salir de mi zona de confort.

A Gero y Abri, por su paciencia y por siempre motivarme a seguir con la carrera.

A Tefi, por su compañía y las risas compartidas durante los ensayos, por su ánimo constante y por quedarse hasta tarde para volver juntas en el colectivo.

Y a Rama, por ayudarme a reencontrarme y devolverme la luz.

Muchas gracias.

# Índice

<b>Introducción general</b>	1
<b>Objetivos</b>	5
<b>Capítulo I: Caracterización de las dolomías</b>	
I.1. Características generales de las rocas evaluadas	7
I.2. Parte experimental	8
I.3. Resultados	9
I.4. Conclusiones	13
<b>Capítulo II: Estudio de la etapa de calcinación</b>	
II.1. Introducción	15
II.2. Metodología experimental	17
II.2.1. Efecto del tiempo y la temperatura (E1)	18
II.2.2. Efecto de otras variables (E2)	20
II.3. Resultados y discusión	22
II.3.1. Efecto del tiempo y la temperatura	22
II.3.2. Efecto de otras variables	40
II.4. Conclusiones	54
<b>Capítulo III: Estudio de la etapa de sinterización</b>	
III.1. Introducción	56
III.1.1. Generalidades	56
III.1.2. Sinterización de doloma	58
III.2. Metodología experimental	61
III.3. Resultados y discusión	66
III.3.1. Etapa de puesta a punto	66
III.3.2. Caracterización de los sistemas calcinados	67
III.3.3. Estudio de la sinterización de las dolomas	71
III.4. Conclusiones	87
<b>Consideraciones finales</b>	89
<b>Referencias</b>	92
<b>Anexo</b>	96

# Resumen

En el presente estudio, titulado "Evaluación de dolomías nacionales para su aplicación en productos de alto valor agregado", se propuso analizar dos yacimientos argentinos de dolomía, ubicados en las provincias de San Juan (D-SJ) y Buenos Aires (D-BA), en relación a su comportamiento térmico (calcinación y sinterización), con el objetivo de valorizar estos recursos naturales nacionales.

En primera instancia, se llevó a cabo la caracterización de las rocas, abarcando análisis químico, mineralógico, microestructural y físico. D-SJ exhibió una morfología más heterogénea y una proporción inferior de impurezas, mientras que D-BA presentó una granulometría más fina, lo que disminuye los requerimientos energéticos para su procesamiento. No obstante, en ambas muestras se identificaron niveles de impurezas que limitan su uso en aplicaciones refractarias para la industria siderúrgica.

En el análisis de la etapa de calcinación, llevado a cabo en un rango térmico de 750 a 950 °C, se observó que D-BA exhibió una cinética de descomposición más acelerada y una mayor generación de partículas finas, características que favorecen el proceso posterior de sinterización. No obstante, D-SJ mostró una mayor resistencia a la hidratación, y por lo tanto una mayor estabilidad durante su almacenamiento.

Durante el estudio de la etapa de sinterización, efectuada a 1500 °C, se constató que D-BA alcanzó una densificación superior, atribuida a su mayor contenido de impurezas, las cuales favorecen la formación de fases líquidas durante el sinterizado. Sin embargo, esta característica podría comprometer su desempeño en aplicaciones sometidas a altas temperaturas. La hidratación previa de las dolomías resultó ser una estrategia efectiva para mejorar la sinterabilidad, especialmente en D-SJ.

De los resultados obtenidos surge que las dolomías nacionales evaluadas podrían tener aplicaciones que les otorguen valor agregado, aunque ponen de manifiesto la necesidad de optimizar los parámetros de procesamiento y continuar explorando otras regiones de los yacimientos.

# Introducción general

La dolomita es un carbonato doble de calcio y magnesio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), que se encuentra en la naturaleza como constituyente principal de la roca conocida como “dolomía”. Las dolomías son variedades de caliza que contienen más del 50 % en peso de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), y de este contenido, más de la mitad está constituido por dolomita, lo que implica que la roca tiene más del 75 % en peso de este mineral (Al-Awadi y col., 2009). La dolomita estequiométrica contiene 21,7 % m/m de MgO, 30,4 % m/m de CaO y 47,9 % m/m de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, este mineral es metaestable, y se encuentra en la naturaleza con una composición química y una estructura atómica variables (Warren, 2000).

Las dolomías son recursos naturales ampliamente utilizados como materias primas en diversas aplicaciones, tales como cerámicos, pinturas y recubrimientos, catalizadores, industria del acero, agricultura, cemento, aditivos alimentarios, farmacéuticos, entre otros. Los estudios más recientes en el campo de los materiales cerámicos destacan su empleo en mezclas para obtener geopolímeros, previa activación térmica, en la producción de cementos sostenibles (Willson-Levy y col., 2023), así como materia prima, combinada con escoria, en la elaboración de cuerpos cerámicos porosos (Arkame y col., 2023). Además, se ha reportado la obtención de catalizadores basados en dolomita para la gasificación de biomasa (Islam, 2020). En el ámbito de los materiales refractarios, las dolomías de alta calidad (en especial, en relación con la pureza) son especialmente valoradas como materias primas para la fabricación de productos dolomíticos, muy usados en la industria del acero (Sadik y col., 2016; Schulze-Bergkamen y col., 2021). Incluso dolomías de menor pureza han mostrado ser útiles en la preparación de otros materiales refractarios (Khalil y col., 2001; Lavat y col., 2015) y estructurales (Darweesh, 2001; Lingling y Deng, 2005; Booth y col., 2016), luego de su descomposición.

Actualmente, ciertos sectores de la industria enfrentan el desafío de optimizar el uso de los recursos naturales, ya que la disponibilidad de algunas materias primas será cada vez más crítica en el futuro cercano. Además, el alto costo de algunos recursos, concentrados en regiones específicas, ha llevado a la reevaluación de fuentes minerales cuya explotación había sido considerada económicamente inviable en el pasado (Satterthwaite y Saxby, 2018). Por otra parte, la valorización

de los recursos naturales a través de su inclusión en la fabricación de productos de alto valor agregado favorece el desarrollo económico regional. En el caso de la dolomía, existen numerosos depósitos naturales de diversas calidades, incluso en nuestro país, donde los principales se encuentran en las provincias de Buenos Aires (Sierras Septentrionales), Córdoba (Sierras de Córdoba, Cordón Oriental y Central), Jujuy (Formación Volcán), San Luis (Sierra del Gigante y otras), Catamarca (Sierra de Ancasti), San Juan (Precordillera) y Río Negro (Departamento de Valcheta). Hasta el momento, la dolomía extraída de estos yacimientos sólo ha sido usada en aplicaciones que no requieren un acondicionamiento térmico más allá de su descomposición, que ocurre a temperaturas inferiores a los 1000 °C. Sin embargo, se han llevado a cabo algunos estudios en los que se emplean como materia prima en los sistemas de partida para obtener productos de alto valor agregado (Lavat y col., 2015; Booth y col., 2016), lo cual sienta las bases para continuar explorando las posibilidades de valorizar este recurso local a través de su tratamiento a temperaturas > 1000 °C.

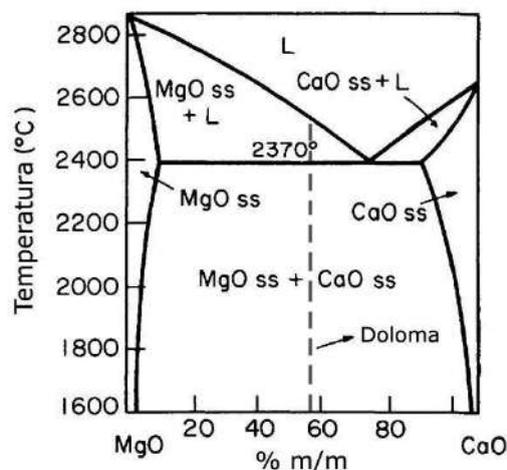
Para tomar decisiones acertadas sobre la viabilidad de usar un cuerpo mineral como materia prima en la fabricación de un producto, es esencial un análisis detallado de su composición mineralógica y química, y su caracterización física. Las impurezas y la morfología cristalina, entre otros factores, influyen en el tipo y las condiciones de tratamiento de ese recurso mineral y en las propiedades finales de los productos. En el caso de las dolomías, las impurezas que acompañan a la dolomita dependen de su origen, y pueden dividirse en dos grupos. El primer grupo incluye la calcita y en menor medida, la magnesita, las cuales se descomponen durante los tratamientos térmicos en sus respectivos óxidos, al igual que la dolomita. El segundo grupo de impurezas está compuesto por materia orgánica, óxidos e hidróxidos férricos (como hematita, limonita y gohetita), de aluminio (hidrargillita, gibbsita) y de silicio (cuarzo, calcedonia, ópalo, sílex). También se encuentran minerales arcillosos, feldespatos, fosfatos (de calcio y de hierro), sales halogenadas (de sodio y potasio), sulfatos (como anhidrita y yeso) y sulfuros (pirita, marcasita) (Luna, 2019).

La dolomita se descompone térmicamente según la reacción general:



Existe una gran variedad de reportes que tratan esta reacción (varios de los cuales se encuentran citados en el Capítulo II), con relación al mecanismo, los productos y los parámetros cinéticos. En estos trabajos, se emplea un amplio rango de condiciones experimentales: diferentes atmósferas (con presión de  $\text{CO}_2$  variables), masa y tamaño de partícula de la muestra, entre otros, resultando también distintos modelos cinéticos. A la fecha, aún existen controversias respecto a cuestiones relacionadas con el mecanismo y las variables de las que depende la velocidad de esta reacción.

Al descomponerse, la dolomita produce una mezcla de cal ( $\text{CaO}$ ) y periclasa ( $\text{MgO}$ ) en una proporción teórica de 58 y 42 % m/m, respectivamente, llamada “doloma” (Baldo y Bradt, 1988). Los óxidos resultantes tienen volúmenes molares menores y mayor área superficial y porosidad que el carbonato original (Olszak-Humiennik y Jablonski, 2014). De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases condensadas  $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$ , la aparición de líquido en la doloma pura se produce a 2370 °C, temperatura del punto eutéctico del sistema (Figura 1), lo que le confiere a la mezcla una alta refractariedad.



**Figura 1.** Diagrama de equilibrio de fases condensadas del sistema  $\text{MgO}$  -  $\text{CaO}$  (Bergeron y Risbud, 1984).

La descomposición de la dolomita genera un material poroso debido a la pérdida de masa y las diferencias de densidad entre el reactivo y los productos, que además es inestable ya que los óxidos formados, especialmente el  $\text{CaO}$ , tienden a reaccionar con la humedad del ambiente (Chen y col., 2000). Para otorgar la estabilidad química y estructural requerida para ciertas aplicaciones, es necesario tratar a la doloma a temperaturas elevadas, para inducir la sinterización. Durante

este proceso, el sólido se densifica mediante la reducción de la porosidad y el fortalecimiento de las uniones entre partículas, además de aumentar el tamaño de grano; al producirse estas modificaciones, también se favorece la resistencia a la hidratación. Sin embargo, la doloma presenta una notable dificultad para sinterizar.

En general, la doloma se sinteriza entre 1600 y 2000 °C, dependiendo de la proporción de impurezas (Serry y col., 2002; Schulze-Bergkamen, 2021), debido a las elevadas porosidad y refractariedad de la mezcla (Figura 1). Las aplicaciones que exigen una baja concentración de impurezas requieren temperaturas superiores a 1850 °C para asegurar una densificación adecuada. En cambio, en dolomías con mayor cantidad de impurezas, la formación de fases de bajo punto de fusión permite sinterizar a temperaturas más bajas (1500 - 1600 °C) (Serry y col., 2002), ya que favorecen el crecimiento de grano y reducen la porosidad a través de la sinterización en fase líquida. La sinterización de la doloma también está influenciada por otros factores como el tamaño del cristal, la granulometría y la morfología de las partículas. Algunos estudios sugieren que reducir el tamaño de partícula de los polvos de doloma mediante su hidratación completa (transformación en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), mejora la densificación a temperaturas relativamente bajas (1200 - 1400 °C) (Harabi y Achour, 1999; Ghosh y Tripathi, 2012).

Las nuevas fases que se forman a alta temperatura, cuando las impurezas que acompañan a la dolomita en la roca original reaccionan con el óxido de calcio o la magnesia libres producidos en la descomposición del carbonato, tienen diferentes grados de refractariedad (Karklit, 1997; Schulze-Bergkamen y col., 2021). Por eso, a pesar de la elevada refractariedad de la doloma (Figura 1), el contenido y tipo de impurezas que acompañan a la dolomita en la roca, limitan su uso como material refractario. Las dolomías de grado refractario son de alta pureza y deben tener un mínimo de 20 % m/m de MgO (42 % m/m de  $\text{MgCO}_3$ ) y un máximo de 2,5 % m/m de las impurezas que más afectan la refractariedad, que corresponden a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (Schacht, 2004).

Los productos refractarios basados en doloma son de carácter básico, y se caracterizan por tener una expansión térmica y un nivel de deformación plástica relativamente altos, lo que les permite soportar elevadas temperaturas con bajo riesgo de falla, sobre todo en comparación con los ladrillos a base de magnesia

(Schacht, 2004; Schulze-Bergkamen y col., 2021). La excelente 'performance' termomecánica y la buena resistencia a la corrosión de la doloma en presencia de escorias altamente básicas ha favorecido su uso en el revestimiento de recipientes siderúrgicos, así como en otras aplicaciones, como es el caso de los hornos de la industria cementera, en sustitución de los refractarios de magnesita y magnesita – cromo, los cuales son más costosos (Baldo y Bradt, 1988).

Además de los requisitos de uniformidad, pureza y comportamiento térmico que debe cumplir la dolomita para su uso en la producción de refractarios, otro desafío es la tendencia de la doloma a hidratarse, tanto durante el proceso de manufactura como en propio producto comercial, lo cual ha requerido la implementación de métodos para proteger al material del ataque de la humedad medioambiental (Schacht, 2004).

## Objetivos

El presente trabajo, desarrollado como Proyecto Final de la carrera de Ingeniería en Materiales, forma parte de una línea de investigación orientada a la valorización de recursos naturales de origen nacional, cuyo objetivo a largo plazo es reactivar las economías regionales y promover el uso de minerales locales como sustitutos de aquellos en vías de agotamiento. En particular, en esta línea de estudio se propuso evaluar dos yacimientos locales de dolomita, ubicados en las provincias de San Juan y Buenos Aires, para explorar la posibilidad de extender su campo de aplicación a la fabricación de productos de mayor valor agregado, como podría ser su empleo como materia prima refractaria. Actualmente estos recursos se explotan para la obtención de cal dolomítica, como fundente en escorias siderúrgicas y como agregados en el hormigón, entre los usos principales. Estas rocas fueron previamente caracterizadas física, química, mecánica y térmicamente (Resio y col., 2023).

En este contexto, el objetivo propuesto para este trabajo fue analizar el comportamiento de las rocas durante los tratamientos térmicos de calcinación y sinterización, y elaborar estrategias para mejorar la sinterabilidad el grado de sinterización y reducir la tendencia a la hidratación del sólido sinterizado.

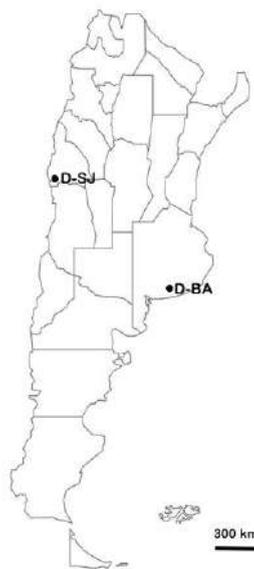
Para dar cumplimiento al objetivo propuesto, se plantearon como objetivos particulares:

- Estudiar la etapa de descomposición de las rocas dolomíticas a doloma bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, tiempo y formato de la muestra).
- Evaluar la sinterabilidad de las dolomas obtenidas en distintas condiciones de calcinación y formatos.
- Explorar estrategias para mejorar el grado de sinterización y la resistencia a la hidratación de las dolomas sinterizadas.

# Capítulo I: Caracterización de las dolomías

## I.1. Características generales de las rocas evaluadas

En este estudio se evalúan dos rocas dolomíticas provenientes de yacimientos localizados en diferentes zonas de la Argentina (Figura I.1.1): Formación La Flecha, en la provincia de San Juan, denominada D-SJ, y Sierras Septentrionales en la provincia de Buenos Aires, denominada D-BA.



**Figura I.1.1.** Localización de los yacimientos de las dolomías evaluadas (D-SJ y D-BA).

La Formación La Flecha aflora en gran parte de la Precordillera Oriental y Central, en las provincias de San Juan y La Rioja. En esta región, se encuentran yacimientos de rocas carbonáticas de alta calidad, por el alto tenor de CaO para las calizas y de MgO para las dolomías, con bajo contenido de sílice. La producción de dolomía de la Precordillera, que se circunscribe sólo a la provincia de San Juan, representa prácticamente el 50 % de la producción de este mineral en Argentina (Zappettini, 1999). Esta formación se caracteriza por una alternancia cíclica de calizas y dolomitas biolaminadas, que incluyen la presencia de chert (una roca sedimentaria compuesta principalmente de sílice que se forma a partir de la acumulación de restos biológicos o por procesos de precipitación química). Se estima que las dolomías de esta región contienen entre un 35,0 y 38,5 % m/m de CaO y un 12,5 y 19,5 % m/m de MgO (Luna, 2019). En la actualidad, se usan casi exclusivamente para la producción de cal dolomítica. En cuanto a los

contaminantes que limitan su uso, el contenido de sílice varía entre 1,5 y 8,1 % en peso, mientras que los óxidos trivalentes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oscilan entre 0,22 y 0,42 % m/m (Luna, 2019).

Por su parte, las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires, se extienden por unos 350 km, desde la ciudad de Olavarría hasta la de Mar del Plata, con un ancho máximo de 60 km en la zona de Tandil. La dolomía de esta región tiene textura laminar y espesores de hasta 30 metros. Actualmente, estas dolomías se utilizan para fabricación de cal, como fundente en la industria siderúrgica, agregados de hormigón, y corrector de acidez en suelos (Di Salvo Barsi, 2021). El contenido de sílice en estas dolomías varía entre 1,7 y 2,3 % m/m en la parte media del manto, y entre 9 y 12 % m/m en las secciones inferior y superior (Zappettini, 1999). Además, se estima que estas dolomías contienen entre 23,8 y 31,5 % m/m en peso de CaO y entre 16,5 y 20,5 % m/m de MgO, con impurezas de sesquióxidos entre 0,75 y 2,90 % m/m (Barsi y col., 2020).

A pesar de que D-SJ y D-BA son rocas cuyas características generales son conocidas, la variabilidad típica de estas formaciones hace imprescindible caracterizar las muestras en estudio. En una etapa previa al inicio del presente proyecto, se llevó a cabo una caracterización completa de las muestras de las dos rocas, mediante análisis químico, mineralógico, microestructural, físico, mecánico y térmico, utilizando diversas técnicas complementarias. En este apartado se reportan los principales resultados obtenidos en esta etapa, que permiten analizar el comportamiento térmico de las dolomías, que se presenta en los capítulos posteriores.

## 1.2. Parte experimental

Para este trabajo se contó con fragmentos de las rocas y entre 15 y 30 kg de roca fragmentada, de la cual se extrajeron muestras representativas que se sometieron a molienda para satisfacer los requisitos de las diferentes técnicas de análisis. De los varios aspectos clave evaluados, en este capítulo se reportan los resultados de: a) la composición química y mineralógica, obtenidas por fluorescencia de rayos X (XRF), la técnica LECO, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (FTIR), y la determinación de la pérdida por calcinación (LOI); b) la microestructura,

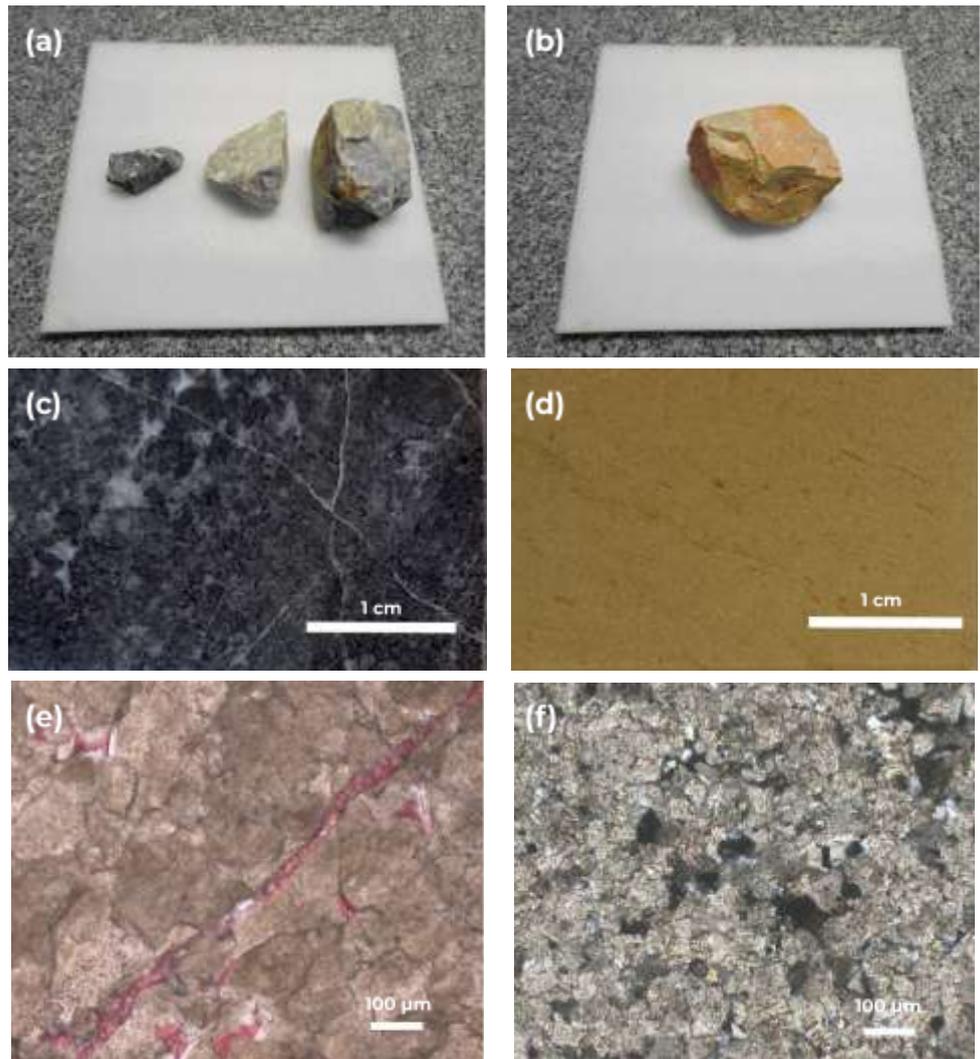
haciendo uso de lupa binocular y microscopios óptico de transmisión y electrónico de barrido (SEM), acoplado con espectroscopía de energía dispersiva (EDS); c) la distribución de tamaño de partícula determinada por tamizado y difracción láser; d) la densidad del sólido, la global, y el volumen de poros, obtenidas por picnometría y el método de Arquímedes.

### 1.3. Resultados

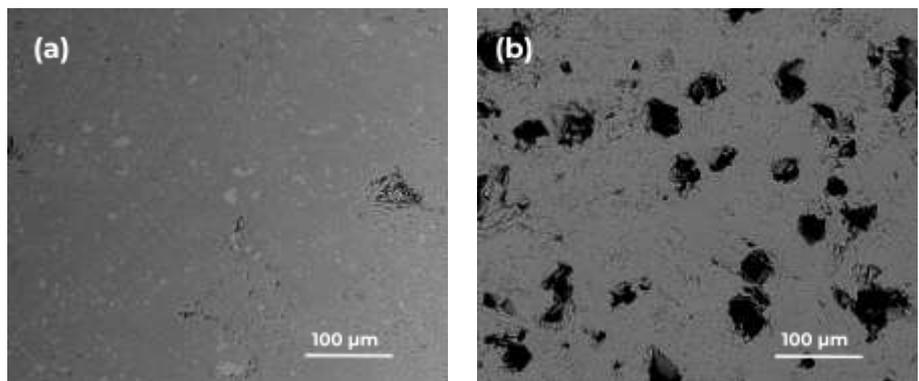
En la Figura 1.3.1 se muestran imágenes de fragmentos de ambas rocas y de aquéllas obtenidas mediante observación con lupa binocular y microscopio óptico (luz transmitida), mientras que la Figura 1.3.2 presenta imágenes de las muestras D-SJ y D-BA obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. El aspecto de las rocas, observado a distintas escalas, presentó claras diferencias: D-SJ es notablemente heterogénea, con cristales (granos) más grandes (entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ ) de caras más irregulares, en comparación con D-BA, que muestra una apariencia más homogénea con cristales más pequeños (entre 50 y 80  $\mu\text{m}$ ) de caras más planas, y con una mayor porosidad.

La Tabla 1.3.1 resume los resultados de los análisis químicos de las rocas determinados por las técnicas XRF y LECO, junto con el valor de LOI. La tabla incluye los resultados del análisis mineralógico cuantitativo obtenido por XRD, usando el método de Rietveld.

Las rocas, provenientes de yacimientos distantes, son ambas dolomitas cálcicas (relación molar  $\text{CaO/MgO} > 1$ ), similares en su composición de fases, pero diferentes en el nivel y distribución de impurezas. Además de dolomita, calcita y cuarzo como fases principales, el análisis por SEM/EDS permitió identificar la presencia de aluminosilicatos que contienen potasio, probablemente illita y/o muscovita, en ambos casos, siendo el contenido de estas impurezas mayor en D-BA (estimado entre 2 y 4 % m/m) que en D-SJ (estimado entre 1 y 2 % m/m). Entre los componentes que contienen hierro, se considera a la hematita y la pirita como las fases principales en D-SJ, mientras que en D-BA este componente estaría principalmente disuelto en las estructuras de la calcita y la dolomita. La pérdida por calcinación (LOI, Tabla 1.3.1) fue muy similar en ambas rocas, lo que concuerda con la composición mineralógica determinada por XRD y con la similitud en el contenido de carbono total (Tabla 1.3.1).



**Figura I.3.1.** Imágenes de fragmentos de las rocas (arriba) y obtenidas con lupa binocular (centro) y con microscopio óptico (abajo) de ambas dolomías: (a, c y e) D-SJ y (b, d y f) D-BA.



**Figura I.3.2.** Imágenes de las dolomías obtenidas mediante SEM: (a) D-SJ y (b) D-BA.

**Tabla I.3.1.** Composición química y mineralógica de las dolomías.

Técnica	Componente	Porcentaje (% m/m)	
		D-SJ	D-BA
XRF <sup>(1)</sup>	SiO <sub>2</sub>	3,7	3,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 0,37	1,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 0,30	1,3
	TiO <sub>2</sub>	n.d.	~ 0,07
	MnO	n.d.	~ 0,07
	CaO	40,2	39,9
	MgO	15,9	18,2
	K <sub>2</sub> O	~ 0,16	~ 0,32
	otros <sup>(2)</sup>	~ 0,3	~ 0,03
LECO	C	12,7	11,6
	S	0,2	0,1
XRD	Dolomita	90,0 ± 0,1	95,0 ± 0,1
	Calcita	6,6 ± 0,3	3,0 ± 0,3
	Cuarzo	3,0 ± 0,2	2,2 ± 0,2
LOI <sup>(3)</sup>		45,7 ± 0,6	45,9 ± 0,2

<sup>(1)</sup>Error < 0,01 % m/m

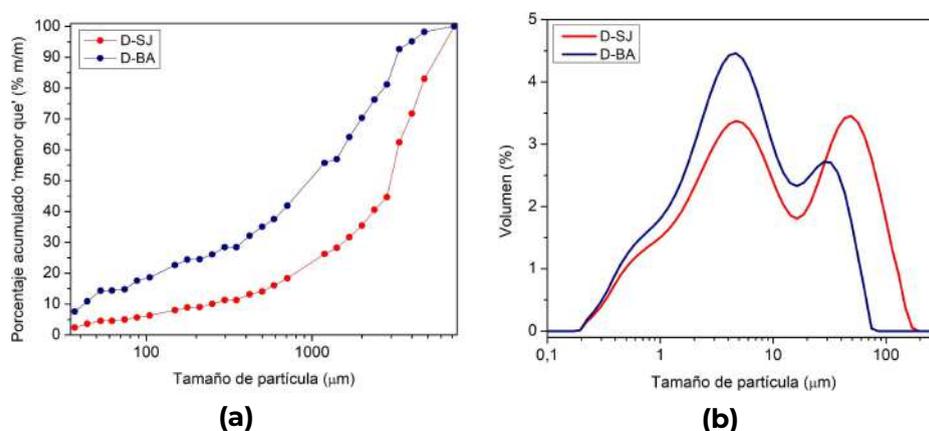
<sup>(2)</sup>Incluye algunos de los siguientes elementos: Cl, Cu, Cr, Mo, Zr

<sup>(3)</sup>Tratamiento: 1) 550 °C, 1 h y 2) 1050 °C, 1 h

Del análisis químico surge que el contenido de impurezas totales es de 5,0 % m/m en D-SJ, y algo mayor en D-BA (6,5 % m/m). En principio, ambos minerales cuentan con una proporción de impurezas muy elevada para su uso en la fabricación de ladrillos de doloma de uso siderúrgico, dado que  $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  debe ser menor a 2,5 % m/m (Schulze-Bergkamen, 2021), siendo en este caso de 4,37 y 6,00 % m/m para D-SJ y D-BA, respectivamente. Sin embargo, existen reportes del uso de dolomías impuras en otras aplicaciones que implican su tratamiento a elevadas temperaturas. De acuerdo a lo reportado por Islam (Islam, 2020), se ha utilizado dolomía calcinada a temperaturas superiores a 900 °C como catalizador para eliminar el alquitrán del syngas durante la gasificación de biomasa. También se indica que la eficacia de la dolomita puede variar según el contenido de CaO y MgO después de la calcinación. Otro ejemplo es el trabajo de Avelar y colaboradores (Avelar y col., 2012), en el que se emplean finos de dolomía con un 3 % m/m de impurezas, calcinada a muerte, en conjunto con residuos de ladrillos de MgO-C para acondicionar escorias de horno de arco eléctrico, a partir de la mejora del proceso de espumado. También se ha reportado la preparación de compuestos basados en CaZrO<sub>3</sub> (como alternativa a la zirconia estabilizada), para su uso como aislantes térmicos, por medio de la

sinterización reactiva de dolomías (con contenidos de impurezas entre 1,20 y 6,12 % m/m) pre-calcinada a 1200 °C, y zirconia (Booth y col., 2016). Teniendo en cuenta estos ejemplos, se justifica continuar con la evaluación del comportamiento de las dos dolomías argentinas en condiciones de alta temperatura, que involucran la descomposición de los carbonatos y el sinterizado.

En la Figura I.3.3 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula para los polvos de granulometría < 7200 µm y < 100 µm para D-SJ y D-BA. Los parámetros estadísticos de las distribuciones de ambos tipos de polvos se reportan en la Tabla I.3.2.



**Figura I.3.3.** Distribución de tamaño de partícula de los polvos de ambas dolomías: (a) < 7200 µm y (b) < 100 µm.

**Table I.3.2.** Parámetros estadísticos de la distribución tamaño de partícula de los diferentes polvos analizados.

Polvo		D <sub>90</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>10</sub>	w <sup>(1)</sup>
< 7200 µm	D-SJ	5838	2982	232	1,9
	D-BA	3250	1000	59	3,2
< 100 µm	D-SJ	68	8,1	1,0	8,2
	D-BA	34	5,1	0,9	6,1

$$^{(1)}W = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

D-SJ presentó una mayor resistencia durante el proceso de trituración y molienda, resultando en una mayor proporción de las partículas más gruesas en comparación con D-BA, y valores de tamaño medio (D<sub>50</sub>) más altos en ambos tipos de polvos.

En la Tabla I.3.3 se presentan los parámetros texturales (densidad y porosidad) de las dos rocas. De acuerdo a los datos reportados, D-SJ es una roca más compacta

que D-BA, ya que esta exhibe los parámetros relativos a la porosidad más elevados, razón por la cual su densidad global resulta menor que la de D-SJ (pese a la mayor densidad picnométrica).

**Tabla I.3.3.** Parámetros texturales (densidad y porosidad) de las rocas.

Propiedad	D-SJ	D-BA
Densidad picnométrica (g/cm <sup>3</sup> )	2,95 ± 0,06	2,99 ± 0,07
Densidad global (g/cm <sup>3</sup> )	2,78 ± 0,03	2,63 ± 0,02
Porosidad aparente (%)	1,22 ± 0,04	5 ± 2
Porosidad total (%)	6 ± 1	13,0 ± 0,6
Porosidad cerrada (%)	4 ± 1	8 ± 1

## I.4. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en la etapa de caracterización de las dos dolomías argentinas, puede concluirse que:

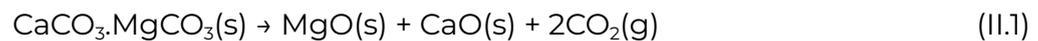
- la roca D-SJ resultó ser más heterogénea que la D-BA, con cristales de mayor tamaño (100 - 200 respecto a 50 - 80  $\mu\text{m}$ ) y caras más irregulares;
- ambas contienen dolomita como fase principal, junto con calcita y cuarzo como fases secundarias;
- el nivel de impurezas resultó ser mayor en D-BA (5,0 % m/m respecto a 6,5 % m/m), que en D-SJ; los datos sugieren la presencia de illita y/o muscovita y fases que contienen Fe como hematita y pirita en D-SJ, mientras que este elemento parece estar principalmente disuelto dentro de las estructuras de la calcita y la dolomita en D-BA;
- respecto a la granulometría de los polvos de las dolomías (< 100  $\mu\text{m}$  y < 7200  $\mu\text{m}$ ), D-SJ presentó una mayor proporción de partículas gruesas y un tamaño medio ( $D_{50}$ ) más grueso en comparación con los polvos de D-BA;
- la roca D-SJ resultó más compacta que D-BA, presentando una porosidad de ~ 6 % y 13 %, respectivamente;
- ninguna de las rocas dolomíticas estudiadas es apta para la fabricación de refractarios de uso siderúrgico; aun así, existen antecedentes sobre otras

aplicaciones que podrían incrementar el valor agregado a estos recursos naturales a partir de su tratamiento a elevada temperatura.

# Capítulo II: Estudio de la etapa de calcinación

## II.1. Introducción

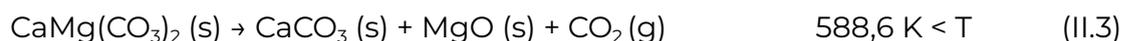
La dolomita se descompone térmicamente según la reacción:



De acuerdo con el análisis reportado por Olszak-Humienik y Jablonski (Olszak-Humienik y Jablonski, 2015), la dolomita es termodinámicamente estable hasta 588,6 K (~ 350 °C), temperatura a partir de la cual se cumple la siguiente desigualdad en la energía libre (G):

$$G(\text{T}) [\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})] < G(\text{T}) [\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})] \quad (\text{II.2})$$

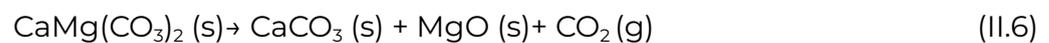
Por su parte, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es estable entre 588,6 y 1118,9 K (~ 846 °C); a mayores temperaturas, se descompone para dar CaO. El carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) no es una fase estable en ese rango de temperaturas (entre 350 y 850 °C, aproximadamente). De esta forma, y de acuerdo con el análisis de Olszak-Humienik y Jablonski, la dolomita se descompone según la siguiente secuencia de reacciones, las tres endotérmicas y con variaciones positivas de la entropía:



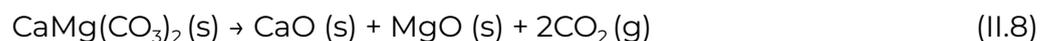
De acuerdo con el estudio de De Aza y colaboradores usando difracción de neutrones (De Aza y col., 2002), la descomposición de la dolomita natural en atmósfera de aire comienza a 500 °C, y la reacción se acelera cerca de los 750 °C; la máxima velocidad ocurre a 730 °C. En la calcinación, la dolomita pierde algo más del 47 % de su masa original como  $\text{CO}_2$ . Los óxidos que resultan como productos tienen volúmenes molares menores ( $62,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  respecto a  $16,92 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para CaO y  $11,26 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para MgO), mayor área superficial, y una porosidad más elevada que la del carbonato original

(Gunasekaran y Anbalagan, 2007; Olszak-Humienik y Jablonski, 2015). La descomposición térmica de la dolomita comienza en la cara externa de cada partícula, formando una interfase producto-reactivo donde el dióxido de carbono difunde al exterior, mientras que la interfase se mueve hacia el interior (Beruto y col., 2003). La microestructura y la naturaleza de los productos sólidos dependen en gran medida de la presión parcial del dióxido de carbono cerca de la interfase de reacción y de la temperatura de descomposición (Beruto y col., 2003).

La composición de la atmósfera también afecta el mecanismo de descomposición de la dolomita. Según Otsuka (Otsuka, 1986), la dolomita se descompone en dos pasos en el rango entre 100 y 760 mmHg de presión de CO<sub>2</sub> (o mayores que 3,2 kPa de acuerdo con Beruto y col.) :



El primero ocurre entre 600 y 800 °C, mientras que el carbonato de calcio se descompone entre 740 y 880 °C. Esta segunda etapa empieza cuando la dolomita aún está presente. Por otra parte, otros estudios muestran que en las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) de dolomía en aire se observa una sola señal endotérmica debida al proceso de descomposición, a diferencia de lo que se registra en atmósfera de CO<sub>2</sub>, en la que se ven dos picos endotérmicos, correspondientes a las reacciones (II.6) y (II.7) (Cáceres y Attiogbe, 1997). A presiones de CO<sub>2</sub> menores a 100 mmHg, lo cual ocurre en atmósfera de aire, o cuando se desplaza forzosamente este producto gaseoso por el flujo de argón (Rat'ko y col., 2011) o nitrógeno (Samtani y col., 2001), la descomposición ocurre en un único paso:



Sin embargo, el estudio de Rodríguez Navarro y colaboradores usando análisis TEM *in situ* y *ex situ* de monocristales de dolomita calcinados a temperaturas entre 500 y 1000 °C (Rodríguez- Navarro y col., 2012), muestra evidencias de que la descomposición térmica de la dolomita es topotáctica (es decir, que la estructura de los productos tiene orientaciones cristalográficas determinadas por, y equivalentes, a las de los reactivos) e independiente de la presión de CO<sub>2</sub>. Pese a

los numerosos trabajos reportados sobre esta reacción, algunos previamente citados, el mecanismo de descomposición de la dolomita es aún fuente de controversia, sin existir acuerdo general respecto al modelo cinético, la influencia de la presión del dióxido de carbono, o el paso que controla la velocidad de reacción.

Además del efecto de la composición de la atmósfera y la temperatura, la reacción de descomposición de la dolomita está afectada por otras variables del sistema, como el tamaño de la muestra (Cáceres y Attiogbe, 1997), el tamaño de partícula (McCauley y Johnson, 1991; Gunasekaran y Anbalagan, 2007), el tipo de molienda (Cáceres y Attiogbe, 1997; Samtani y col., 2000; Rat'ko y col., 2011) y la presencia de impurezas (McIntosh y col., 1990).

El objetivo de esta parte del trabajo es estudiar comparativamente el efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento sobre el avance del proceso de descomposición de las dolomías provenientes de San Juan y Buenos Aires, en vistas a establecer la condición que permita optimizar la etapa posterior de sinterizado. Además, con el objetivo de lograr una mejor comprensión del impacto de otras variables que puedan determinar la evolución del proceso de descomposición, se evaluó el efecto de la masa, la granulometría y otros formatos de la muestra.

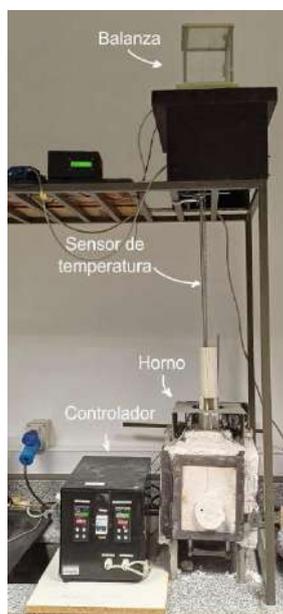
## II.2. Metodología experimental

Se utilizaron muestras en polvo de ambas dolomías, de dos granulometrías:  $< 7200 \mu\text{m}$  y  $< 100 \mu\text{m}$  (sección I.3). Para obtener muestras representativas ( $\sim 200 \text{ g}$ ) se empleó el método de cuarteo, el cual parte de una cantidad mayor del polvo ( $\sim 1 \text{ kg}$  en este caso), que se homogeneiza y extiende hasta obtener una capa de un espesor parejo. Luego se divide la capa en varias secciones y se toman dos de estas divisiones que se encuentren en posiciones opuestas, con el fin de formar una submuestra. El resto del polvo se vuelve a mezclar, extender y dividir, y el proceso se repite hasta llegar a la cantidad necesaria.

### II.2.1. Efecto del tiempo y la temperatura (E1)

Teniendo en cuenta lo reportado en la literatura, respecto al rango térmico y los tiempos de estabilización en los cuales ocurre la descomposición de la dolomita (sección II.1), para esta etapa del estudio (E1) se eligieron tres temperaturas de tratamiento (TT), 750, 850 y 950 °C, y tiempos de permanencia (tp) entre 30 min y 3 horas.

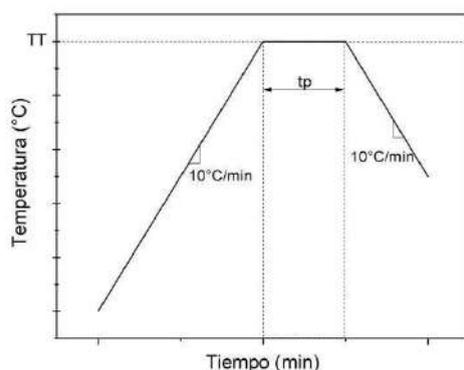
La calcinación se llevó a cabo en un horno eléctrico de cámara de diseño y construcción propios, con elementos calefactores de SiC (1400 °C de temperatura máxima), al que se adapta un sistema que sensa la masa y la temperatura de la muestra durante el ciclo térmico (Figura II.2.1). Para cada tratamiento se usaron 10 g de polvo con granulometría < 100 µm que se colocaron en un crisol de alúmina, el cual se cuelga al sistema de alambres que conecta a la balanza para registrar la masa de la muestra. Se empleó una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min, y un tiempo de permanencia (tp) a la máxima temperatura (TT) entre 30 minutos y 3 horas, como se indica en la Figura II.2.2.



**Figura II.2.1.** Horno eléctrico de cámara usado en los tratamientos térmicos.

En total se realizaron 6 tratamientos para cada material, cuyas condiciones se resumen en la Tabla II.2.1. El estudio se inició con los tratamientos a 750 °C, 1 h, y se fue incrementando el tiempo de permanencia y la TT de acuerdo a los resultados que se fueron obteniendo. Además, se llevó a cabo un tratamiento adicional a 950

°C, 3 h, para analizar el efecto del tiempo sobre las características granulométricas de la doloma en ese rango térmico.



**Figura II.2.2.** Ciclo general de los tratamientos térmicos.

**Tabla II.2.1.** Condiciones de los tratamientos térmicos llevados a cabo (X).

TT (°C)	tp (h)			
	0,5	1	2	3
750		X		X
850		X	X	
950	X	X		

Las muestras se pesaron antes y después del ciclo térmico usando una balanza externa Shimadzu, modelo TX323L, con el fin de contrastar la variación de la masa con la obtenida del registro efectuado durante el tratamiento.

El seguimiento del avance del proceso de descomposición se llevó a cabo usando distintas técnicas para caracterizar el material calcinado. Se determinó la composición mineralógica de la muestra en polvo por difracción de rayo X (XRD) y espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Para el análisis por XRD se utilizó el equipo PANalytical X'Pert PRO, usando radiación de CuK $\alpha$  a 40 mA, 40 KV, y 1 °2 $\theta$ /min. Cada corrida se llevó a cabo desde 15 °2 $\theta$  hasta 100 °2 $\theta$ . Para la identificación de fases se usó el programa HighScore Plus. El análisis por FTIR se llevó a cabo sobre muestras del polvo diluído con KBr, medidas en transmitancia desde 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, en un equipo Thermo Scientific Nicolet 6700. El análisis granulométrico se llevó a cabo sobre el total de la muestra calcinada (luego de separar una pequeña cantidad < 1 g para el análisis de la composición), usando los siguientes tamices: N° 140 (105  $\mu$ m), N° 230 (62  $\mu$ m), N° 325 (43  $\mu$ m) y N° 400 (37  $\mu$ m).

## II.2.2. Efecto de otras variables (E2)

Teniendo en cuenta que el proceso de descomposición depende de otras variables propias del sistema (sección II.1), en esta segunda etapa (E2) se analizó la influencia de la masa, la granulometría y el formato de la muestra, mediante tratamientos a 950 °C durante 30 min de las siguientes muestras:

- a) efecto de la masa: 6,5 y 10,0 g de polvo < 100  $\mu\text{m}$
- b) efecto de la granulometría: 6,5 g de polvos < 100  $\mu\text{m}$  y < 7200  $\mu\text{m}$
- c) efecto del formato: 6,5 g de polvo < 100  $\mu\text{m}$ , disco (~ 6,5 g) obtenido por prensado de polvo < 100  $\mu\text{m}$  (dP) y disco (~ 6,5 g) extraído de un fragmento de roca (dR)

El tratamiento térmico utilizado se seleccionó entre los llevados a cabo en la E1, considerando aquél que garantizara la descomposición completa de la roca en el mínimo tiempo de estabilización.

En primer lugar, se extrajeron por corte los discos de fragmentos de la roca (Figura II.2.3), usando una broca de 27 mm de diámetro interno y un disco de corte, ambos diamantados, resultando un disco de ~ 26,7 mm de diámetro, ~ 4 mm de espesor y una masa de ~ 6,5 g.

El conformado por prensado uniaxial de los discos usando el polvo < 100  $\mu\text{m}$  requirió de una etapa previa para establecer las condiciones experimentales que permitieran obtener una masa y un diámetro similares a los de los obtenidos de los fragmentos de las rocas. En esta etapa preliminar se empleó una prensa automática de diseño y construcción propios, y se prensaron discos con 6,5 g usando un molde de acero de 23,3 mm de diámetro interno y aceite como lubricante, sin utilizar ligante (ya que los comúnmente usados se descomponen en el rango térmico de interés). La presión aplicada se fue aumentando desde el mínimo disponible en la prensa (1 MPa de presión hidrostática) hasta el valor que permitió obtener discos bien conformados, sin defectos (como laminación, por ejemplo). Así, se decidió utilizar una presión de 100 MPa, cuidando de lubricar bien el molde. En estas condiciones se obtuvieron discos de ~ 23,34 mm de diámetro y ~ 7,4 mm de espesor (Figura II.2.3), sin defectos visibles. Considerando la densidad aparente de los discos (obtenida como la relación entre la masa y el volumen) y la densidad picnométrica de las dolomías (sección I.3), se calcularon

las porosidades totales de los dP, que resultaron de 31,5 % para D-SJ y 32,1 % para D-BA.



**Figura II.2.3.** Discos de las rocas naturales (arriba) y prensados (abajo).

En esta etapa se utilizó el mismo equipamiento que en la anterior (E1), con el mismo ciclo térmico: calentamiento a 10 °C/min hasta 950 °C, permanencia por 30 minutos y enfriamiento a 10 °C/min.

Para evaluar el avance del proceso de descomposición se caracterizaron las muestras calcinadas por diversas técnicas. Antes y después del tratamiento se registró la masa de la muestra usando una balanza granataria externa Shimadzu, modelo TX323L, y en el caso de los discos, también se tomaron las dimensiones usando un calibre. La composición mineralógica se determinó por XRD utilizando el mismo equipo y condiciones que en la etapa anterior. El barrido en este caso fue desde 15 °2θ hasta 65 °2θ. En el caso de los discos, las rocas y el polvo de mayor granulometría, las muestras en polvo para este análisis se obtuvieron por molienda con un mortero de ágata.

Las diferentes muestras tratadas se analizaron superficialmente en un microscopio electrónico de barrido (SEM) ZEISS Gemini Crossbeam 350, con magnificaciones desde 50x hasta 23000x. En algunas zonas estratégicas también se realizó un mapeo con espectroscopía de energía dispersa (EDS) para analizar la composición química.

La resistencia a la hidratación de todas las muestras se determinó mediante un tratamiento en ambiente saturado con vapor de agua por 2,5 h. Se empleó un autoclave Labklass, modelo LDZX-30KBS, a 105 °C y una sobrepresión ~ 0,12 MPa. El aumento porcentual de la masa se consideró como una medida de la tendencia a la hidratación, para lo cual se registró la masa de la muestra antes y

después del tratamiento usando una balanza Shimadzu, modelo TX323L. Para evaluar la masa luego del tratamiento, las muestras se colocaron previamente en una estufa a 110 °C por 1 h para eliminar el agua adsorbida superficialmente.

## II.3. Resultados y discusión

### II.3.1. Efecto del tiempo y la temperatura

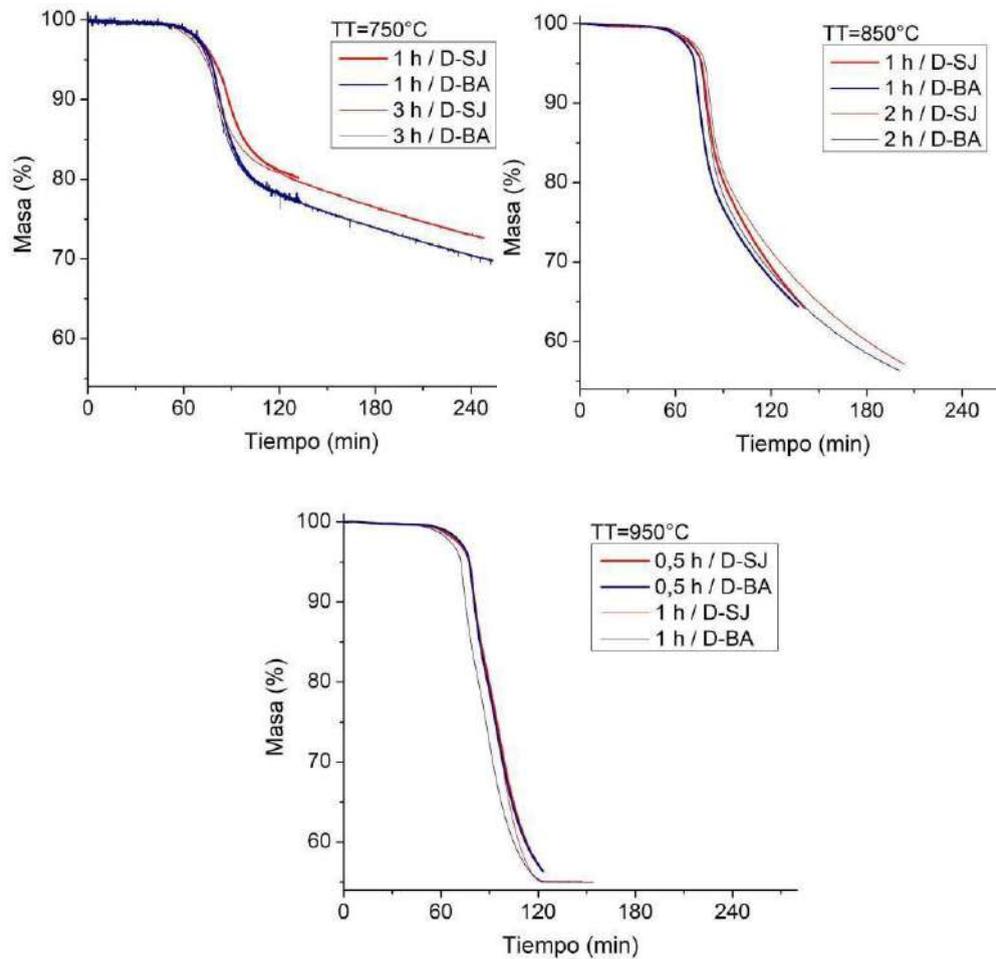
El tratamiento térmico produjo un cambio de color en ambos polvos, como se observa en el ejemplo de la Figura II.3.1, similar para las diferentes temperaturas y tiempos de permanencia evaluados.



**Figura II.3.1.** Polvos de dolomía original (izquierda) y luego del tratamiento térmico de calcinación a 950 °C (derecha).

En la Figura II.3.2 se grafican las curvas de variación de masa desde que comienza el tratamiento térmico hasta que termina la estancia a TT para las 6 condiciones evaluadas en ambas rocas. En promedio, la diferencia entre la variación de la masa que se midió externamente al finalizar el tratamiento y la determinada a partir del último valor que registró el programa, fue menor al 1 %. En todas las curvas se observa una primera etapa donde la masa no varía significativamente. En promedio, D-SJ comenzó a perder masa a una temperatura de ~ 502 °C, que se alcanzó a los ~ 48 min, mientras que en la roca proveniente de Buenos Aires (D-BA) comenzó a ~ 503 °C, luego de transcurridos cerca de 47 min. Los valores de temperatura son coincidentes con los reportados en la literatura para la descomposición de la dolomita en aire (De Aza y col., 2002). La pequeña diferencia en temperatura y tiempo entre las dolomías se asocia a la granulometría más fina

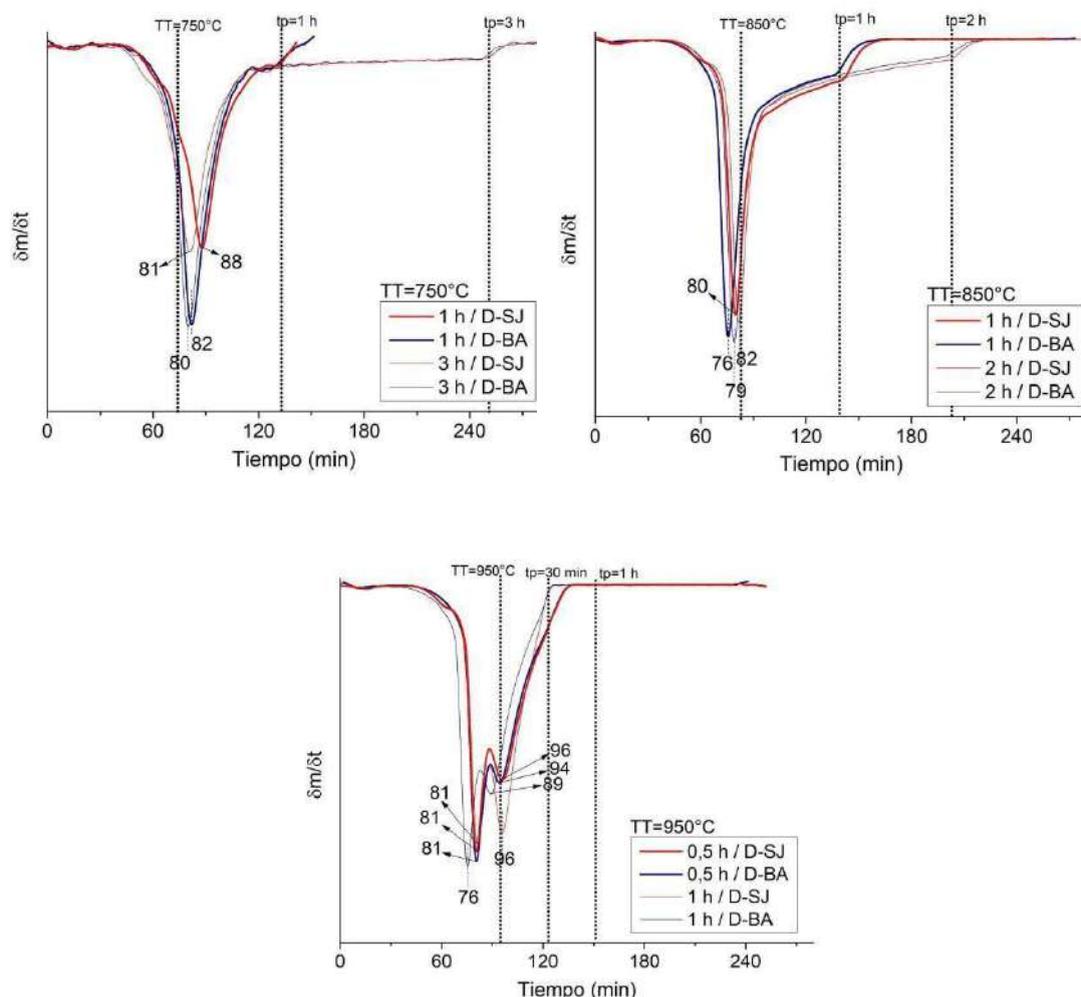
de D-BA, a partir de lo cual se espera que haya más área superficial sobre la que se inicia el proceso de descomposición (sección I.3).



**Figura II.3.2.** Curvas de variación de masa.

La Figura II.3.3 muestra las derivadas de primer orden ( $\delta m / \delta t$ ) obtenidas para cada ensayo a partir de las curvas de pérdida de masa en función del tiempo. Para los cálculos se utilizó el programa Origin. En las curvas de las derivadas de los tratamientos a 750 y 850 °C se ve claramente un mínimo principal, que se desarrolla principalmente al alcanzar la meseta térmica en el primer caso, y ya antes de alcanzar esa condición en el segundo caso. Esto sugiere que se produce un evento predominante durante el tratamiento, si bien el pico no es simétrico. Contrariamente, en 950 °C aparecen dos mínimos, el primero durante el calentamiento y el segundo durante la estancia a esa temperatura, lo que indica la ocurrencia de dos procesos predominantes. Además, en las curvas de D-SJ se observa un hombro entre 550 y 700 °C, aproximadamente, que no se registra en D-BA. Para todos los tratamientos se observa que los picos de las curvas ocurren a

tiempos algo menores en D-BA, lo cual sugiere una mayor reactividad que se asocia a su granulometría más fina.



**Figura II.3.3.** Derivadas de primer orden de las curvas de variación de masa en función del tiempo.

En la Tabla II.3.1 se reportan las temperaturas correspondientes a los mínimos en la derivada ( $T_{\text{mín1}}$  y  $T_{\text{mín2}}$ ), que corresponden a la condición en la que la velocidad del proceso es máxima. A 950 °C se observa claramente que estos valores son menores para D-BA que para D-SJ, confirmando su mayor reactividad.

La Tabla II.3.2 reúne los siguientes datos obtenidos de las curvas de variación de masa en cada tratamiento:

$\Delta m_{\text{tm}} \Rightarrow$  masa perdida al llegar a TT (en porcentaje)

$\Delta m_{\text{máx}} \Rightarrow$  valor máximo de pérdida de masa (en porcentaje)

$t_{\text{máx}}^m \Rightarrow$  tiempo necesario para llegar al valor máximo de pérdida de masa, descontando el tiempo transcurrido hasta llegar a TT

**Tabla II.3.1.** Temperaturas correspondientes a los mínimos en la derivada.

TT (°C)-tp (h)	D-SJ		D-BA	
	T <sub>min1</sub> (°C)	T <sub>min2</sub> (°C)	T <sub>min1</sub> (°C)	T <sub>min2</sub> (°C)
750-1	768	-	767	-
750-3	768	-	767	-
850-1	833	-	832	-
850-2	840	-	828	-
950-0,5	841	962	830	958
950-1	823	964	821	955

**Tabla II.3.2.** Datos obtenidos de las curvas de variación de masa para cada TT.

	TT (°C)	tp (h)	D-SJ <sup>(1)</sup>	D-BA <sup>(1)</sup>
$\Delta m_{tm}$ (%)	750	1 / 3	4,3 (9,4 %)	4,3 (9,4 %)
	850	1 / 2	14,6 (31,9 %)	16,2 (35,3 %)
	950	0,5 / 1	27,4 (60,0 %)	28,2 (61,4 %)
$\Delta m_{m\acute{a}x}$ (%)	750	1	19,9 (43,5 %)	22,8 (49,8 %)
		3	27,5 (60,2 %)	30,2 (65,8 %)
	850	1 / 2	35,8 (78,3 %) 42,9 (93,9 %)	35,8 (78,0 %) 43,7 (95,2 %)
950	0,5 / 1	44,7 (97,8 %)	44,7 (97,4 %)	
$t_{m\acute{a}x}^m$ (min)	750	1	132	133
		3	176	180
	850	1 / 2	141 120	137 117
950	0,5 / 1	27	28	

<sup>(1)</sup>Entre paréntesis se indica el porcentaje que representa la pérdida de masa respecto al total que podría perder cada dolomía, considerando como tal el LOI: 45,7 % para D-SJ y 45,9 % para D-BA.

En el caso que corresponde, se promediaron los valores del parámetro, obtenidos a los diferentes tiempos de estancia (indicados en la columna tp) a cada TT. Entre paréntesis se indica el porcentaje que representa la pérdida de masa respecto al total que podría perder cada dolomía, considerando como tal el LOI que se

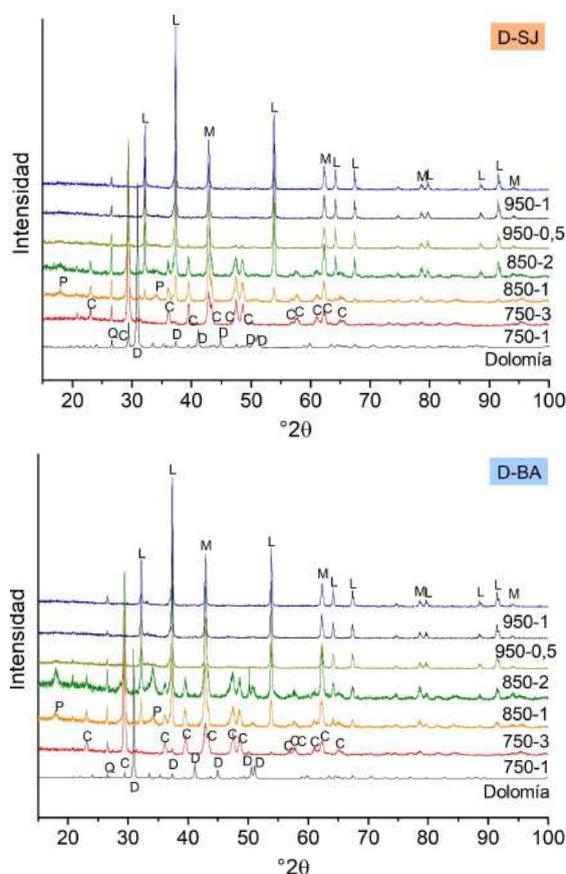
determinó en la etapa de caracterización: 45,7 % para D-SJ y 45,9 % para D-BA (sección I.3).

De los resultados se concluye que durante los tratamientos a 750 y 850 °C, ninguna de las dolomías llega a perder toda la masa susceptible de ser eliminada. De las condiciones estudiadas, sólo a 950 °C se llegó a perder casi la totalidad de la masa posible, incluso para el tratamiento con 30 min de permanencia. El hecho de que la variación de masa no llegue a representar el 100 % de lo que puede perderse se puede atribuir a que: a) durante el tratamiento pueden hidratarse los productos hacia el final del tratamiento térmico ( $T < 500$  °C), como se confirmó por XRD, produciendo un incremento de la masa, y b) los valores de LOI considerados como referencia pueden no representar adecuadamente toda la masa susceptible a ser eliminada en las condiciones de los tratamientos térmicos llevados a cabo en E1. La pérdida de masa absoluta de D-BA, así como la relativa a la totalidad de masa que puede perderse, es siempre algo mayor que la de D-SJ, tanto cuando llega a TT como al final del tratamiento (excepto para TT=850 °C y  $t_p=1$  h), lo que también lleva a concluir que la primera roca reacciona más rápidamente.

En las Figuras II.3.4 y II.3.5 se reúnen los difractogramas y los espectros de FTIR, respectivamente, obtenidos luego de los 6 tratamientos térmicos, para ambas dolomías. En los gráficos de segunda figura, las líneas marcadas identifican las posiciones de las bandas características de las fases analizadas, cuya asignación se reporta en la Tabla II.3.3. Para la asignación de las fases en los difractogramas se usaron las siguientes fichas de XRD (ICDD, 2004): N° 00-036-0426 para dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , D); N° 01-072-1651 para calcita ( $\text{CaCO}_3$ , C); N° 01-078-1252 para cuarzo ( $\text{SiO}_2$ , Q); N° 00-037-1497 para cal ( $\text{CaO}$ , L); N° 00-001-1235 para periclusa ( $\text{MgO}$ , M); N° 00-001-1079 para portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , P).

Los resultados obtenidos por ambas técnicas revelan la aparición de los productos de reacción de la descomposición de la dolomita y la calcita ( $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ ) en el rango térmico evaluado. Por el contrario, el cuarzo está siempre presente, y no se espera que reaccione con otros componentes del sistema entre 750 y 950 °C. Además, en la mayoría de los tratamientos se encuentra presente la portlandita, formada al hidratarse el  $\text{CaO}$ , lo cual puede ser una de las razones por la cual no se

llegó al 100 % de la masa susceptible de ser eliminada, como fue antes mencionado.

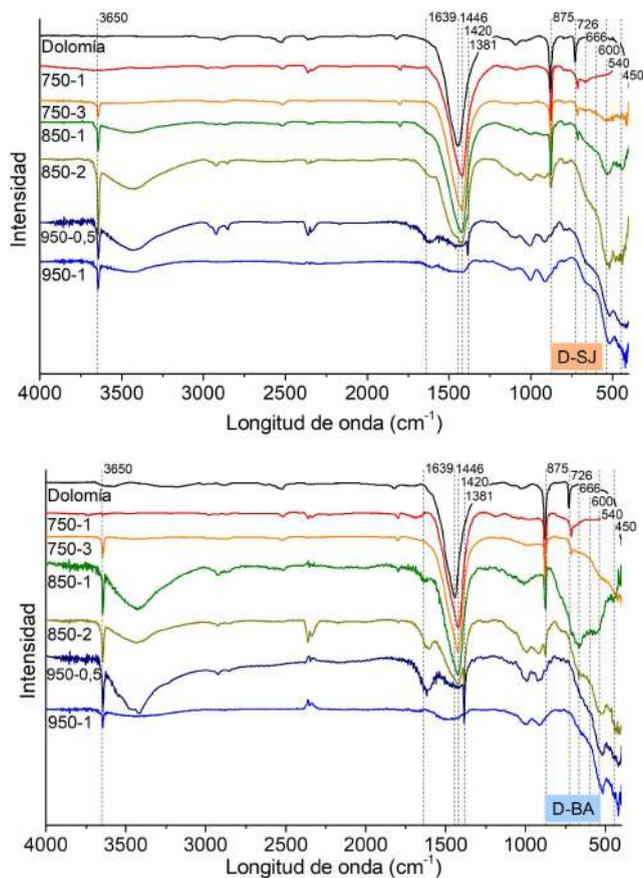


**Figura II.3.4.** Difractogramas de las dolomías y las muestras tratadas (D: dolomita, C: calcita, Q: cuarzo, L: cal, M: periclase, P: portlandita).

**Tabla II.3.3.** Posiciones de las bandas características en FTIR de las fases analizadas.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Fase asociada
3650	O-H	Portlandita, H <sub>2</sub> O adsorbida en cal y/o periclase
1639	O-H	H <sub>2</sub> O adsorbida en periclase
1446	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Dolomita
1420	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Calcita
1381	C=O	CO <sub>2</sub> adsorbido en periclase
875	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Dolomita, Calcita, CO <sub>2</sub> adsorbido en cal
726	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Dolomita
666	Mg-O	Periclase
600	sba <sup>(1)</sup>	Cal
540	Mg-O	Periclase
450	Ca-O	Portlandita

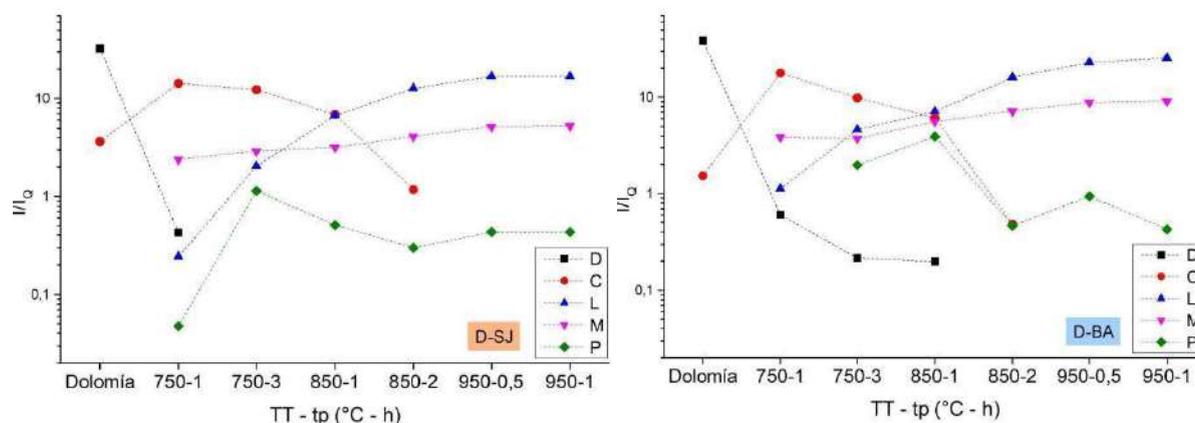
<sup>(1)</sup>"strong blackout absorption": caída en la absorción para frecuencias < 600 cm<sup>-1</sup>



**Figura II.3.5.** Espectros de FTIR de las dolomías y de las muestras tratadas.

Con la finalidad de analizar la evolución de la descomposición en función de la variación de TT y tp, se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de los principales componentes identificados en los difractogramas (Figura II.3.6). Teniendo en cuenta que la cantidad de cuarzo no debería variar durante los tratamientos en el rango de temperaturas evaluado, se estableció, para cada componente, la relación de las áreas bajo uno de sus picos y un dado pico del cuarzo. Este parámetro se denomina  $I/I_Q$  y representa la proporción de la fase respecto a la cantidad de cuarzo presente, considerado como constante. Para seleccionar los picos se consideraron, tanto para la fase en cuestión como para la fase de cuarzo, aquéllos más intensos que no tuvieran superposición con otros picos. Los picos elegidos fueron en  $^{\circ}2\theta$  (entre paréntesis se indica su intensidad relativa al pico más intenso,  $I/I_0$ ): D  $\Rightarrow$  30,9(100 %); C  $\Rightarrow$  29,5(100 %); Q  $\Rightarrow$  26,6(100 %); L  $\Rightarrow$  32,2(36 %); M  $\Rightarrow$  62,3(75 %); y P  $\Rightarrow$  34,1(100 %). Con la intención de que el parámetro  $I/I_Q$  también sea indicativo de la cantidad relativa de los componentes presentes en las muestras calcinadas, en los casos en que el pico usado para el cálculo no fue el más intenso, se llevó el valor al 100 % considerando su intensidad relativa, y a ese resultado se lo dividió

por el área del pico principal del cuarzo. Los resultados obtenidos se reportan en la Figura II.3.6 para todos los tratamientos en ambas dolomías.



**Figura II.3.6.** Valores de  $I/I_0$  obtenidos de los difractogramas de las muestras tratadas.

Por otra parte, se llevó a cabo un análisis similar considerando la intensidad de los picos y bandas identificados en los espectros de FTIR. En las Tablas II.3.4 y II.3.5 se presenta una estimación de la cantidad de cada fase, simbolizada por el número de estrellas. El símbolo “⊙” indica que la fase podría estar presente.

**Tabla II.3.4.** Estimación de la cantidad de cada componente presente en las muestras de D-SJ tratadas térmicamente considerando los espectros de FTIR.

	Dolomía	750-1	750-3	850-1	850-2	950-0,5	950-1
Dolomita	**	*	-	-	-	-	-
Calcita	-	**	**	**	*	-	-
Cuarzo	**	**	**	**	**	**	**
CaO	-	-	*	**	**	**	**
MgO	-	*	*	*	**	**	**
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	⊙ <sup>(1)</sup>	⊙	⊙	⊙

<sup>(1)</sup>⊙ = hay indicios de la presencia de la fase

Luego del tratamiento hasta 750 °C y 1 h de permanencia, ambas técnicas revelan que, si bien en los dos sistemas se registra una reducción del contenido de dolomita debido a su descomposición, esta fase aún está presente, lo cual es consistente con el hecho de que se ha perdido menos del 50 % de la masa susceptible a ser eliminada (Tabla II.3.2). Se identifica MgO, uno de los productos de la primera etapa de descomposición de la dolomita tanto en D-SJ como en D-BA. El otro producto de la primera etapa de descomposición de la dolomita, la calcita, ya estaba presente en las rocas. Sin embargo, se observa un aumento en la proporción de esta fase y que las bandas características del grupo carbonato en el

espectro de FTIR se desplazan hacia posiciones que se acercan más a las correspondientes a la calcita, en los dos sistemas. Los datos de la Figura II.3.6 muestran que la proporción de MgO y calcita son algo más elevadas en D-BA que en D-SJ, lo cual sugiere que la descomposición es más rápida en esta última roca, tal como ha sido inferido del análisis de la pérdida de masa.

**Tabla II.3.5.** Estimación de la cantidad de cada componente presente en las muestras de D-BA tratadas térmicamente considerando los espectros de FTIR.

	Dolomía	750-1	750-3	850-1	850-2	950-0,5	950-1
Dolomita	**	*	*	*	-	-	-
Calcita	-	**	**	**	*	-	-
Cuarzo	**	**	**	**	**	**	**
CaO	-	-	**	**	**	**	**
MgO	-	*	*	*	**	**	**
Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	⊙ <sup>(1)</sup>	⊙	⊙	⊙

<sup>(1)</sup>⊙ = hay indicios de la presencia de la fase

También se detecta por XRD la presencia del producto de la segunda etapa de descomposición de la dolomita, el CaO, tanto en D-SJ como en D-BA. El hecho de que esté produciéndose este proceso, lo cual está en acuerdo con lo reportado en la literatura (Olszak-Humienik y Jablonski, 2015), explica la asimetría del pico observado en la curva derivada de la variación de masa, que indica el solapamiento de este proceso con la primera etapa de la descomposición. La detección de portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>) exclusivamente en D-SJ mediante XRD sugiere que la cantidad del producto generado en la segunda etapa de descomposición corresponde a la suma de la cal libre y la portlandita presente. El análisis de la evolución de esta fase es complejo, ya que el hecho de detectar CaO hidratado podría deberse simplemente a razones fortuitas (una mayor exposición al ambiente, por ejemplo) o bien por una mayor susceptibilidad del óxido formado, respecto al presente en D-BA. Cualquiera de estas dos razones, o ambas, podrían explicar que sólo en D-SJ se haya detectado portlandita. Dado que la descomposición sería más rápida en D-BA, el CaO formado habría tenido más tiempo para ser estabilizado por un aumento en el ‘grado de cristalinidad’ alcanzado, entendiendo que los cristales formados por descomposición pueden sufrir procesos a nivel atómico que llevan a que la estructura cristalina se ‘perfeccione’, es decir, se extienda el orden a largo alcance, se reduzca el número

de defectos, entre otros. Dado que las moléculas de agua se adsorben preferencialmente sobre los defectos de la estructura (Ghasemi-Kahbrizangi y col., 2017), estos procesos reducirían su tendencia a la hidratación.

Luego de 3 horas de tratamiento a 750 °C en D-SJ, no se detectó dolomita por XRD y las bandas de los carbonatos en FTIR aparecen levemente más desplazados hacia las posiciones de calcita. En D-BA, por el contrario, aún se identificaron picos de dolomita por XRD y FTIR (esto también se pone de manifiesto en las gráficas de la Figura II.3.6). Esto se atribuye a que en D-BA hay algo más de dolomita en la roca original. La presencia de MgO se identificó claramente por XRD y hay una mayor cantidad de CaO respecto al que había a 1 h en D-SJ y en D-BA. Los resultados del análisis semi-cuantitativo de los difractogramas (Figura II.3.6) confirman que la cantidad de CaO sigue siendo mayor en D-BA lo cual manifiesta nuevamente que la cinética de descomposición es más rápida en este sistema que en D-SJ. La presencia de portlandita es evidente por XRD en D-SJ, y también en D-BA, incluso exhibiendo picos de mayor intensidad que en la primera. Si bien ya empezó a descomponerse calcita generada durante la primera etapa de la descomposición de la dolomita (que seguramente es más reactiva que la original por el mecanismo de formación), los picos de esta fase siguen siendo intensos. La caída de la cantidad de calcita (respecto al tratamiento a 1 h) que se observa en la gráfica de la Figura II.3.6 en D-SJ y D-BA indica el avance de la descomposición de esta fase, aunque sus picos de difracción siguen siendo intensos. Siendo que en D-BA se detecta por ambas técnicas la presencia de la dolomita y que además la proporción de la calcita disminuyó respecto a la obtenida en 1 h de permanencia, se deduce que ambas etapas de la descomposición ocurrieron simultáneamente.

Luego del tratamiento a 850 °C por 1 hora, en D-SJ están claramente presentes CaO y MgO, aunque no se detectó la presencia de dolomita por ninguna de las técnicas, lo que indica que culminó la primera etapa de la descomposición de este mineral, y además, comenzó la segunda etapa. Por el contrario, en D-BA se identificó dolomita mediante ambas técnicas, aunque en muy baja proporción, lo cual puede deberse a que esta roca tiene una mayor proporción de este mineral en su composición. En ambos sistemas se detectó calcita, por las dos técnicas, por lo que no se ha producido la descomposición total, lo cual es consistente con el porcentaje de pérdida de masa máxima, que si bien es mayor al obtenido con 750

°C por 3 h, aún está alejado de lo máximo que puede perder. A ambos sistemas les resta perder alrededor de un 20 % de la masa susceptible a ser eliminada (Tabla II.3.2).

Cabe destacar que a esta TT, a diferencia de lo que se registró para 750 °C, el mínimo en la derivada de la variación de masa (es decir, la máxima velocidad del proceso) se produjo hacia el final de la etapa de calentamiento, previo a la meseta térmica. Además, la asimetría del pico es más notoria para el tratamiento a 850 °C, consistente con un mayor desarrollo de la segunda etapa de la descomposición de la dolomita, que parece ocurrir preferentemente durante la estancia a esa temperatura.

Al aumentar el tiempo a 2 h de permanencia a 850 °C, no se detectó dolomita en ninguno de los sistemas, ni por XRD ni por FTIR, indicando que en ambos culminó al menos la primera etapa de la descomposición. De hecho, se perdió cerca del 95 % de la masa susceptible de ser eliminada en los dos sistemas. Tanto en D-SJ como en D-BA, están presentes CaO y MgO, identificables por ambas técnicas. En principio, si durante el tratamiento térmico hasta 850 °C, con 1 h de permanencia, se completó la primera etapa de la descomposición de la dolomita en D-SJ, no se esperaría que hubiera un aumento en  $I/I_0$  para MgO entre 1 y 2 h. Sin embargo, se observa un pequeño crecimiento de este parámetro, que podría atribuirse, por ejemplo, a un aumento en la cristalinidad del MgO formado a medida que se extendió el tiempo de permanencia a 850 °C. En el caso de D-BA, en el tratamiento hasta 850 °C, con 1 h de estancia a esa TT, no se había completado la descomposición de la dolomita, lo cual podría justificar el aumento que también se observa en la cantidad relativa de MgO respecto a la de cuarzo luego de 2 h de permanencia, en concordancia con la caída de la cantidad de calcita, algo más pronunciada para D-BA que en D-SJ, lo cual sugiere que la cinética de la segunda etapa es también más rápida en la primera roca.

Con el tratamiento hasta 950 °C y una estancia a esta TT por 30 minutos, los dos sistemas resultaron formados por CaO y MgO, identificables por ambas técnicas, mientras que en ninguno se detectó dolomita ni calcita. Con esta información se concluye que se completó el proceso de descomposición, si bien no se determina que se haya perdido el 100 % de la masa susceptible a ser eliminada, por las razones anteriormente mencionadas. Estos resultados son consistentes

con la aparición de los dos picos claramente identificables en los gráficos de las derivadas de la variación de masa, indicando la ocurrencia de dos procesos bien desarrollados, que corresponderían a las dos etapas de descomposición de la dolomita. La primera etapa (reacción II.6) se habría producido principalmente durante el calentamiento hasta 950 °C, y la segunda (reacción II.7) se habría iniciado hacia el final de ese estadío, alcanzando su máxima velocidad al iniciarse la estancia a esa temperatura, a lo largo de la cual se habría producido su mayor desarrollo. Este segundo pico también muestra cierta asimetría, lo cual podría asociarse a la descomposición de la calcita original (menos reactiva que la formada por la reacción II.6).

Dado que el proceso de descomposición se completa luego de 30 minutos a 950 °C, se obtienen los mismos resultados al aumentar el tp a 1 h. El pequeño aumento en el valor de  $I/I_Q$  que se registra en los gráficos de la Figura II.3.6 para CaO y MgO (lo cual no se corresponde con el hecho de que luego de 30 min a 950 °C se haya completado el proceso de descomposición de la dolomita que lleva a la formación de estos óxidos) se atribuye a efecto de un posible aumento en la cristalinidad de estas fases durante la extensión del tiempo a 1 h.

En lo que respecta a la portlandita, si bien se detecta en ambos minerales por XRD, en los gráficos de la Figura II.3.6 no se visualiza una tendencia clara y en promedio la cantidad es la misma para ambos materiales. Las diferencias que existen en cada tratamiento pueden estar asociadas a diferencias en la reactividad de la fase formada, originada en el grado de cristalinidad o tamaño de grano, por ejemplo, que puede variar durante la estancia a las distintas TT, o bien a las condiciones a las que estuvo sometida la muestra en particular. Por FTIR, sólo hay indicios de su presencia en ambas rocas.

Finalmente, cabe mencionar que el análisis de la evolución de fases por XRD y FTIR no permitió dar luz al origen del hombro que se registra en las curvas de las derivadas de la variación de masa entre 550 y 700 °C en D-SJ. Teniendo en cuenta la composición de las rocas (sección I.3), una de las diferencias respecto a las fases minoritarias presentes en cada una de ellas, es la presencia de pirita en D-SJ, que no fue detectada en D-BA. Este sólido se oxida en aire entre aproximadamente 325 y 700 °C, formando  $SO_2(g)$  y hematita, con un ~ 30 % de pérdida de masa

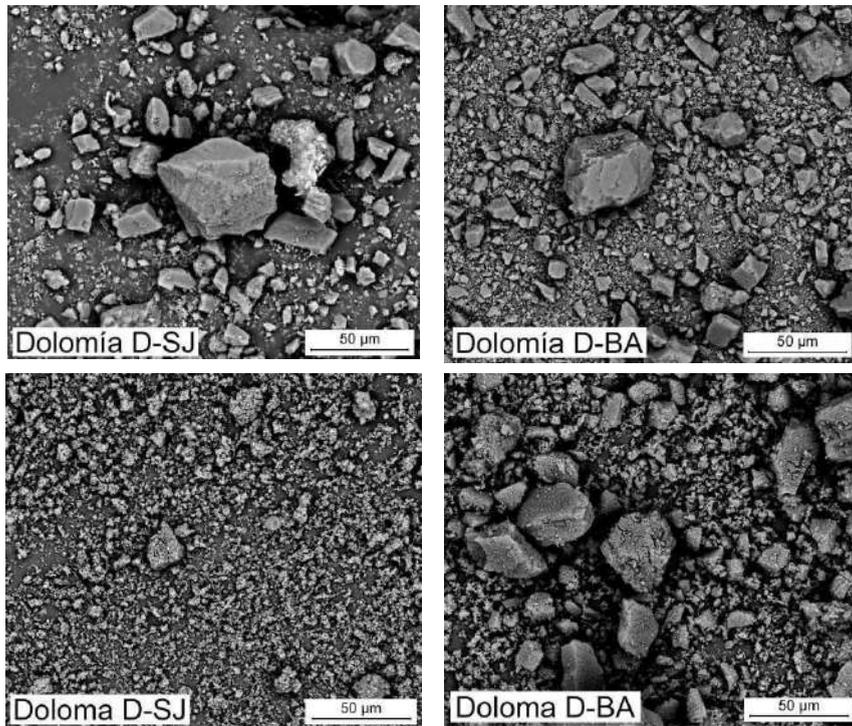
(Nakamura y col., 1994), pudiendo ser este proceso el que da origen al hombro observado para D-SJ en curvas de las derivadas (Figura II.3.3).

En resumen, el análisis mineralógico muestra que la descomposición de los carbonatos originales y formados *in situ* ocurre más rápidamente en D-BA que en D-SJ. En ambos casos, los resultados muestran que a 750 °C pueden ocurrir las dos etapas de la descomposición de la dolomita, si bien, el principal proceso corresponde a la primera etapa. Luego de 3 h a esta temperatura, se ha consumido toda la dolomita, aunque aún resta descomponer la calcita original y formada *in situ* (lo que representa ~ 40 % de la masa que puede perderse). Luego de 2 h a 850 °C, tampoco se completa la descomposición, ya que aún hay calcita en la composición (aunque menos que la que había originalmente). Sin embargo, teniendo en cuenta la tendencia que lleva la curva de variación de masa, una extensión de  $t_p$  a 2,5 horas podría permitir completar la descomposición de los carbonatos en las condiciones evaluadas. Al aumentar la TT a 950 °C, con sólo 30 minutos de estabilización se verifica que la descomposición fue completa ya que no hay dolomita ni calcita en la composición, perdiendo casi la totalidad de la masa susceptible de ser eliminada.

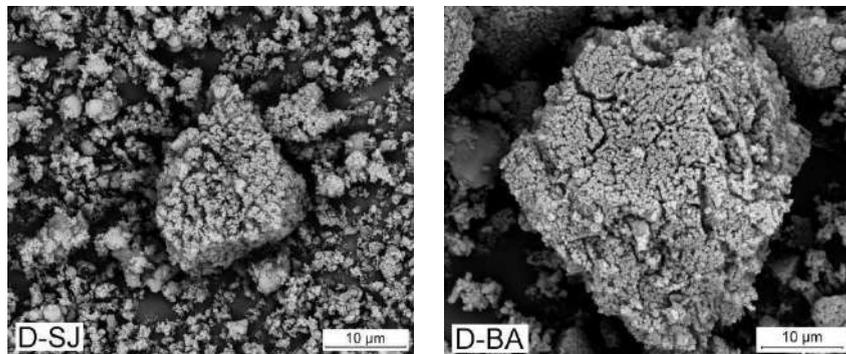
Teniendo en cuenta el mecanismo por el cual ocurre la descomposición de la dolomita (sección II.1), su ocurrencia tiene efecto en las características de las partículas (Beruto y col., 2003; Qinfang y col., 2010). En la Figuras II.3.7 y II.3.8 se muestran imágenes de SEM de los polvos < 100  $\mu\text{m}$  de ambas rocas y de la doloma obtenida en cada caso luego de un tratamiento térmico a ~ 1000 °C en aire, donde se produjo la descomposición total de los carbonatos. En la Figura II.3.8 puede observarse la modificación que sufren las partículas de dolomita luego de su transformación en doloma, en cuya superficie se identifica la formación de pequeños granos de producto (mezcla de CaO y MgO, verificado por EDS) y porosidad.

En la Figura II.3.9 se muestran imágenes de D-SJ tratada hasta 950 °C, con una estancia de 30 min. En ellas se observa más claramente la morfología y el tamaño de grano de los óxidos formados, que es del orden de 40 nm y parece ser similar al que se observa en D-BA, además de la porosidad intergranular formada. Por otra parte, el aspecto de las partículas de cuarzo, resaltada en color en la Figura II.3.9b, sugiere que no han sufrido cambios significativos durante el tratamiento,

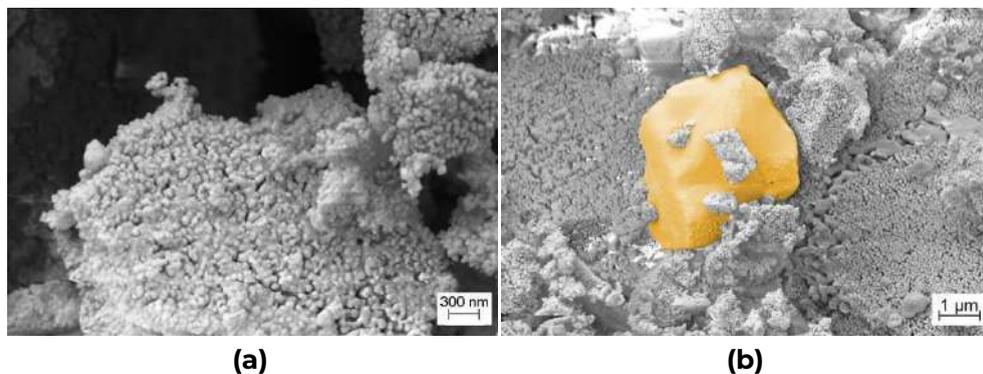
(validando las suposiciones sobre las que se llevó a cabo el análisis semi-cuantitativo de la evolución de fases).



**Figura II.3.7.** Imágenes de SEM de polvos de dolomía (arriba) y doloma (abajo).

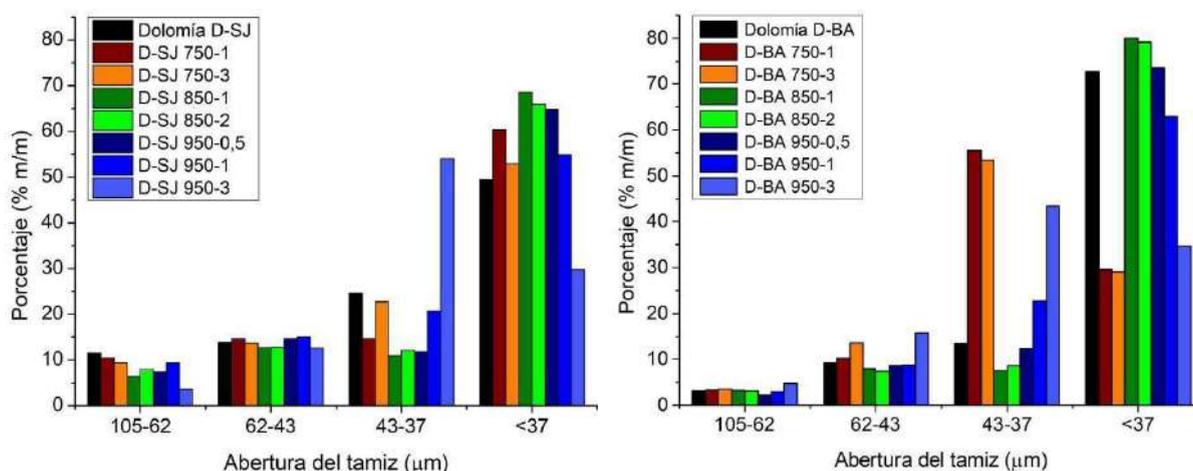


**Figura II.3.8.** Imágenes de SEM de ambas dolomas obtenidas a 1000 °C.



**Figura II.3.9.** Imágenes de SEM de doloma D-SJ obtenida a 950 °C, 30 min.

Si a los cambios que produce la propia descomposición, como muestran las imágenes reportadas, se agregan los que originan los procesos de hidratación, que usualmente conllevan la fragmentación del sólido, y que se ha constatado que ocurren al menos para el CaO (más sensible que el MgO), es de esperar que se produzcan cambios en el tamaño de partícula de los polvos luego de los tratamientos térmicos llevados a cabo, lo cual es relevante para la etapa subsiguiente de sinterizado. Por esa razón, se llevó a cabo el análisis granulométrico del polvo calcinado, cuyos resultados se reportan en la Figura II.3.10 para ambas rocas. Los resultados obtenidos muestran que, efectivamente, la distribución granulométrica de los polvos se modificó durante los procesos ocurridos durante los tratamientos térmicos.



**Figura II.3.10.** Distribución granulométrica de las muestras tratadas.

En relación con los cambios que pueden registrarse en el tamaño de partícula luego de los tratamientos a las diferentes TT y tp, en principio podría producirse tanto una disminución como un aumento en el tamaño medio de partícula. Por un lado, puede ocurrir la fragmentación de las partículas durante la descomposición de la dolomita y la calcita, debido al escape de los gases (CO<sub>2</sub>), o por tensiones acumuladas debido a los cambios estructurales y de densidad asociados (sección I.3): cualquiera de estos procesos llevaría a la disminución del tamaño de partícula. Lo opuesto puede ocurrir por la aglomeración de las partículas más pequeñas, por una sinterización parcial, especialmente a mayores temperaturas de tratamiento y dada la presencia de segundas fases de bajo punto de fusión, o por la generación de nuevas uniones entre partículas por la

formación de hidratos por reacción con la humedad ambiente, como es el caso de la portlandita.

Luego del tratamiento a 750 °C por 1 hora, la principal modificación ocurre en la fracción de partículas más finas ( $< 43 \mu\text{m}$ ), en los dos sistemas. En D-SJ disminuye la proporción de partículas de tamaño entre 43 y 37  $\mu\text{m}$  y aumenta la de partículas menores a 37  $\mu\text{m}$ . Eso indica la mayor reactividad de las partículas más pequeñas y que el polvo se volvió más fino probablemente por la fragmentación que ocurre durante la primera etapa de la descomposición de la dolomita, en la que se produce el mayor cambio de volumen (entre la estructura de la dolomita y la de la magnesia, de  $\sim 77 \%$ ). No se descarta que pueda ocurrir aglomeración de los finos, sin ser, evidentemente, el proceso dominante. En D-BA, por el contrario, se ve un aumento significativo de la cantidad de partículas de tamaño entre 43-37  $\mu\text{m}$  junto con una disminución de la proporción  $< 37 \mu\text{m}$ , respecto a la distribución original. Este comportamiento puede explicarse si se considera que el polvo D-BA era inicialmente muy fino (la fracción  $< 37 \mu\text{m}$  está en una proporción mucho mayor al resto, y mayor a la que presenta D-SJ), sumado a que la descomposición de la dolomita se produjo más rápidamente. Esto generó partículas más finas aún, que se aglomeraron.

Luego de la permanencia a 750 °C durante 3 h, en D-SJ se observa una reducción mayor de la proporción de las partículas de mayor tamaño (105-43  $\mu\text{m}$ ), menos reactivas inicialmente. La disminución de la cantidad de partículas  $< 37 \mu\text{m}$  y el aumento de la fracción entre 43-37  $\mu\text{m}$  respecto a 1 h de tp sugieren que, por un lado, se siguen formando finos por la descomposición que tienden a aglomerarse, pero por otro lado, ya se completó la primera etapa y comenzó la segunda, en la que el cambio volumétrico es menos severo. El aumento del tamaño de partícula (respecto a 1 h de permanencia) también podría deberse a la formación de portlandita. En el caso de D-BA, el sistema sigue la misma tendencia al prolongarse el tiempo de estancia de 1 a 3 h a 750 °C. Se determinó una cantidad algo mayor de partículas entre 62 y 43  $\mu\text{m}$ , y un poco menos de las fracciones más finas ( $< 43 \mu\text{m}$ ), lo cual indica que al seguir descomponiéndose la dolomita más velozmente, el producto más fino, continuó aglomerándose, probablemente ayudado por la presencia de la portlandita (en una proporción incluso mayor a la detectado en D-SJ).

Los cambios registrados en D-SJ luego del tratamiento a 850 °C por 1 h son similares a los observados para TT=750 °C, con la diferencia de que en este caso disminuye la proporción de partículas más gruesas, y tanto la caída entre 43 y 37  $\mu\text{m}$  como el aumento en las más finas, son más pronunciadas. En este tratamiento ya se completó la primera etapa de la descomposición de la dolomita, y comenzó la segunda etapa, lo que puede significar la formación de una mayor proporción de finos a partir de las partículas más gruesas. A diferencia de D-SJ, en D-BA la proporción de las partículas más gruesas (> 62  $\mu\text{m}$ ) no difiere mucho de la presente en la dolomía original, aunque disminuyó el porcentaje de las partículas entre 62 y 37  $\mu\text{m}$ , probablemente porque a mayores temperaturas se empiezan a descomponer partículas de ese tamaño, luego de haber reaccionado las más pequeñas. La porción más fina también aumentó por la misma razón que en D-SJ. Por otra parte, se observaron diferencias significativas con los tratamientos a 750 °C. El porcentaje < 37  $\mu\text{m}$  resultó mayor a 850 °C y el de 62-37  $\mu\text{m}$  resultó menor a 850 °C. Esto sugiere que a 850 °C predominó el avance de la reacción, que ahora incluye la descomposición de la calcita (formada por la reacción II.6 y la original), frente a la posible aglomeración de las partículas más finas o a la formación de portlandita. En comparación con D-SJ, el resultado fue similar pero los cambios fueron más marcados.

El hecho de aumentar la estancia a 2 h a 850 °C, en D-SJ tuvo un efecto muy similar al de 1 h, con la diferencia de que existen más partículas entre 105-62  $\mu\text{m}$  y 43-37  $\mu\text{m}$ . Esto puede llevar a pensar que, al prolongarse la permanencia a esa temperatura, se favorece la aglomeración por la gran cantidad de finos formados por el mayor grado de avance de la segunda etapa de descomposición de la dolomita, aunque sin completarse. En el caso de D-BA, la granulometría del polvo no sufrió cambios marcados al aumentar tp, lo cual indica que los procesos continuaron avanzando de manera similar durante la siguiente hora.

El polvo de D-SJ luego del tratamiento a 950 °C por 30 minutos resultó similar a los anteriores, con la diferencia de que hay un aumento en la proporción de las partículas de tamaño entre 62 y 43  $\mu\text{m}$ , y una disminución en la de finos (< 37  $\mu\text{m}$ ), si se compara con el tratamiento a 850 °C, 1 h, por ejemplo. Esto podría asociarse a la aglomeración de las partículas más pequeñas, que se formaron en gran proporción, ya que se completó la descomposición de los carbonatos. De hecho,

es evidente el aumento en la proporción de partículas más finas en detrimento de las más gruesas si se compara a la doloma con el polvo original. Al aumentar el tiempo de 30 minutos a 1 h, la cantidad de partículas más gruesas ( $> 37 \mu\text{m}$ ) aumentó aún más, en detrimento de las finas ( $< 37 \mu\text{m}$ ). Como la descomposición ya se completó luego de completar la estancia de 30 min a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , este aumento en la proporción de los gruesos podría deberse a una sinterización parcial, facilitada por la temperatura más elevada y la presencia de las impurezas de bajo punto de fusión. En el tratamiento a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos en D-BA, a diferencia de D-SJ, se redujo la proporción de las fracciones más gruesas ( $> 37 \mu\text{m}$ ), sin observarse un aumento significativo de la cantidad de las partículas más finas respecto a la condición original. La descomposición más acelerada de la dolomita puede haber dado lugar a un mayor grado de aglomeración, e incluso a la sinterización parcial, puesto que este proceso podría estar más 'activado' que en D-SJ por el menor tamaño de partícula y la mayor cantidad de impurezas presentes en D-BA. Los cambios observados en el polvo tratado durante más tiempo a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  ponen en evidencia el avance del proceso de aglomeración y/o sinterización, ya que continúa aumentando la proporción de las partículas más gruesas a expensas de las finas ( $< 37 \mu\text{m}$ ).

Al aumentar el tiempo de estadía a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  de 1 h y a 3 h, en ambos sistemas se observó el mismo comportamiento: una disminución de la proporción de la fracción más fina ( $< 37 \mu\text{m}$ ) y un aumento de las más gruesas ( $> 37 \mu\text{m}$ ), tal como fue determinado cuando tp aumentó de 30 min a 1 h. De la misma forma, podría indicar un mayor grado de avance de la sinterización, ayudada por la elevada proporción de finos, la temperatura y la presencia de segundas fases de bajo punto de fusión, o bien un aumento del tamaño de partícula por la formación de portlandita que se encontró en una proporción bastante más elevada a la detectada a 1 h en ambos sistemas.

En resumen, el análisis granulométrico permitió identificar los cambios producidos en las muestras en polvo al producirse la descomposición de los carbonatos, que manifestaron la predominancia de diferentes procesos, que involucran tanto el aumento del tamaño de partícula, como su disminución, dependiendo de la temperatura, el tiempo de permanencia y el tipo de dolomía. Las diferencias más marcadas entre D-SJ y D-BA se registraron para la TT más baja ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y se atribuyen a las distintas velocidades de descomposición, más

rápida en D-BA. A la temperatura de tratamiento más elevada (950 °C), los efectos de los procesos sobre las características granulométricas resultaron similares, predominando la reducción de la proporción de las partículas más finas. En este sentido, para ambas dolomías los tratamientos a 850 °C resultan ser las más eficientes para producir mayores porcentajes de finos (< 37 μm), que favorecen la efectividad del sinterizado.

### II.3.2. Efecto de otras variables

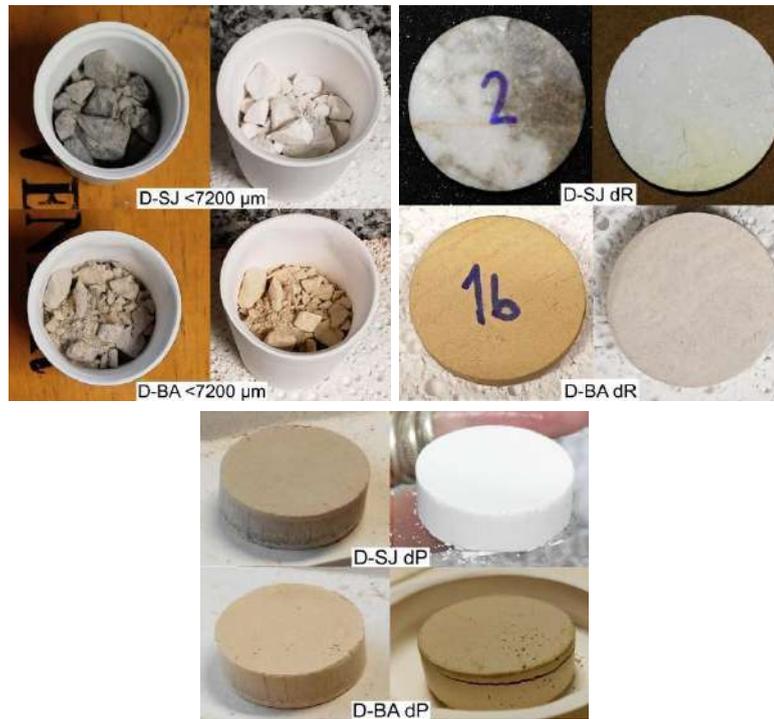
Todas las variables evaluadas, cantidad, granulometría y formato de la muestra, tuvieron impacto en la evolución de la descomposición de los dos sistemas tratados a 950 °C, 30 min, y si bien, el efecto fue cualitativamente el mismo en ambos tipos de roca, su magnitud varió dependiendo del caso.

En la Figura II.3.11 se muestran imágenes de todos los formatos analizados antes y después del tratamiento térmico. En todos los casos, se produjo el mismo cambio de color detectado en las muestras en polvo en E1. Por otra parte, se observó que los discos de los dos sistemas, tanto de la roca (dR) como prensados (dP), aumentaron de volumen, lo cual se asocia a la generación de porosidad que provoca el escape de los gases producidos por las reacciones de descomposición.

Los dP de ambos materiales se delaminaron, siendo más evidente en D-BA, mientras que sólo en los dR de D-SJ se observaron fisuras, lo cual se atribuyó a su mayor heterogeneidad y menor porosidad abierta (sección I.3), a partir de lo cual tienden a generarse más vías de escape del CO<sub>2</sub> durante el tratamiento. Las diferencias en la pérdida de integridad de los discos de D-SJ y D-BA debidas al proceso de descomposición de los carbonatos pueden observarse en las imágenes obtenidas por SEM en las superficies libre y de fractura de los dR tratados (Figura II.3.12).

En la Tabla II.3.6 se reportan los valores de la expansión volumétrica y la densidad aparente de los discos, calculada como la relación entre el peso y el volumen luego del tratamiento térmico. En ambos sistemas, los dP exhibieron la mayor expansión volumétrica, y en los dos formatos, los discos D-SJ sufrieron un aumento menor del volumen. Como fue mencionado, los discos de D-BA

presentaron una delaminación más evidente, lo que podría haber contribuido a su mayor expansión volumétrica.

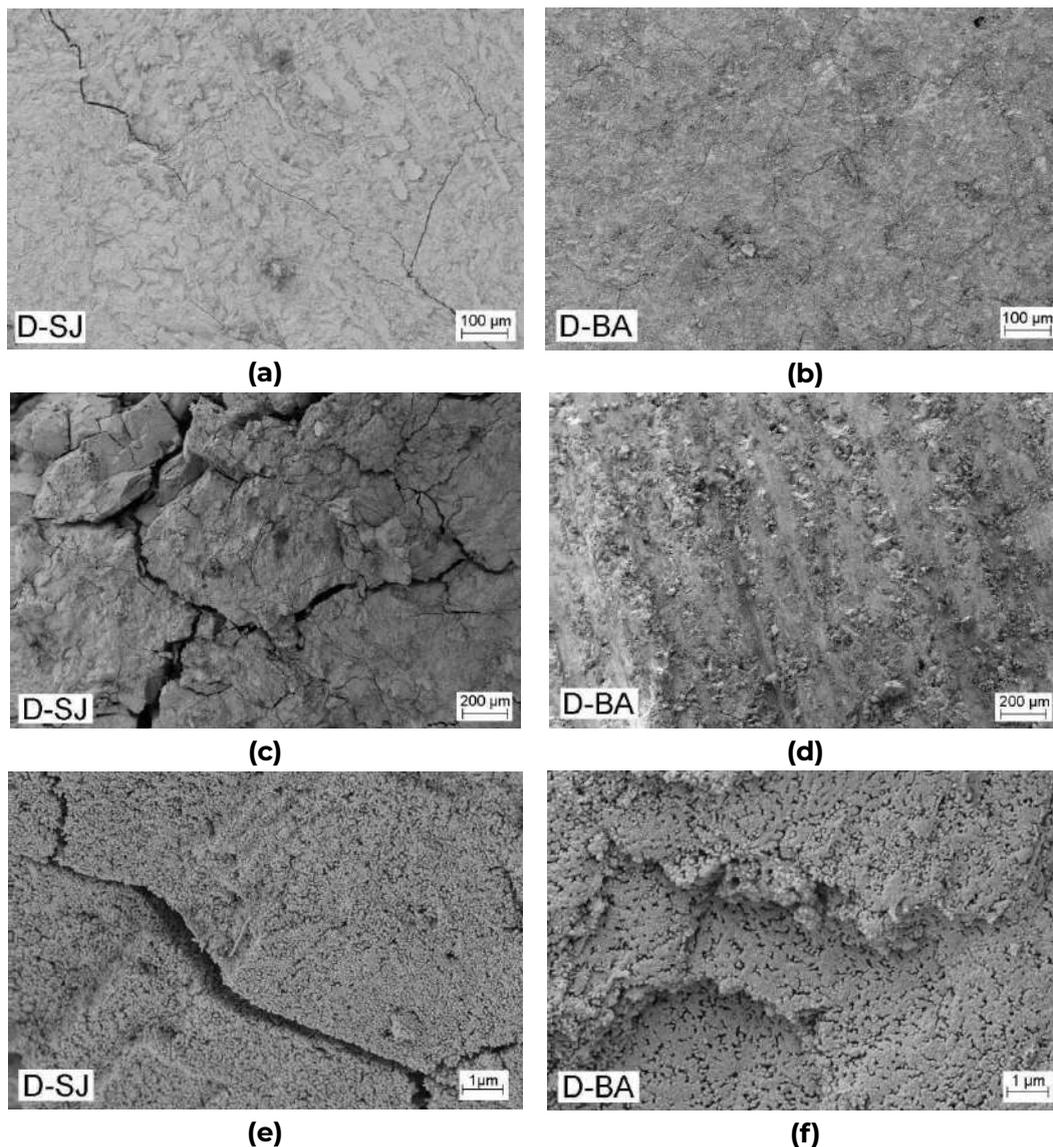


**Figura II.3.11.** Muestras en polvo y discos antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico.

En la Tabla II.3.6 también se reportan la densidad aparente de los discos, obtenida como la relación de la masa y el volumen, y la porosidad total calculada. Para obtener este último parámetro, se calculó la densidad teórica ( $\rho_t$ ) de la doloma (informada en la Tabla II.3.7) usando la regla de las mezclas:

$$\rho_t = \sum_i f_i^v \cdot \rho_i \Rightarrow \rho_t = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (\text{ec. II.1})$$

donde,  $\rho_i$ ,  $m_i$  y  $f_i^v$  son la densidad, la masa y la fracción en volumen de cada componente  $i$  en el sistema, respectivamente. A partir de la composición mineralógica de las dolomías determinada por XRD usando el método de Rietveld (sección I.3), y considerando las reacciones II.4 y II.5, se estimó la fracción en peso de cal, periclasa y cuarzo que se esperaba obtener en ambas dolomas (Tabla II.3.7). Las densidades de cada componente se extrajeron de fichas de XRD de referencia (ICDD, 2004):  $\text{CaO} \Rightarrow 3,35 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{MgO} \Rightarrow 3,56 \text{ g/cm}^3$  y  $\text{SiO}_2 \Rightarrow 2,64 \text{ g/cm}^3$ .



**Figura II.3.12.** Imágenes de SEM de las superficies libre ((a) y (b)) y de fractura ((c) a (f)) de los dR de ambas rocas tratados térmicamente.

**Tabla II.3.6.** Expansión volumétrica, densidad y porosidad verdadera de los discos de ambas rocas.

Propiedad	D-SJ		D-BA	
	dP	dR	dP	dR
Expansión volumétrica (%)	4,5	1,6	7,3	4,6
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,06	1,39	1,03	1,31
Porosidad verdadera (%)	68,5	57,5	69,5	59,7

Comparada con la porosidad inicial de los dP (D-SJ: 31,5 %; D-BA: 32,1 %) y dR (D-SJ: 6 %; D-BA: 13 %), este parámetro se incrementó significativamente, en especial para los discos de las rocas, en los que se alcanza un valor cercano al 60 %, ya que los dP tenían inicialmente una mayor cantidad de poros para el escape de los

gases. Por otra parte, en los discos prensados la porosidad final resultó algo más elevada (cercana al 70 %) que en los dR, y en ambos formatos, los discos de D-BA fueron levemente más porosos que los de D-SJ.

**Tabla II.3.7.** Valores calculados de la composición y densidad de la doloma.

		D-SJ	D-BA
Masa <sup>(1)</sup> (g)	Cal	57,8	57,1
	Periclasa	36,6	38,8
	Cuarzo	5,6	4,1
Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )		3,37	3,39

<sup>(1)</sup>Para una masa total de 100 g

La Figura II.3.13 reúne las curvas de la variación de masa en función del tiempo, tomando como cero el tiempo en el que la muestra empieza a perder masa, y finalizando la gráfica luego de los 30 min a TT. Las curvas se presentan agrupadas según la variable a analizar (masa, granulometría y formato de la muestra). A partir de estas curvas se obtuvieron las derivadas primeras ( $\delta m / \delta t$ ), que se presentan en la Figura II.3.14, agrupadas de la misma forma.

Finalmente, en la Tablas II.3.8 y II.3.9 se reportan los valores de temperatura en los que se registran los mínimos en las derivadas ( $T_{\min 1}$  y  $T_{\min 2}$ ), y la magnitud de los parámetros relacionados a la pérdida de masa, respectivamente, de acuerdo con las siguientes definiciones:

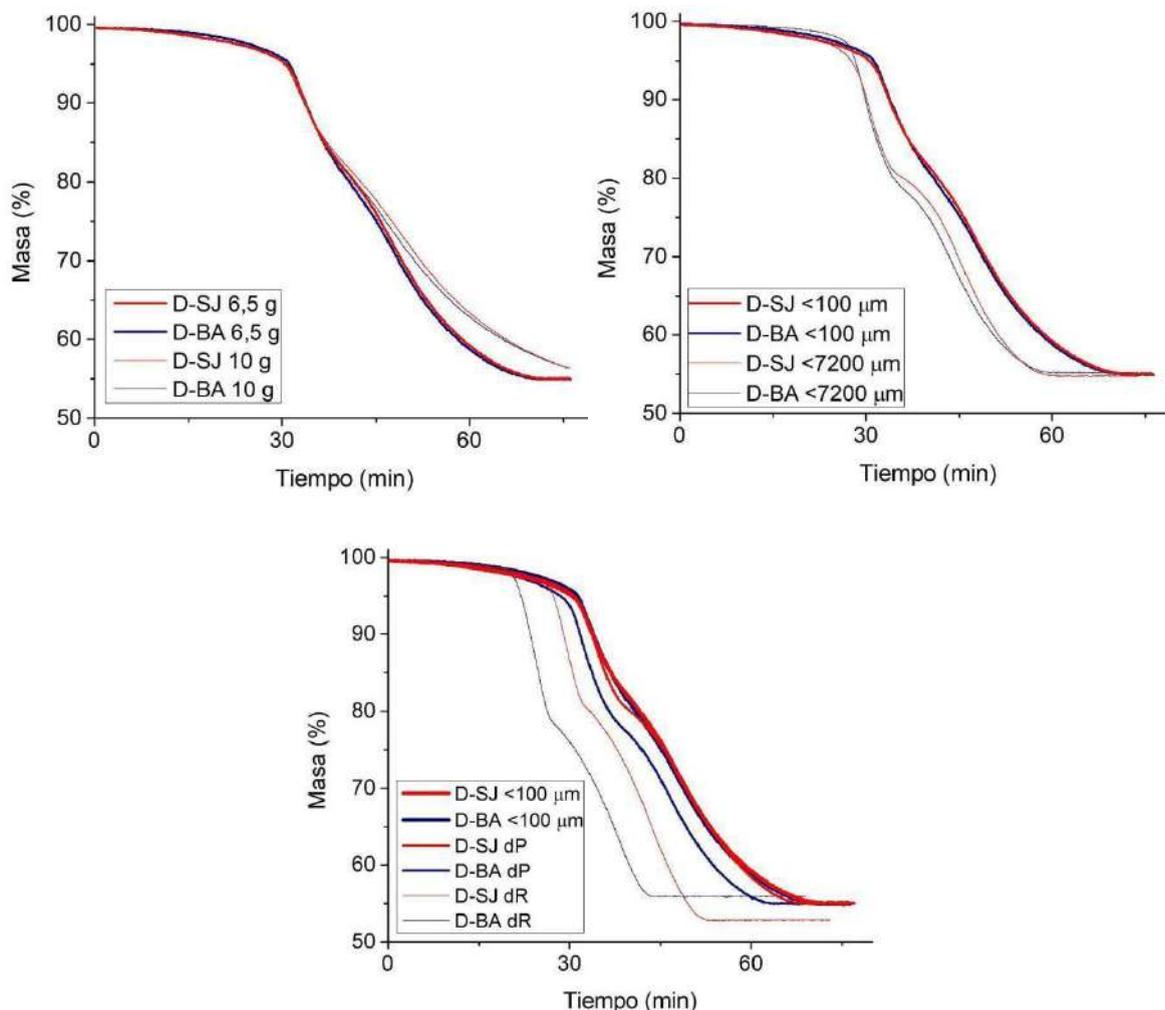
$\Delta m_{tm} \Rightarrow$  masa perdida al llegar a TT (en porcentaje)

$\Delta m_{m\acute{a}x} \Rightarrow$  valor máximo de pérdida de masa (en porcentaje)

$t_{m\acute{a}x}^m \Rightarrow$  tiempo necesario para llegar al valor máximo de pérdida de masa, descontando el tiempo transcurrido hasta llegar a TT

Las curvas de variación de masa en los diferentes formatos de las rocas tuvieron un comportamiento análogo al obtenido en EI: un cierto período de tiempo en el que la pérdida es insignificante (hasta ~ 500 °C), luego de lo cual se produce la pérdida de masa, en dos etapas (más o menos marcadas según la muestra) que se manifiestan como dos mínimos en las derivadas, uno durante el calentamiento y otro durante la estancia a 950 °C. Además, en las curvas de D-SJ se vuelve a observar un hombro entre 550 y 700 °C, aproximadamente, que no se registra en D-BA. Por lo tanto, de las Figuras II.3.8 y II.3.9 se concluye que en todos los casos la

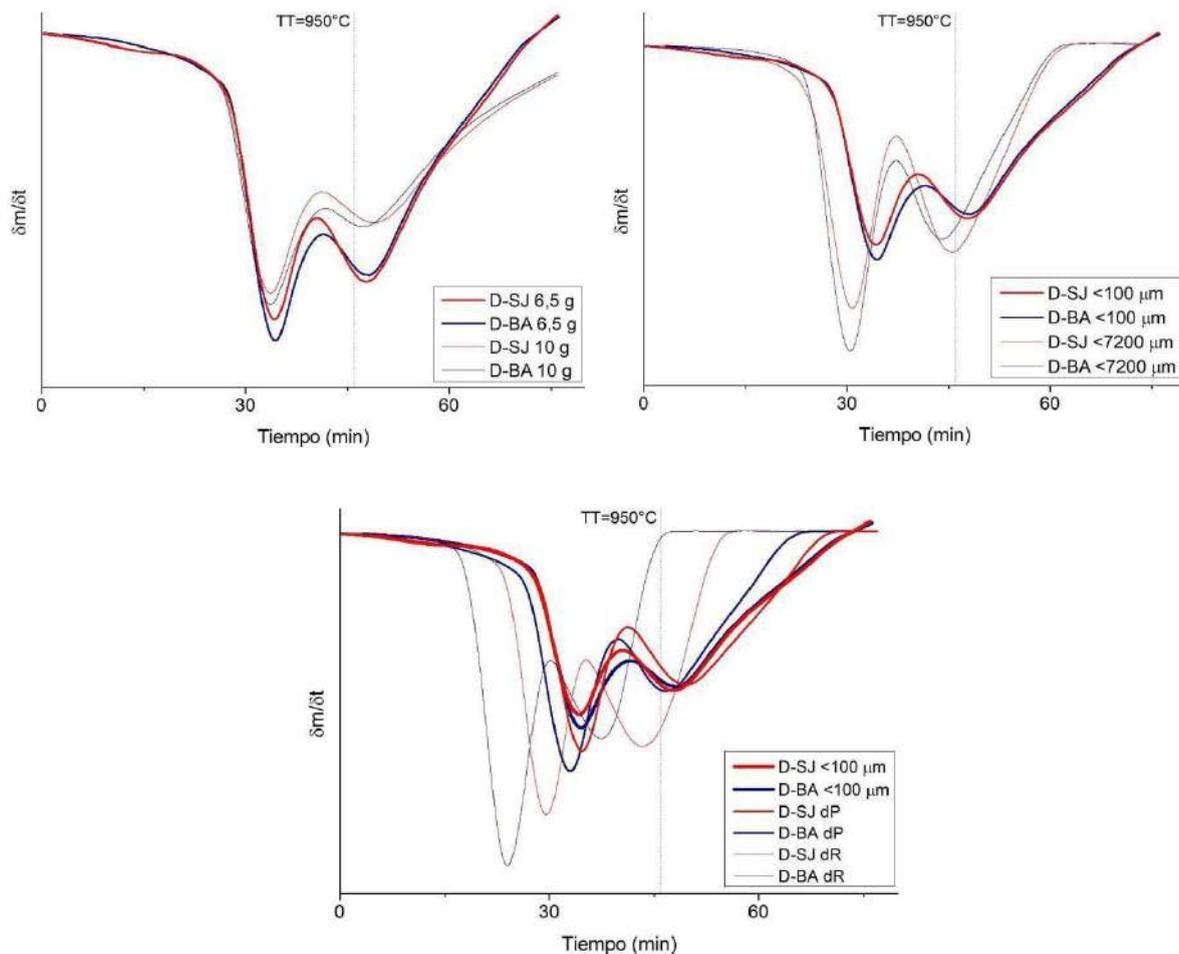
evolución de la pérdida de masa, manifestada en las curvas y sus derivadas, tuvieron las mismas características que fueron analizadas en E1.



**Figura II.3.13.** Curvas de variación de masa.

**Tabla II.3.8.** Temperaturas correspondientes a los mínimos en la derivada.

Tipo de muestra		D-SJ		D-BA	
		T <sub>mín1</sub> (°C)	T <sub>mín2</sub> (°C)	T <sub>mín1</sub> (°C)	T <sub>mín2</sub> (°C)
Polvo	< 100 μm 6,5 g	835	964	825	962
	< 100 μm 10 g	841	963	831	958
	< 7200 μm	825	961	827	958
Disco	Prensado	826	961	822	960
	Roca	821	954	800	932



**Figura II.3.14.** Derivadas de primer orden de las curvas de variación de masa en función del tiempo.

El aumento de la cantidad de muestra de 6,5 g a 10 g, tanto en D-SJ como en D-BA, tuvo el efecto de desacelerar el proceso de descomposición, sobre todo después de alcanzar la TT, lo cual se manifiesta en todos los parámetros analizados: mayores  $T_{\text{mín}1}$ ,  $T_{\text{mín}2}$  y  $t_{\text{máx}}^m$ , y valores algo más bajos de  $\Delta m_{\text{tm}}$  y  $\Delta m_{\text{máx}}$ . De hecho, durante la estancia a TT la muestra de 10 g siguió perdiendo masa y  $\Delta m_{\text{máx}}$  es menor que el total de la masa que puede perder cada roca (~ 60 %). El efecto del aumento de la masa se atribuye a la mayor inercia térmica que tiene un mayor volumen del material sólido, lo cual afecta negativamente la distribución del calor en el sistema, que ocurrirá más lentamente (Rat'ko y col., 2011). Si bien la velocidad de descomposición sigue siendo algo mayor en D-BA que en D-SJ al aumentar la masa a 10 g, la diferencia entre los dos sistemas es menos notoria que la observada cuando se usa una cantidad de muestra de 6,5 g.

**Tabla II.3.9.** Datos obtenidos de las curvas de variación de masa para cada TT.

Parámetro	Tipo de muestra		D-SJ <sup>(1)</sup>	D-BA <sup>(1)</sup>
$\Delta m_{tm}$ (%)	Polvo	< 100 $\mu\text{m}$ 6,5 g	28,3 (61,9 %)	29,3 (63,8 %)
		< 100 $\mu\text{m}$ 10 g	27,6 (60,4 %)	27,7 (60,3 %)
		< 7200 $\mu\text{m}$	32,2 (70,5 %)	34,5 (75,2 %)
	Disco	Prensado	32,3 (70,7 %)	34,7 (75,6 %)
		Roca	38,1 (83,4 %) <sup>(2)</sup>	43,7 (95,2 %) <sup>(2)</sup>
$\Delta m_{m\acute{a}x}$ (%)	Polvo	< 100 $\mu\text{m}$ 6,5 g	44,9 (98,2 %)	45,0 (98,0 %)
		< 100 $\mu\text{m}$ 10 g	44,9 (98,2 %)	44,9 (97,8 %)
		< 7200 $\mu\text{m}$	45,2 (98,9 %)	44,8 (97,6 %)
	Disco	Prensado	44,9 (98,2 %)	45,0 (98,0 %)
		Roca	47,2 (103,3 %) <sup>(2)</sup>	44,3 (96,5 %) <sup>(2)</sup>
$t_{m\acute{a}x}^m$ (min)	Polvo	< 100 $\mu\text{m}$ 6,5 g	23	22
		< 100 $\mu\text{m}$ 10 g	36	37
		< 7200 $\mu\text{m}$	14	12
	Disco	Prensado	16	14
		Roca	9 <sup>(2)</sup>	1 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Entre paréntesis se indica el porcentaje que representa la pérdida de masa respecto al total que podría perder cada dolomía, considerando como tal el LOI

<sup>(2)</sup>Promedio entre los valores de los dos dR tratados.

Al tratar muestras de granulometría más gruesa, se observó que, en ambos sistemas, aumentó la velocidad de descomposición respecto al polvo de referencia (< 100  $\mu\text{m}$ ). En comparación con lo registrado para éstas últimas muestras, las derivadas de las curvas de variación de masa de las muestras de polvo < 7200  $\mu\text{m}$  de ambas rocas presentaron: a) mínimos más marcados (se diferencian más las dos etapas) y a menores temperaturas y tiempos; b) una pérdida de masa máxima similar, pero que se produjo a tiempos más cortos (aproximadamente en la mitad de la estancia a 950 °C). Este comportamiento, que es contrario a lo que podría esperarse en relación con el aumento de la energía superficial, asociado a las partículas más finas que aceleraría la descomposición (McCauley y Johnson, 1991; Gunasekaran y Anbalagan, 2007), podría deberse a la mayor conductividad térmica del polvo más grueso (Rat'ko y col., 2011). Al igual que para la muestra de polvo < 100  $\mu\text{m}$ , la cinética de descomposición de D-BA es algo más rápida que la de D-SJ.

En ambos sistemas, las muestras en forma de discos se descompusieron más rápidamente que el polvo, más aún en el caso de los dR, lo cual es evidencia de

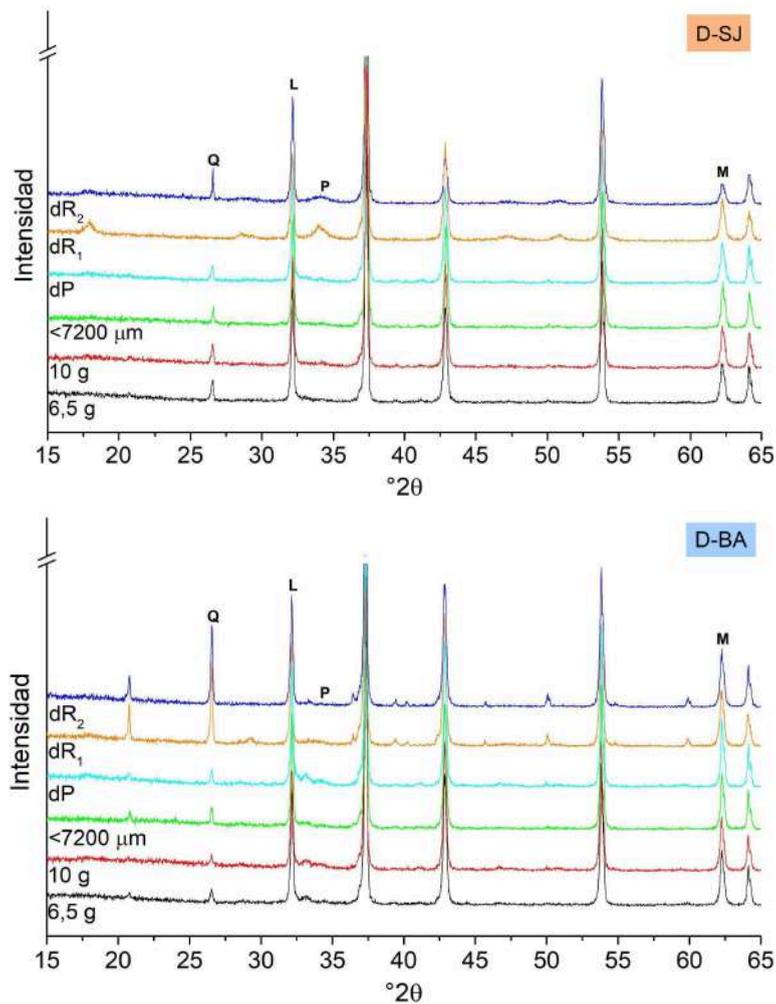
que pierden antes el total de masa susceptible de ser eliminada y los mínimos de las derivadas de ambas variantes de discos, aparecen a temperaturas menores. Este comportamiento sugiere que el proceso habría estado dominado por la mayor conductividad térmica que tienen el sólido en los discos comparado con el polvo, frente a la mayor área superficial de este último que lo haría más reactivo. Por su parte, en los dR, el calor se transmite más efectivamente que en los dP al haber continuidad en el material sólido, y menos aire atrapado. En los dos formatos también se constató, a través de los diferentes indicadores analizados, que D-BA presenta una mayor velocidad de descomposición que D-SJ. Los resultados obtenidos para los dR de las dos dolomías mostraron algunas particularidades y, de hecho, el tratamiento térmico se repitió en más de una muestra. En el caso de D-SJ, llama la atención que se perdió más masa que en la muestra de referencia, e incluso más del 100 % de la que puede perderse (Tabla II.3.7). Más aún, en la muestra extraída para hacer el análisis por XRD luego del primer tratamiento térmico, no se identificó cuarzo. Estos resultados llevaron a tratar un segundo disco, en el cual se constató por XRD la presencia de este mineral antes de hacer el tratamiento. La curva de variación de masa replicó la primera (por esa razón se informa un promedio del valor de los parámetros en la Tabla II.3.7), y se identificó cuarzo en la composición final (Figura II.3.15). Sin embargo, un análisis aproximado de la proporción de las fases llevado a cabo con el programa High' Score (Full Pattern Autoscale) mostró que la cantidad de cuarzo presente en la composición de la doloma (~ 4 % m/m) resultó menor a la esperada en base a la composición mineralógica de D-SJ (sección I.3), en el caso de que la descomposición de los carbonatos fuera total (~ 5,6 % m/m de cuarzo, Tabla II.3.7). De ser así, esto justificaría el mayor porcentaje de pérdida de masa registrado al finalizar el tratamiento térmico, y respecto al total de la masa que puede ser eliminada. Esta diferencia con los resultados obtenidos para la muestra de referencia tiene su origen en la heterogeneidad de la roca, que pudo provocar que la cantidad de dolomita u otras fases en el fragmento del que se extrajeron los discos sea diferente a la composición global determinada sobre una muestra en polvo representativa (sección I.3). El disco de la roca de D-BA, por el contrario, perdió menos masa que la muestra del polvo < 100 µm (Figura II.3.13 y Tabla II.3.7) y, a diferencia de D-SJ, el pico de cuarzo en la muestra extraída luego del tratamiento térmico resultó bastante más intenso que en los otros sistemas (Figura II.3.15). El análisis estimado de la proporción de fases llevado a cabo con el

programa High' Score (Full Pattern Autoscale) dio como resultado un porcentaje de cuarzo en la doloma superior al que se esperaría considerando la composición mineralógica de la roca (sección I.3) y que la descomposición de los carbonatos fue completa ( $\sim 10\%$  m/m respecto  $\sim 4\%$  m/m). A partir de estos resultados se repitió el tratamiento sobre otro dR de D-BA, que presentó el mismo comportamiento. Más aún, en el difractograma de una zona al azar del segundo dR no se identificó calcita. Al igual que en el caso de D-SJ, estos resultados tendrían su origen en la heterogeneidad de la roca y justificarían la menor pérdida de masa máxima experimentada durante el tratamiento térmico de los dR de D-BA ( $\sim 96\%$  del total de la masa susceptible de ser eliminada, frente a un  $\sim 98\%$  que se determinó en las otras muestras).

La Figura II.3.15 reúne los difractogramas de las diferentes muestras tratadas a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. Para la identificación de las fases se usaron las mismas fichas que en E1. En todos los casos se identificaron los mismos componentes principales: cuarzo, cal, periclasa y portlandita. No se encontró evidencia de la aparición de calcita ni dolomita, lo que significa que en todos los tratamientos se completaron las dos etapas de la descomposición. De la misma forma que para E1, se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de los datos, usando la misma metodología. En la Figura II.3.16 se grafican los resultados obtenidos para los sistemas analizados.

Para el análisis de los datos de la Figura II.3.16 debe tenerse en cuenta que la intensidad de los picos de las fases que se obtienen como producto de las reacciones de descomposición está determinada, entre otros factores, por su cantidad y por el 'grado de cristalinidad' alcanzado por efecto de la permanencia a la temperatura del tratamiento. Dado que la descomposición de la dolomita y la calcita se inició antes de llegar a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se completó antes de finalizar la permanencia de 30 min, se esperaría que en todos los casos haya aumentado el grado de cristalinidad del CaO y MgO formados. Más aún, cuanto más rápida es la cinética de descomposición, el sistema habría tenido más tiempo para que se desarrollen los procesos de perfeccionamiento de los cristales. Siendo así, y considerando que la cantidad de producto no hubiera variado entre las diferentes muestras de un dado sistema (D-SJ o D-BA), se esperaría que el valor de  $I/I_0$  para

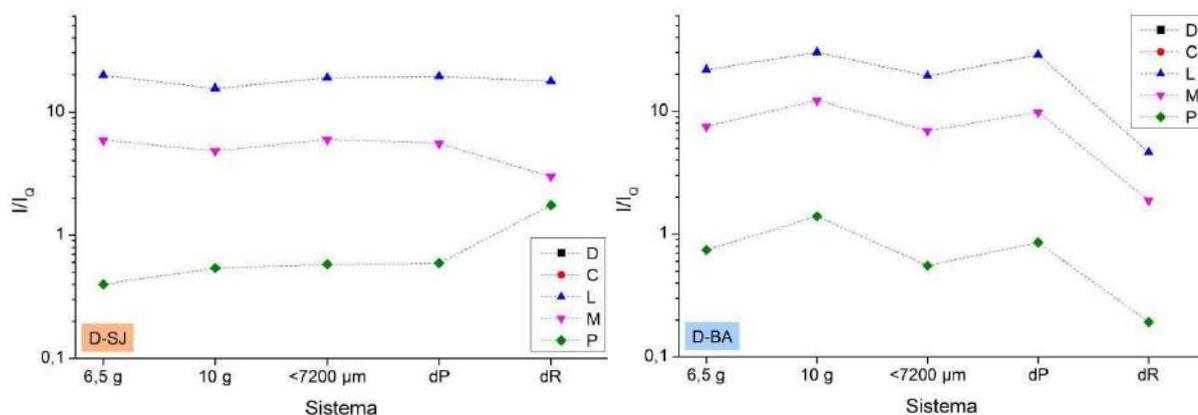
CaO y MgO hubiera crecido en el orden en que aumentó la cinética de la descomposición de los carbonatos, que sería similar entre D-SJ y D-BA.



**Figura II.3.15.** Difractogramas de las muestras tratadas (Q: cuarzo, L: cal, M: periclase, P: portlandita).

Sin embargo, no se observan las variaciones esperadas en ninguna de las dos rocas, lo cual puede atribuirse al error asociado al método o bien, a que el avance en el grado de organización de los cristales de los productos no haya sido suficiente como para impactar en la intensidad de los picos de difracción. También puede ocurrir que la cantidad de producto no sea la misma al final del tratamiento de cada una de las muestras, como sería en el caso de las muestras dR para ambos sistemas. El mayor contenido de cuarzo en dR de D-BA respecto al valor global promedio, junto con una menor proporción de calcita, podría explicar la reducción en  $I/I_Q$  para CaO y MgO respecto a la muestra de referencia. Sin embargo, el apartamiento de la composición de dR respecto a la global en el caso

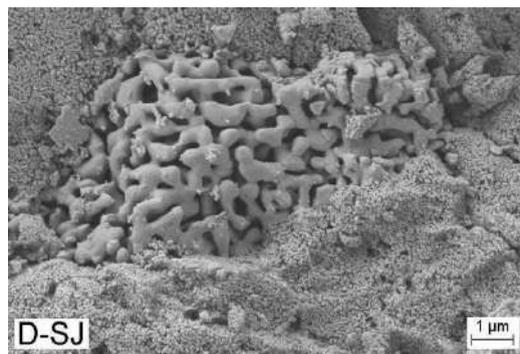
de D-SJ, en el sentido inverso a D-BA (menor contenido de cuarzo), no produjo el aumento esperado en el valor de  $I/I_Q$ .



**Figura II.3.16.** Valores de  $I/I_Q$  obtenidos de los difractogramas de las muestras tratadas (Q: cuarzo, L: cal, M: periclusa, P: portlandita).

Además de las causas antes mencionadas, es posible que exista un efecto del formato en dR sobre el avance del grado de cristalinidad. La observación por SEM de muestras tratadas a 950 °C, 30 min, permitió identificar el pequeño tamaño de grano de los productos oxídicos y la porosidad intergranular generada (Figuras II.3.8 y II.3.9). Además, la imagen de SEM de la superficie de uno de los discos de la roca D-SJ tratado térmicamente, que se presenta en la Figura II.3.17, muestra las diferencias significativas en las características del CaO obtenido de la calcita original, de aquél formado por la descomposición de la dolomita. En el primer caso no se identifican bordes de grano en la región sólida, la cual se encuentra rodeada de una cantidad similar de espacio libre (porosidad), consistente con la fuerte contracción volumétrica que se produce cuando el  $\text{CaCO}_3$  se convierte en CaO (el volumen de la celda unidad pasa de  $\sim 366 \text{ pm}^3$  a  $\sim 111 \text{ pm}^3$ ). Estas diferencias no fueron evidentes en las imágenes obtenidas por SEM de D-BA, posiblemente por la menor proporción de calcita en la roca. Cuando la descomposición de los carbonatos ocurre en dR, se generan discontinuidades de diferentes grados de severidad, como las observadas en las imágenes de SEM, que pueden perturbar el acomodamiento de los átomos en la estructura cristalina, reduciendo el desarrollo de un mayor grado de cristalinidad de los óxidos formados. Incluso los bordes de los cristales originales de dolomita y calcita pueden actuar de forma similar. Esta podría ser la razón por la cual los valores de  $I/I_Q$  para el CaO y MgO en dR de D-SJ no resultaron más elevados que los obtenidos para el polvo de referencia, como se hubiera esperado. Si bien la

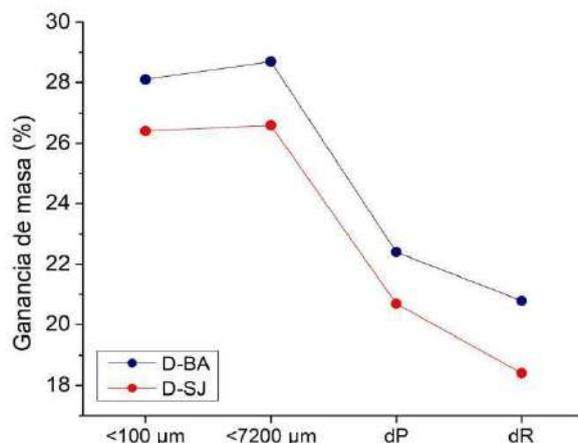
generación de fisuras parece ser menos severa en el dR de D-BA, el tamaño de los cristales de dolomita es bastante menor que en el caso de D-SJ (~ 50-80  $\mu\text{m}$  frente a 100-200  $\mu\text{m}$ , sección I.3), lo cual también podría perjudicar el ordenamiento de la estructura cristalina en este caso. Por esa razón, no se descarta que la significativa reducción en los valores de  $I/I_0$  para el CaO y MgO respecto de los obtenidos para el polvo de referencia para D-BA, también pueda tener su origen en un menor grado de cristalinidad alcanzado por los productos sólidos.



**Figura II.3.17.** Imagen de SEM de la superficie libre de dR de D-SJ tratado térmicamente.

En la Figura II.3.18 se grafica la ganancia de masa de las muestras de D-SJ y D-BA finalizado el ensayo de hidratación. Los óxidos que componen la dolomita son higroscópicos, reaccionan con la humedad ambiental para formar hidróxidos. El óxido de calcio reacciona más fácilmente que la periclase formando portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), mientras que para la formación de la brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) se requiere un ambiente más saturado. No obstante, el grado de hidratación está influenciado por la composición y por el grado de contacto de tales componentes con el agua, lo cual está determinado por la facilidad de su acceso desde la superficie hacia el interior del material. En este contexto, la granulometría del material en polvo afecta el grado de hidratación, dado que determina la superficie de contacto con el agua del ambiente, y la porosidad, tanto de las partículas como de un cuerpo sólido, juega un papel crucial al ser la principal vía de penetración al interior del material. Por otra parte, el proceso de hidratación está asociado a la adsorción de las moléculas de agua en los defectos cristalinos y las superficies de borde de grano, con lo cual la microestructura afecta la resistencia a la hidratación del material: cuanto mayor sea el tamaño de grano y mayor sea el 'grado de cristalinidad', menos cantidad de bordes de grano y defectos estructurales, y

mayor resistencia a la hidratación (Ghosh y Tripathi, 2012; Ghasemi-Kahrizsanghi y col., 2017).



**Figura II.3.18.** Ganancia de masa debido a la hidratación de las muestras de doloma.

Teniendo en cuenta la composición de la doloma reportada en la Tabla II.3.7, se esperaría una ganancia de masa máxima de 34,8 % en D-SJ y 35,5 % en D-BA por la hidratación completa de los óxidos. De acuerdo con los datos de la Figura II.3.18, en ninguno de los casos el material se llegó a hidratar completamente, alcanzando entre el 50 y el 80 % de la ganancia teórica máxima. Para ambos sistemas, se cumple que el formato que menos ganancia de masa tuvo durante la exposición al ambiente húmedo fue el de los discos de roca (dR), seguidos por los discos prensados (dP), y por último, los polvos. Este orden es consistente con la mayor superficie de contacto del polvo, que facilita la interacción con el agua, en comparación con los discos. En los discos, el agua puede ingresar sólo a través de los poros abiertos, y existe una diferencia de ~ 10 % (en las dos rocas) entre la porosidad de los dP y los dR que son más densos y por ende, más resistentes a la hidratación. Pese a lo que se hubiera esperado, la granulometría del polvo (< 100 μm o < 7200 μm) no parece tener un impacto muy significativo en la resistencia a la hidratación, sobre todo en D-BA; esto podría indicar que la porosidad propia de las partículas (similar a la de la roca) es más determinante en el comportamiento que el área superficial expuesta. Es importante destacar que la granulometría del polvo evaluada en este análisis corresponde a la condición inicial, sin un control exhaustivo sobre los posibles cambios en el tamaño de las partículas tras el tratamiento térmico. Durante este proceso, es probable que las partículas más finas hayan tendido a aglomerarse, formando estructuras de mayor tamaño que actúan de manera similar a las partículas más gruesas. Esta aglomeración podría

haber reducido el área superficial efectiva disponible para la hidratación, haciendo que la susceptibilidad de las muestras con distintas granulometrías sea comparable. Además, dado que la porosidad de las partículas puede ser un factor más determinante que el tamaño en la penetración del agua, es posible que las diferencias en granulometría no influyan significativamente en la resistencia a la hidratación. Por último, en un ambiente de hidratación controlado, el acceso del agua podría estar más condicionado por la estructura superficial y los defectos cristalinos que por la granulometría inicial, lo que explicaría la falta de variaciones notables entre los diferentes tamaños de polvo.

A partir de los datos de la Figura II.3.18, se deduce que el material más resistente a la hidratación es D-SJ. La mayor ganancia de masa en todos los formatos de D-BA podría deberse, por un lado, a la porosidad algo mayor de los dP y los dR (69,5 % y 59,7 % frente a 68,5 % y 57,5 % en D-SJ). El polvo < 100  $\mu\text{m}$  en D-BA tiene una granulometría más fina que D-SJ, tanto en su condición inicial (sección I.3) como luego del tratamiento térmico (Figura II.3.10) y por lo tanto, una mayor superficie de contacto con la humedad del ambiente. En el caso del polvo < 7200  $\mu\text{m}$ , que originalmente es más grueso en D-SJ que en D-BA (sección I.3) puede asumirse un comportamiento similar. En este último, también puede tener incidencia la porosidad de las partículas (que puede considerarse similar a la estimada en los dR tratados), debido a su mayor tamaño, lo que podría contribuir a la menor resistencia a la hidratación de D-BA.

También hay que tener en cuenta en el análisis el efecto de la microestructura de los óxidos generados durante la descomposición de los carbonatos, que al permanecer un cierto tiempo a elevada temperatura luego de su formación podrían aumentar su 'grado de cristalinidad' y tamaño de grano, lo cual los haría más estables y por ende, menos reactivos y susceptibles a la hidratación. El parámetro  $I/I_0$  es un indicador de la cantidad de CaO y MgO que se formó, e incluye el efecto de los procesos que pueden haber aumentado el 'grado de cristalinidad' de estos productos. Si consideramos los datos de la Figura II.3.16, es claro que el efecto de la microestructura no es el factor que predomina en la resistencia a la hidratación de estos sólidos, sino el grado de contacto del material con el agua.

En resumen, las curvas de variación de masa para los diferentes formatos de rocas mostraron un comportamiento similar a E1, y la cinética de descomposición de D-BA fue más rápida que la de D-SJ en todos los formatos. No se detectaron calcita ni dolomita en ninguno de los tratamientos, indicando que todas las muestras completaron las dos etapas de descomposición. Las diferencias entre la velocidad de descomposición de los distintos formatos de las muestras sugiere que el factor determinante fue la conductividad térmica del sistema más que el área superficial. En ambos sistemas, la resistencia a la hidratación siguió el orden  $dR > dP > \text{polvo}$ , consistente con la mayor superficie de contacto del polvo con el ambiente. La granulometría del polvo y la microestructura no parecen tener un impacto muy significativo en la resistencia a la hidratación, en comparación con la porosidad de las partículas y el grado de contacto del material con el agua. D-SJ resultó el material más resistente a la hidratación; la mayor ganancia de masa en todos los formatos de D-BA se atribuyó a la mayor porosidad de los dP y dR y a la granulometría más fina de ambos polvos.

## II.4. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en los tratamientos térmicos llevados a cabo para descomponer la dolomita presente en las dos rocas (D-SJ y D-BA), a diferentes temperaturas y tiempos (E1), se determinó que:

- durante los tratamientos a 750 y 850 °C, en ninguna de las dolomías se completó la descomposición de la dolomita, y sólo a 950 °C se perdió casi la totalidad de la masa posible de ser eliminada, sin que se detecte calcita ni dolomita en la composición final, incluso con 30 minutos de permanencia;
- en los tratamientos a 850 °C, se generaron los mayores porcentajes de partículas finas ( $< 37 \mu\text{m}$ ) en ambas dolomías, lo que podría ser favorable durante la etapa posterior de sinterizado;
- en los tratamientos a 850 y 950 °C, los efectos de los procesos sobre las características granulométricas resultaron similares entre ambas dolomías, aunque se registró una diferencia más marcada luego del tratamiento de calcinación a 750 °C, atribuible a la diferencia en la cinética de descomposición de ambas rocas;

- la descomposición de D-BA fue más rápida que la de D-SJ, lo cual se atribuye, principalmente, a la granulometría más fina de las muestras en polvo de la primera, lo cual también sería la causa de que la doloma D-BA fue siempre más fina que la que se obtuvo en la calcinación de D-SJ.

Considerando estos resultados, se concluyó que los tratamientos a 850 °C durante un tiempo algo mayor a 2 horas, y a 950 °C por 30 minutos, serían adecuados para estudiar la próxima etapa de sinterizado variando la condición de los polvos de doloma obtenidos por calcinación, siempre que la descomposición de los carbonatos se hubiera completado en ambos casos, dado que las características granulométricas de los polvos serían diferentes.

Respecto a la variación de los diferentes formatos de la muestra de dolomía sometida a un tratamiento de calcinación a 950 °C durante 30 min (E2), se estableció que:

- en todos los tipos de muestra se completaron las dos etapas de descomposición y la cinética de la reacción fue siempre más rápida en D-BA que en D-SJ;

- las diferencias en la velocidad de descomposición entre los distintos formatos de muestra sugieren que el factor determinante del comportamiento es la conductividad térmica del sistema más que el área superficial;

- en ambos sistemas (D-SJ y D-BA), la resistencia a la hidratación de los diferentes formatos resultó determinada por la superficie de contacto del sólido con la humedad del ambiente, razón por la cual la doloma D-SJ resultó más resistente a la hidratación que la doloma D-BA, debido a su menor porosidad y mayor tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos en esta etapa muestran que la compactación del polvo como etapa previa a la calcinación acelera la descomposición de la dolomita y la calcita presentes en ambas dolomías, y favorecen la resistencia a la hidratación de la doloma obtenida. De aquí resulta la conveniencia de evaluar este formato de muestra en relación a su sinterabilidad respecto al polvo sin compactar.

# Capítulo III: Estudio de la etapa de sinterización

## III.1. Introducción

### III.1.1. Generalidades

La etapa en la que ocurre el proceso de densificación de un compacto de partículas cerámicas (pieza en verde) por efecto de la temperatura, es lo que se denomina técnicamente como 'sinterizado'; tiene como objetivo la consolidar la pieza. La 'sinterización' que se produce durante esta etapa involucra, generalmente: crecimiento de grano, la unión química entre las partículas formando lo que se conoce como 'enlace cerámico' y la eliminación de los poros. Para que se produzca la sinterización del material debe haber transporte de materia y un suministro de energía que lo haga posible. El calor es la fuente fundamental de energía, por lo cual el sinterizado requiere llevar al compacto a una temperatura elevada, aunque inferior a la de fusión del sistema.

Dependiendo de cómo ocurre el transporte de materia (a través del sólido, de la fase gaseosa, o de un medio líquido) y su origen (el cuello, la superficie o el interior de la partícula), varían los mecanismos de sinterización. Los más comunes son el 'sinterizado en estado sólido' y el 'sinterizado en presencia de fase líquida'; en el primer caso, por ejemplo, el transporte de materia puede ocurrir por difusión en la red o el borde de grano, por ejemplo, mientras que cuando hay fase líquida, puede darse por flujo viscoso.

La sinterización ocurre en etapas según los cambios físicos que se producen a medida que las partículas se unen y se reduce la porosidad. En la etapa inicial, las partículas se reorganizan y forman el 'cuello' en la zona de contacto. Debido a su curvatura (negativa), la presión (o potencial químico) es menor que en la superficie de las partículas, y esta diferencia actúa como fuerza impulsora para el transporte de materia hacia el cuello. En la segunda etapa, el cuello crece y se reduce la porosidad, gracias a la disminución de energía libre que implica la eliminación de la superficie sólido-gas, que actúa como fuerza impulsora del proceso. Esta etapa intermedia continúa siempre y cuando los poros estén

interconectados. Como consecuencia, se produce una contracción del volumen del compacto, la mayor parte de la cual ocurre en esta etapa del sinterizado. En simultáneo, los granos más grandes, con mayor número de lados, crecen a expensas de los más pequeños para disminuir la energía interfacial; este proceso debe ser controlado para evitar que los poros queden atrapados dentro de los granos debido a un desplazamiento demasiado rápido de los bordes de grano. En la tercera etapa, los poros quedan aislados, y la porosidad remanente en el interior de las partículas debe eliminarse a través de la difusión por la red o a lo largo de los bordes de grano, lo cual desacelera el proceso.

La velocidad a la que se produce la sinterización del material y el grado de densificación alcanzado, dependen de varios factores, entre ellos la temperatura y duración del tratamiento térmico, y algunas características de las partículas. El modelo cinético específico es función del mecanismo de sinterización dominante, aunque pueden mencionarse algunas generalidades. El aumento de la temperatura favorece el sinterizado, y su efecto es más pronunciado que el del tiempo. Por otro lado, la velocidad de sinterización aumenta con la disminución del diámetro de las partículas. Otras características de las partículas que influyen sobre el grado de sinterización y las propiedades de la pieza final son su forma y distribución de tamaño, las cuales determinan la uniformidad y el grado de empaquetamiento alcanzado durante el conformado. Si no se logra un empaquetamiento uniforme, la eliminación de la porosidad puede verse impedida debido a la presencia de poros aislados y/o aglomerados de partículas dentro de los cuales hay espacio vacío ocluido. Los sólidos con una distribución de tamaño de partícula ancha permiten obtener compactos con densidad en verde elevada, aunque esto no siempre implica que se logre una mayor densidad luego del sinterizado, debido a que influyen otros factores (como el tamaño de partícula, por ejemplo). Otro aspecto que puede limitar el sinterizado es el crecimiento anormal de los granos. Algunas veces, la presencia de granos de tamaño muy superior a la media hace que sus bordes se muevan tan rápidamente que los poros quedan atrapados en el interior de los granos, dificultando su eliminación. La ocurrencia de este fenómeno depende de las características granulométricas del sólido de partida.

Los factores que controlan la velocidad de la sinterización en presencia de fase líquida son, además de los mencionados, la viscosidad y la tensión superficial, que a su vez son afectadas principalmente por la composición y la temperatura. Esta última, además, favorece la cantidad de líquido presente, aunque también puede generar un crecimiento de grano excesivo. La presencia de líquido en los canales estrechos entre las partículas genera una presión capilar considerable, que favorece el contacto entre las partículas y mejora el empaquetamiento, lo cual incrementa la velocidad de transporte de materia. Cuanto más pequeñas son las partículas, más elevada es la presión capilar que se genera, lo cual, sumado a su mayor energía superficial, favorece la densificación (Richerson y Lee, 2018).

### III.1.2. Sinterización de doloma

En general, la dolomía se sinteriza entre 1600 y 2000 °C, dependiendo del grado de impurezas (Serry y col., 2002; Schulze-Bergkamen, 2021), luego de haber sido sometida a un tratamiento a menor temperatura, entre 900 y 1200 °C, para producir previamente su descomposición a doloma (Serry y col., 2002). Las altas temperaturas utilizadas son resultado de la elevada refractariedad de la doloma (hay formación de líquido recién a los 2370 °C) y de la porosidad que se genera durante la etapa de descomposición, lo que hace difícil densificar el sólido. Por otra parte, la baja concentración de impurezas de los depósitos de dolomía que se requieren para ciertas aplicaciones, como es el caso de la fabricación de refractarios de uso siderúrgico, exige sinterizar a las temperaturas más elevadas (> 1850 °C) y usualmente se requieren métodos especiales para obtener un cerámico denso y resistente a la hidratación.

Debido a la presencia de impurezas, la sinterización en fase sólida de la doloma está acompañada de la presencia de fase líquida, cuya participación en el proceso viene determinada por la cantidad y la composición de las fases minoritarias. Las impurezas típicas de la dolomía, que contienen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre otros componentes, pueden reaccionar entre sí y con la cal y la magnesia libres producidas durante la descomposición, para formar compuestos de bajo punto de fusión que pasan a ser líquidos a la temperatura de sinterizado (Karklit, 1997). Por esta razón, la temperatura de sinterización de las dolomías con mayor nivel de impurezas se puede reducir a 1500 - 1600 °C (Serry y col., 2002). Algunas de las

fases que pueden formarse y su temperatura de fusión se resumen en la Tabla III.1.1.

**Tabla III.1.1.** Fases que pueden formarse durante la sinterización de la doloma (Karklit, 1997; Asenath-Smith y col., 2010).

Nombre	Fórmula	Temperatura de fusión/descomposición (°C)
Dióxido	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1390
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1415
Ferrita cálcica	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1440
Srebrodolskita	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1449
Merwinita	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1460
Monticellita	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1503
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1535
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1900 <sup>(1)</sup>
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2130

<sup>(1)</sup>Temperatura a la cual se descompone en silicato dicálcico y cal

También se ha reportado que el silicato dicálcico forma fase líquida a ~ 1400 °C (Niesyt y Psiuk, 2016) en presencia de aluminato de calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), y que en rocas con alto contenido de alúmina también puede formarse espinela ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), si bien esta fase tiene un elevado punto de fusión (2135 °C), o monticellita ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) (Othman, 2003). Cabe aclarar que, si bien la presencia de impurezas favorece la sinterización, a su vez, reduce la refractariedad, la resistencia química y la resistencia mecánica en caliente, lo cual limita la aplicación de la doloma en condiciones de alta temperatura (Niesyt y Psiuk, 2016).

Con el fin de mejorar el comportamiento de la doloma durante el sinterizado, tal que sea posible obtener un material denso a menores temperaturas, se han evaluado diversas estrategias. Entre las primeras se presenta la adición de agentes mineralizadores a base de  $\text{SiO}_2$ , o cationes trivalentes como Mn, Fe, Al y Cr (< 2 % en peso) que, en el caso de dolomías muy puras, aumentan la densidad de las piezas sinterizadas por la formación de compuestos de bajo punto de fusión. También pueden aumentar la velocidad de sinterizado o reducir las temperaturas a las cuales se obtiene un producto denso (McVittie, 1961; Karklit, 1997). Más recientemente, se ha propuesto el agregado de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (< 4 % en peso) que, por su alta superficie específica, pequeño tamaño y elevada actividad, mejoran la densificación por diferentes mecanismos (Ghasemi-Kahbrizangi y col., 2017), que incluyen la formación de fases de bajo

punto de fusión ( $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  y  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  por el mecanismo de 'reacción-sinterización'.

La sinterización de la doloma está influenciada no sólo por su composición química, sino también por factores estructurales, como el tamaño del cristal, la densidad, la granulometría y la morfología de las partículas. Una roca más compacta (menos porosa) y de cristales más pequeños, así como un polvo de doloma con menor tamaño de partícula, requieren menos energía para densificar y tienden a sinterizar mejor (Karklit, 1997). Harabi y Achour sugieren reducir el tamaño de partícula de los polvos de doloma antes del sinterizado mediante la hidratación completa de la doloma (es decir, su transformación en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), lo cual mejora la densificación a temperaturas relativamente bajas (1200 - 1400 °C), ya que además se consigue una distribución uniforme de huecos (Harabi y Achour, 1999; Ghosh y Tripathi, 2012). Niesyt y Psiukde muestran que la adición de MgO a la doloma mejora significativamente la sinterabilidad de la materia prima, obteniéndose productos densos, con alta resistencia a la corrosión (Niesyt y Psiuk, 2016). Por otra parte, el agregado de minerales naturales como talco ( $\text{Mg}_3\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2$ ), rico en  $\text{SiO}_2$  y MgO, y bauxita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), fuente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pueden mejorar las propiedades finales de productos a base de doloma (Othman, 2003).

El problema de hidratación por la presencia de cal libre también aparece en la doloma sinterizada, dada su tendencia a reaccionar con la humedad ambiente (mayor que la del MgO), lo cual puede originar fisuras y desintegración del material. Esta sensibilidad impacta sobre la estabilidad de la materia prima sinterizada o de la pieza final durante el almacenamiento. El grado de hidratación bajo ciertas condiciones ambientales fijas, depende de la cantidad y el tamaño de grano alcanzado durante el sinterizado de la cal que contiene el material, así como de las impurezas presentes. Por esta razón, al mejorar la sinterabilidad de la doloma y favorecer su densificación (mayor tamaño de grano y menor porosidad), aumenta su resistencia a la hidratación. Gosh y Tripathi han mostrado que la formación de fases como srebrodolskita o ferroaluminato tetracálcico por reacción con las impurezas estabilizan la microestructura de la doloma frente a la hidratación (Ghosh y Tripathi, 2012). La presencia de estas fases, de bajo punto de fusión, promueven el crecimiento de grano y la disminución de la porosidad por la

sinterización en fase líquida y, como resultado, se reduce la exposición de los granos a la humedad ambiente. Asimismo, la fase  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  es menos propensa a hidratarse que el ferroaluminato ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Kashaninia, 2011). Chen y col. (Chen y col., 2000) verificaron que la adición de cationes monovalentes y tetravalentes aumenta la densificación del sólido en los sistemas MgO-CaO, así como su resistencia a la hidratación, por el aumento en la energía superficial que produce la incorporación de tales cationes en la estructura de los óxidos, y la consecuente repulsión entre las vacancias extrínsecas generadas, lo cual promueve la sinterización. La mejora en la resistencia a la hidratación también se debe a la disolución de los cationes de mayor valencia en CaO, lo que reduce la concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  libre. Además, el uso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que han mostrado mejorar la densificación, también han resultado efectivas para aumentar la resistencia a la hidratación (Ghasemi-Kahrizangi y col., 2017). También se ha verificado que la doloma muestra una mejor densificación cuando se hidrata, lo cual favorece la densificación del sólido y por consecuencia su resistencia a la hidratación (Yeprem, 2006; Ghosh y Tripathi, 2011).

En esta sección se reportan los resultados del estudio comparativo entre las dos rocas analizadas, del efecto que tienen diferentes condiciones de la doloma obtenida por descomposición de la dolomía, sobre el grado de sinterización del material. Para ello se calcinó la dolomía en diferentes formatos (polvo y discos prensados), empleando además dos tiempos de permanencia a la temperatura de tratamiento de calcinación. Como alternativa para mejorar la sinterabilidad, se evaluó hidratar el polvo de doloma. Para el sinterizado se usaron las mismas condiciones de tiempo y temperatura en todos los casos. Se definieron como indicadores para determinar el grado de sinterización: la contracción volumétrica, la porosidad (abierta y cerrada) y la resistencia mecánica. También se caracterizó el material sinterizado por difracción de rayos X (XRD), medidas de densidad y ensayos de hidratación.

## III.2. Metodología experimental

En todos los casos se calcinó previamente la dolomía para focalizar el estudio en la sinterización, utilizando una única temperatura máxima de 950 °C y dos tiempos de permanencia, de 1 y 3 h. El sinterizado se realizó con el mismo ciclo

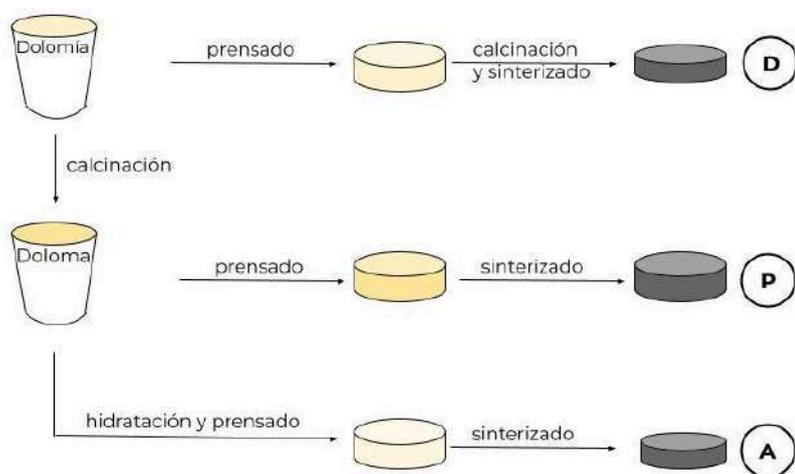
térmico en todos casos, hasta una temperatura máxima de 1500 °C. Para elegir las condiciones de la etapa de sinterizado se procuró minimizar la aparición de defectos en las piezas sinterizadas (discos) y se tuvo en cuenta la cantidad de impurezas presentes en ambas dolomías (~ 4,4 % en D-SJ y ~ 6,0 % en D-BA). Así, considerando lo reportado en la literatura sobre los rangos térmicos y los tiempos empleados en el sinterizado de doloma, se optó por emplear una temperatura, así como una velocidad de calentamiento y enfriamiento, relativamente bajas.

Entre las estrategias mencionadas en la sección III.1 para mejorar la sinterización, se seleccionó la hidratación de la doloma, ya que de esta forma se mejoraría la densificación mediante la activación por reducción del tamaño de partícula (Harabi y Achour, 1999; Ghosh y Tripathi, 2012). Se decidió no emplear como estrategia la utilización de aditivos mineralizantes debido al alto contenido de impurezas presentes en ambas dolomías (Capítulo I).

Teniendo en cuenta los resultados del Capítulo II, inicialmente se planeó emplear dos temperaturas diferentes para el tratamiento de calcinación (TT), 850 y 950 °C, dado que era posible llegar a completar la descomposición en un tiempo razonable y que, además, los polvos obtenidos presentarían una granulometría diferente (Figura II.3.10), lo cual podría impactar en el grado de sinterización. Al evaluar los resultados del estudio de la etapa de calcinación, se decidió utilizar un tiempo de permanencia ( $t_p$ ) de 3 h para una TT de 850 °C, y de 1 h para 950 °C. Además, se disminuyó la velocidad de calentamiento a 5 °C/min, para evitar la rotura de los discos y garantizar que la descomposición fuera completa, manteniendo la misma velocidad de enfriamiento de los tratamientos previos (10 °C/min). Sin embargo, surgió un inconveniente en el tratamiento a 850 °C, el cual es descrito en la sección III.3.1, por lo cual fue descartado y reemplazado por un tratamiento de 3 h a 950 °C. Según los resultados del Capítulo II, la granulometría de los polvos calcinados bajo esta condición sería diferente a la obtenida con el tratamiento a 950 °C y  $t_p$  de 1 h.

El material calcinado se sinterizó en forma de polvo (con una granulometría original  $< 100 \mu\text{m}$ ) y de discos de aproximadamente 12,1 mm de diámetro y 4 mm de espesor, obtenidos por prensado uniaxial. La masa de polvo que fue calcinado se aumentó a 16 g por crisol, en comparación con los 10 g usados en la etapa de estudio de la calcinación.

Para conformar los discos se utilizó la misma prensa descrita en el Capítulo II, con una presión de 100 MPa, un molde de 12,22 mm de diámetro interno y aceite como lubricante, sin utilizar ligante. Se evaluaron tres tipos de discos (Figura III.2.1), y para cada una de las variantes se prensaron sets de 6 probetas: a) de dolomía (~ 0,50 g), que fueron luego calcinados (D); b) de doloma (~ 0,73 g) obtenida por descomposición del polvo de dolomía < 100  $\mu\text{m}$ , inmediatamente completado el tratamiento térmico (P); y c) de doloma (~ 0,64 g) obtenida por descomposición del polvo de dolomía < 100  $\mu\text{m}$ , que luego fue hidratado (A). Previo a la sinterización se determinó la densidad aparente de cada disco midiendo la masa, el espesor y el diámetro.

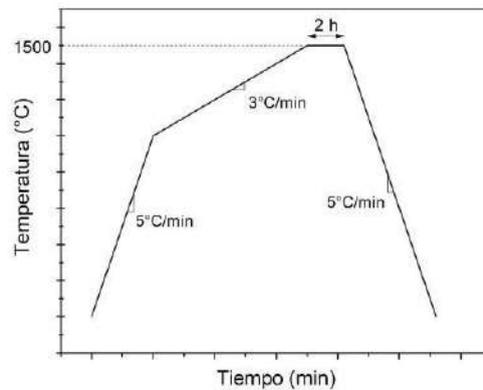


**Figura III.2.1.** Esquema de la preparación de los discos (la diferencia de tamaño de los discos D, P y A corresponde, aproximadamente, a la obtenida experimentalmente).

Los tratamientos térmicos de calcinación se llevaron a cabo en el mismo sistema descrito en el Capítulo II, así como los crisoles usados para contener el polvo. El material calcinado se caracterizó granulométricamente sobre el total de la muestra, usando los siguientes tamices: N° 140 (105  $\mu\text{m}$ ), N° 230 (62  $\mu\text{m}$ ), N° 325 (43  $\mu\text{m}$ ) y N° 400 (37  $\mu\text{m}$ ). Además, se evaluó la hidratación del polvo de doloma usando el mismo equipamiento y condiciones que las descritas en el Capítulo II. Para cada tratamiento se colocaron ~ 10 g de doloma. El registro de la masa de cada muestra se realizó una vez pasadas 2,5 h de tratamiento y luego de las 5 h, para evaluar el progreso del proceso de hidratación, previo secado en una estufa a 110 °C por 1 hora para eliminar el agua superficial.

El sinterizado se llevó a cabo en un horno eléctrico Carbolite RHF 16/3 (1600 °C de temperatura máxima) con elementos calefactores de SiC. El ciclo térmico (Figura

III.2.2) consistió en un calentamiento a 5 °C/min hasta 1000 °C, y luego a 3 °C/min hasta 1500 °C. Allí se mantuvo por 2 horas y luego se enfrió a 5 °C/min hasta temperatura ambiente.



**Figura III.2.2.** Ciclo térmico de sinterizado.

En la etapa de sinterizado, los discos se colocaron sobre placas de platino, y se trataron ~ 10 g del polvo de doloma en un crisol del mismo material (Figura III.2.3).



**Figura III.2.3.** Material preparado (discos y polvo) para el sinterizado.

Se determinó la densidad del polvo sinterizado por duplicado, a 25 °C, empleando un picnómetro Glassco de 25 ml, alcohol isopropílico al 99,9 % como líquido de inmersión y una balanza Shimadzu, modelo TX323L. Para ello se molieron manualmente 10 g de doloma sinterizada utilizando un mortero de ágata y uno de carburo de tungsteno para las porciones más duras, hasta llegar a un tamaño de partícula < 100 μm. La composición mineralógica del polvo sinterizado se determinó por XRD, usando el mismo equipo y condiciones descritas en el Capítulo II, desde 25 °2θ hasta 60 °2θ. La resistencia a la hidratación del polvo

sinterizado se determinó usando ~ 3 g de cada muestra en el mismo equipo y condiciones que las empleadas en la evaluación del polvo de doloma.

El grado de avance del proceso de sinterización se evaluó a través de la determinación de varias propiedades de los discos. La densidad y la porosidad aparentes de los discos sinterizados se midieron por el método de Arquímedes, con alcohol isopropílico al 99,9 % como líquido de inmersión, a 25 °C, en una balanza analítica electrónica Biobase modelo BA1204B. Con la densidad picnométrica del polvo sinterizado, se calcularon la porosidad verdadera y la porosidad cerrada de los discos usando las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1 \cdot \rho_{alcohol}}{m_3 - m_2} \quad (\text{ec. III.1})$$

$$\pi_{aparente} = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 100}{m_3 - m_2} \quad (\text{ec. III.2})$$

$$\pi_{verdadera} = \frac{(\rho_{picnométrica} - \rho_{aparente}) \cdot 100}{\rho_{picnométrica}} \quad (\text{ec. III.3})$$

$$\pi_{cerrada} = \pi_{verdadera} - \pi_{aparente} \quad (\text{ec. III.4})$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $\pi$  es la porosidad y  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son las masas del disco en aire, sumergida en el medio líquido (alcohol isopropílico) e impregnada con el mismo líquido, respectivamente.

Además, se determinó la resistencia mecánica de los discos sinterizados en ensayos de compresión diametral, por triplicado. Se empleó una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica Instron 8501, una celda de carga de 5 kN y una velocidad de desplazamiento (del actuador) de 0,3 mm/min, hasta la rotura del disco. A partir del registro de la carga y el desplazamiento, se obtuvieron curvas tensión ( $\sigma$ ) vs. deformación ( $\epsilon$ ) usando las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \cdot t} \quad (\text{ec. III.5})$$

$$\varepsilon = \frac{d}{D} \quad (\text{ec. III.6})$$

donde P es la carga, d es el desplazamiento del actuador y D y t son el diámetro y el espesor del disco, respectivamente. Se consideró como resistencia mecánica el valor máximo de la tensión registrado en la curva.

La resistencia a la hidratación de los discos sinterizados se determinó por triplicado, usando el mismo equipo y condiciones que las empleadas en la evaluación del polvo de doloma. Las muestras se colocaron individualmente sobre canastas de aluminio para evitar pérdidas de masa durante la manipulación.

### III.3. Resultados y discusión

#### III.3.1. Etapa de puesta a punto

Como fue mencionado, en un principio se planeó usar temperaturas de tratamiento (TT) de 850 y 950 °C para la calcinación, con 3 y 1 hora de permanencia, respectivamente.

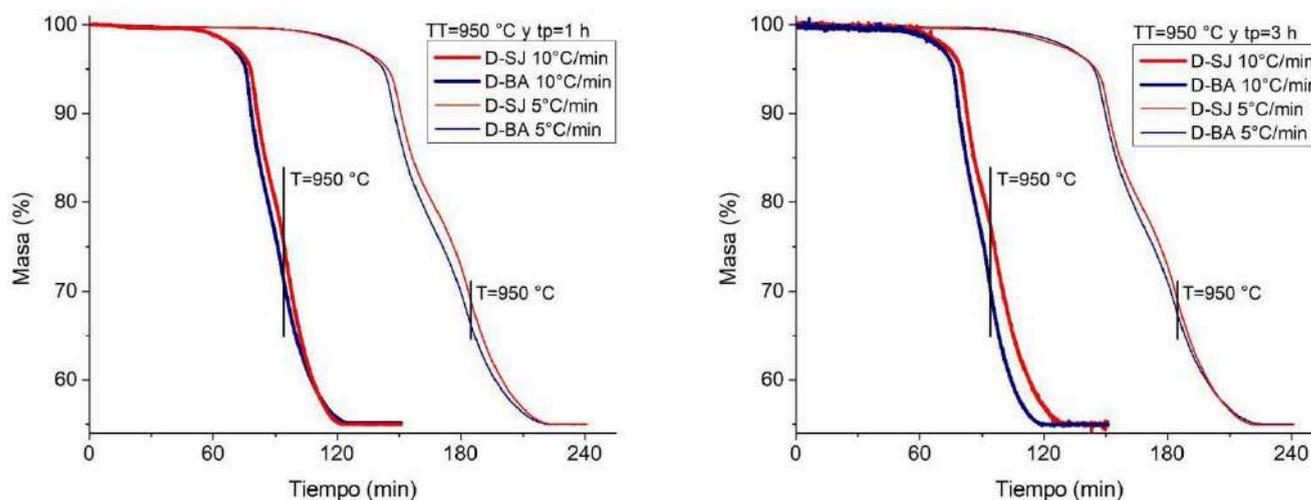
En un primer intento realizado con la dolomía proveniente de San Juan (D-SJ), se calcinaron conjuntamente varios discos (sobre placas de alúmina) y dos crisoles con polvo, uno de los cuales se colocó sobre el alambre que conecta a la balanza para registrar la pérdida de peso. Según los resultados obtenidos de la pérdida de masa determinada tras cada tratamiento, a 950 °C (1 h), la descomposición fue completa en todos los formatos, tomando como referencia las pérdidas de masa registradas en el estudio de la etapa de calcinación (Capítulo II). Sin embargo, luego de la calcinación a 850 °C (3 h) se observó una gran dispersión en la pérdida de masa entre los diferentes formatos: en algunos casos la descomposición fue completa, mientras que en otros no se alcanzó a perder toda la masa susceptible de ser eliminada (45,7 %), registrándose un porcentaje mínimo de pérdida de 42,6 %. Además, a partir del análisis por XRD de una de las muestras en polvo, se confirmó presencia de calcita en la composición del material calcinado.

A partir de estos resultados, se descartó el tratamiento a 850 °C para la etapa de calcinación. Además, con el fin de evaluar una condición diferente de la doloma sometida a sinterización (según los resultados presentados en el Capítulo II) y, a la

vez, garantizar una descomposición completa, al tratamiento térmico de 950 °C por 1 h se sumó otro a la misma temperatura pero con 3 h de permanencia.

### III.3.2. Caracterización de los sistemas calcinados

En la Figura III.3.1 se presentan las curvas de pérdida de masa del polvo (< 100 μm, 16 g) en función del tiempo de los tratamientos realizados a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 950 y tiempos de permanencia de 1 y 3 h; con fines comparativos se incluyen las curvas a 10 °C/min para 10 g del mismo polvo. Los datos se grafican desde el inicio del programa de calentamiento hasta pasados ~ 30 min luego de llegar a la máxima pérdida de masa.

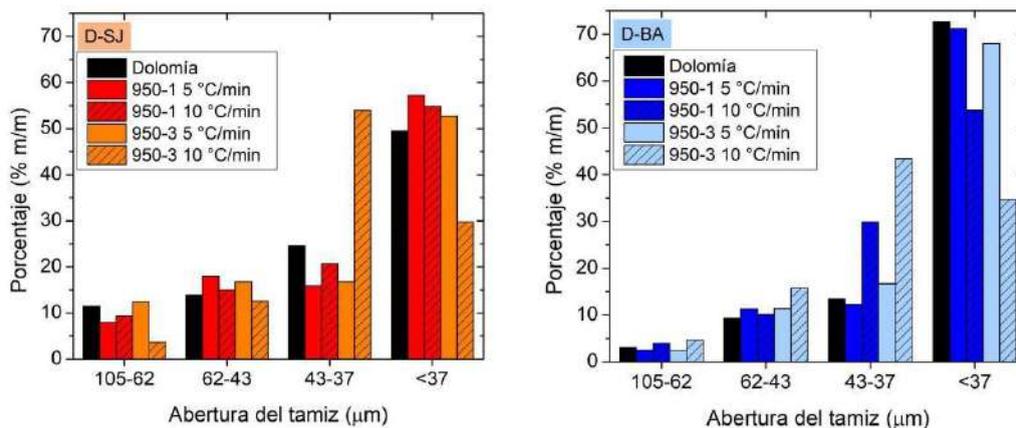


**Figura III.3.1.** Curvas de variación de masa en los tratamientos a 950 °C.

Las curvas de los tratamientos realizados a una velocidad de calentamiento menor muestran más marcadamente las dos etapas en las que ocurre la descomposición de la dolomita. Además, en todos los tratamientos térmicos se perdió toda la masa susceptible de ser eliminada (45,7 % para D-SJ y 45,9 % para D-BA) antes de terminar la meseta térmica, y el valor fue similar en todos los casos. Por la misma razón, no se encontraron diferencias significativas en la evolución de la masa entre el tp de 1 o 3 h en ninguno de los dos sistemas. Tal como se observó en el tratamiento de los 10 g de polvo a 10 °C/min (reportado en el Capítulo II), las curvas de D-BA se encuentran más a la izquierda que las de D-SJ ya que la cinética de descomposición es más rápida. Con estos resultados, se asume que la descomposición de los carbonatos presentes en la roca

(principalmente dolomita y calcita) fue completa en ambos casos y para los dos tipos de tratamiento de calcinación.

En la Figura III.3.2 se presenta la distribución granulométrica de los polvos luego de la calcinación a 950 °C por 1 h y 3 h, para ambas dolomías; con fines comparativos se incluyen los datos obtenidos para la dolomía y para el polvo obtenido en el tratamiento a mayor velocidad de calentamiento (10 °C/min, 10 g de polvo).



**Figura III.3.2.** Distribución granulométrica de las muestras tratadas y los polvos < 100 µm de las dolomías originales.

La distribución de tamaño de partícula al usar una velocidad de calentamiento de 5 °C/min no resultó tan diferente al variar el tp de 1 a 3 horas a 950 °C, respecto a lo que se verificó cuando la velocidad fue mayor (10 °C/min). En este último caso, hay menos proporción de finos y la fracción de partículas entre 43 y 37 µm es mayor que cuando se calienta el sistema a 5 °C/min. Esto se atribuye a que la descomposición, en todos los casos, ocurre antes de que se alcance la TT. Al calentar a una velocidad mayor, la descomposición se produce de forma preferencial en la fracción más fina y reactiva, lo cual genera partículas más finas aún, con predisposición a aglomerarse. Cuando se emplea una velocidad de calentamiento menor, el calor se distribuye más homogéneamente, y las partículas con suficiente energía para reaccionar se distribuyen en un rango más amplio de tamaño, sin que se produzca una diferencia tan marcada respecto a la granulometría del polvo original. Así, también se explica que las diferencias en la evolución granulométrica entre las dos dolomas también se haya atenuado al disminuir la velocidad de calentamiento. En D-BA, que tiene una cinética más rápida, la proporción de finos es siempre mayor que en D-SJ cuando se calcina

con una velocidad más lenta, y la fracción entre 43 y 37  $\mu\text{m}$  resulta similar en ambas dolomas (a diferencia de lo que se registró a 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Para los dos casos, el tratamiento de 1 h de permanencia a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  generó el polvo más fino. No puede descartarse que el tratamiento térmico con 3 horas de permanencia haya producido una incipiente sinterización.

En la Tabla III.3.1 se presenta la ganancia de masa de ambas dolomas (sin sinterizar) al ser hidratadas por 2,5 y 5 h en un ambiente saturado de agua y secadas en estufa.

**Tabla III.3.1.** Ganancia de masa por hidratación del polvo de doloma (previo al sinterizado).

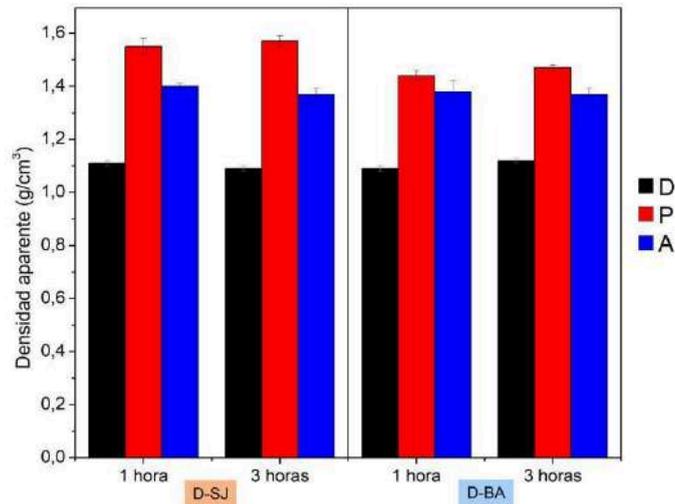
TT ( $^{\circ}\text{C}$ )-tp (h)	D-SJ (%)		D-BA (%)	
	2,5 h	5 h	2,5 h	5 h
950-1	26,5	28,7	25,8	27,7
950-3	24,2	26,2	25,5	28,1

Teniendo en cuenta la composición de la doloma reportada en la Tabla II.3.6, se esperaría una ganancia de masa máxima de 34,8 % en D-SJ y 35,5 % en D-BA en el caso de transformarse completamente en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . De acuerdo con los datos de la Tabla III.3.1, en ninguno de los casos el material se llegó a hidratar completamente, alcanzando entre el 72 y el 82 % de la ganancia teórica máxima, aún después de 5 h de tratamiento. En promedio, al aumentar el tiempo del tratamiento a 5 h, la ganancia de masa en D-SJ aumentó un 8,4 % y en D-BA, un 8,6 %.

Además, considerando la granulometría de las respectivas dolomas (Figura III.3.2), se observa que la tendencia a la hidratación con el tiempo de permanencia en el tratamiento de calcinación se correlaciona con la cantidad de partículas más finas (fracción < 43  $\mu\text{m}$ ) en D-SJ, las cuales representan aproximadamente el 73 % y el 70 % para 1 y 3 h de permanencia a 950  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Para D-BA, que muestra sólo una leve variación en el contenido de partículas de la fracción < 43  $\mu\text{m}$  (84 % y 85 % para 1 h y 3 h de tp), esta correlación es menos evidente. Tampoco resulta clara la dependencia de la resistencia a la hidratación con el tipo de doloma o su granulometría (más fina en D-BA que en D-SJ); en este sentido, no se descarta un posible efecto del tipo de CaO presente, componente que se

hidrata más rápidamente, y cuyas características pueden variar según su origen, ya sea que provenga de la dolomita o la calcita (sección II.3.2).

En la Figura III.3.3 se reportan las densidades aparentes de los diferentes discos prensados previo al sinterizado.



**Figura III.3.3.** Densidad aparente de los discos previo al sinterizado.

En ambas dolomas, el orden de densidades aparentes entre las variantes de discos sigue la siguiente secuencia:  $P > A > D$ . Los discos D, que se calcinan y conformados, son los menos densos ya que durante la formación de la doloma se pierde aproximadamente la mitad de la masa, lo que genera porosidad dentro de la pieza. Los discos P y A fueron conformados por prensado del polvo de doloma y doloma hidratada, respectivamente, de modo que la diferencia en su densidad aparente se debe principalmente a la diferencia de densidades entre los óxidos e hidróxidos (de 3,35 a 2,23 g/cm<sup>3</sup> al hidratarse el CaO, y de 3,56 a 2,37 g/cm<sup>3</sup> en el caso del MgO), así como a las características de las de partículas de la doloma hidratada. Estas partículas, además de ser de menor tamaño, parecerían empaquetarse mejor que las partículas de los óxidos, ya que la disminución de la densidad del sólido al hidratarse es ~ 33 %, mientras que las diferencia entre las densidades aparentes de P y A oscilan en valores menores (5 y 13 %).

No se observó una diferencia significativa en la densidad aparente de los discos obtenidos a los diferentes tiempos de permanencia (tp) para una misma doloma, ni tampoco entre ambas dolomas, salvo en el caso de los discos P. Esa pequeña diferencia (< 10 %) puede atribuirse a la diferencia de densidad intrínseca entre las

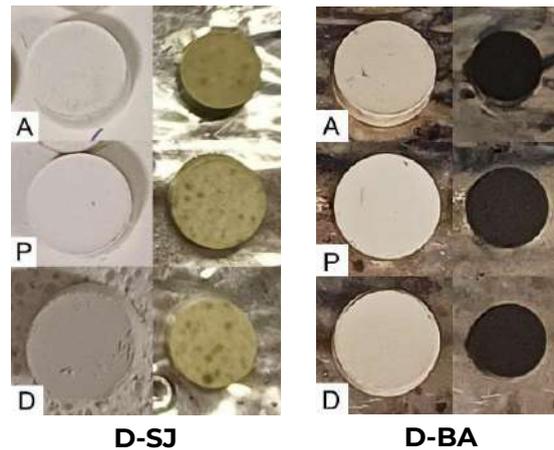
diferentes dolomas, o a diferencias en el grado de empaquetamiento generadas por sus diferentes granulometrías.

### III.3.3. Estudio de la sinterización de las dolomas

El cambio de colores que provocó la sinterización fue bastante notable tanto en los polvos como en los discos de ambas dolomas, como se muestra en las Figuras III.3.4 y Figura III.3.5. Además, fue evidente que la contracción volumétrica en ambos formatos fue mayor en D-BA que D-SJ (Figura III.3.4 y III.3.5). El mayor grado de sinterización que puede inferirse para la primera doloma en función de esta diferencia, también se vio reflejado en la facilidad de molienda del polvo: mientras que D-SJ se desgranaba fácilmente, en el caso de D-BA se requirió de una molienda manual más enérgica para disminuir su granulometría. Si bien algunos discos de ambas dolomas exhibieron fisuras luego del sinterizado, en D-SJ resultaron más frecuentes y evidentes.



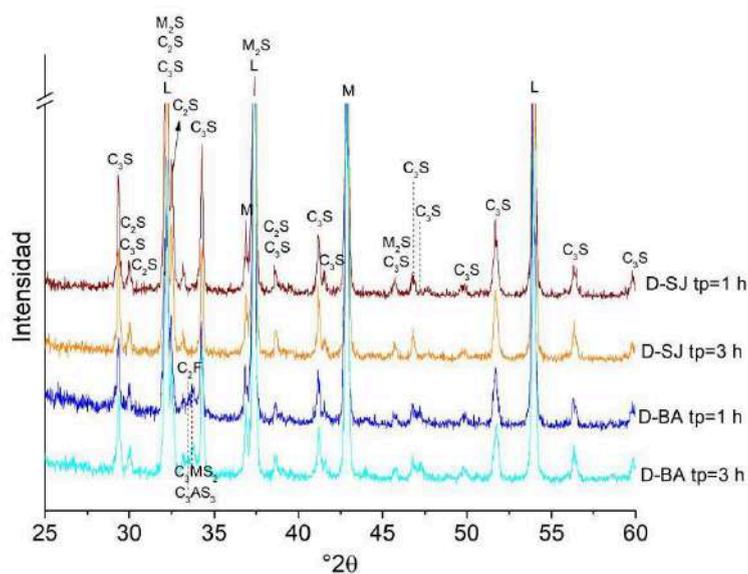
**Figura III.3.4.** Aspecto de los polvos en diferentes estados.



**Figura III.3.5.** Aspecto de los discos antes (izquierda) y después (derecha) del sinterizado.

Por picnometría se determinó que la densidad de los polvos sinterizados no fue afectada significativamente por el tiempo de permanencia a 950 °C, por lo cual se reporta el valor promedio obtenido para los dos tp (1 h y 3 h):  $3,36 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  para D-SJ y  $3,40 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  para D-BA. En el Capítulo II se calculó la densidad teórica de ambas dolomas teniendo en cuenta la fracción en peso de cal, periclasa y cuarzo, asumiendo que el cuarzo no se modifica durante el tratamiento, y se obtuvieron como resultado  $3,37 \text{ g/cm}^3$  para D-SJ y  $3,39 \text{ g/cm}^3$  para D-BA (Tabla II.3.6), valores que coinciden con las densidades picnométricas obtenidas experimentalmente.

En la Figura III.3.6 se presentan los difractogramas del polvo sinterizado de ambas dolomas obtenidas en los dos tratamientos de calcinación (tp de 1 y 3 h).



**Figura III.3.6.** Difractogramas de las dolomas sinterizadas.

A partir del análisis de los difractogramas se concluye que estarían presentes las fases que se listan en la Tabla III.3.2, donde “o” indica que no hay una evidencia clara de la presencia de dicha fase debido a la superposición de los picos de mayor intensidad. No se distingue entre los diferentes tratamientos (entre 1 y 3 h de tp) porque los resultados fueron análogos en cada sistema.

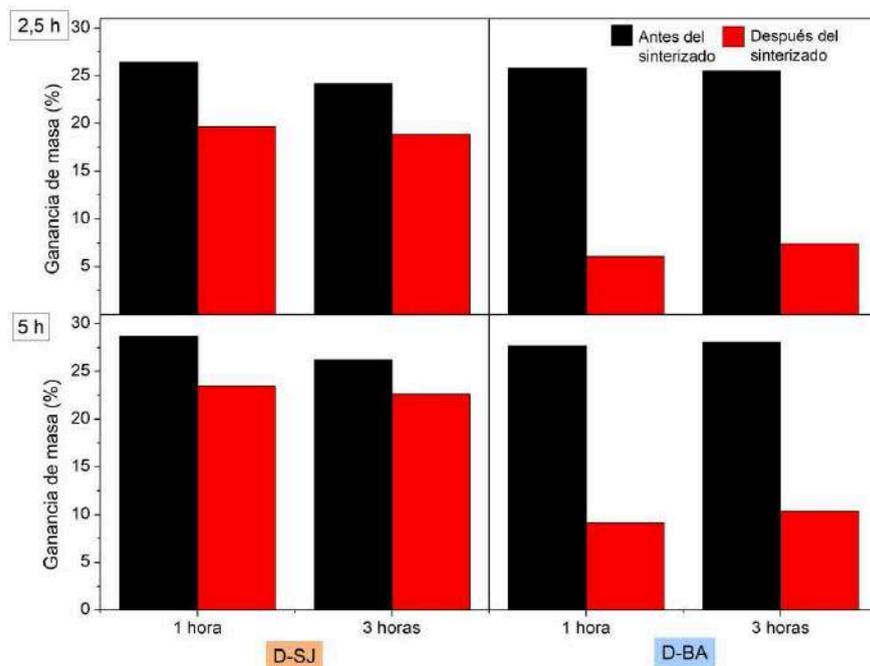
**Tabla III.3.2.** Fases identificadas por XRD (se incluye el número de ficha ICDD y la temperatura de fusión).

Fase	Fórmula	Rótulo	ICDD N°	T <sub>fus</sub> (°C)	D-SJ	D-BA
Grosularia	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> AS <sub>3</sub>	01-076-0871	1050	-	●
Srebrodolskita	2CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F	01-071-2108	1449	-	●
Merwinita	3CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	01-074-0382	1460	-	●
Ringwoodita	2MgO.SiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> S	01-082-0515	1800	●	●
Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	00-013-0209	1900	●	●
Silicato de magnesio	MgO.SiO <sub>2</sub>	MS	01-080-0567	1910	o <sup>(1)</sup>	o
Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	00-029-0369	2130	o	o
Cal	CaO	L	00-037-1497	2613	●	●
Periclasa	MgO	M	00-001-1235	2852	●	●

<sup>(1)</sup>o = indica que no hay una evidencia clara de la presencia de dicha fase

Los resultados obtenidos a partir del análisis de los difractogramas indicaron que ambos materiales presentan cal, periclasa, silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) y ringwoodita (M<sub>2</sub>S) en su composición: estos últimos, que se formarían por reacción de CaO y MgO con el cuarzo (principal fuente de SiO<sub>2</sub>) son fases de punto de fusión elevado (Tabla III.3.2), que pueden otorgarle propiedades refractarias al material. Los silicatos, además de mantener su estructura a altas temperaturas, le otorgan estabilidad a la pieza y son indicativos de la presencia del mecanismo de reacción-sinterización. Además, no se descarta que, en ambos sistemas, se haya formado silicatos dicálcico (C<sub>2</sub>S) y de magnesio (MS), y silicato de magnesio y potasio, que también son fases que funden a elevadas temperaturas (Tabla III.3.2). En el caso de D-BA, también se encontraron evidencias de la presencia de fases ternarias como merwinita (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>) y grosularia (C<sub>3</sub>AS<sub>3</sub>), y de srebrodolskita (C<sub>2</sub>F) que contiene Fe en su composición, consistente con la mayor proporción de impurezas en esta roca. Estas últimas son fases de bajo punto de fusión (Tabla III.3.2) que, si bien favorecen la densificación, pueden comprometer el desempeño del material al utilizarse a altas temperaturas.

En la Figura III.3.7 se presentan los gráficos comparativos de la ganancia de masa durante los ensayos de resistencia a la hidratación de los polvos de doloma sinterizada para cada sistema. En la misma figura, se incluyen los datos para los polvos de dolomía calcinada.

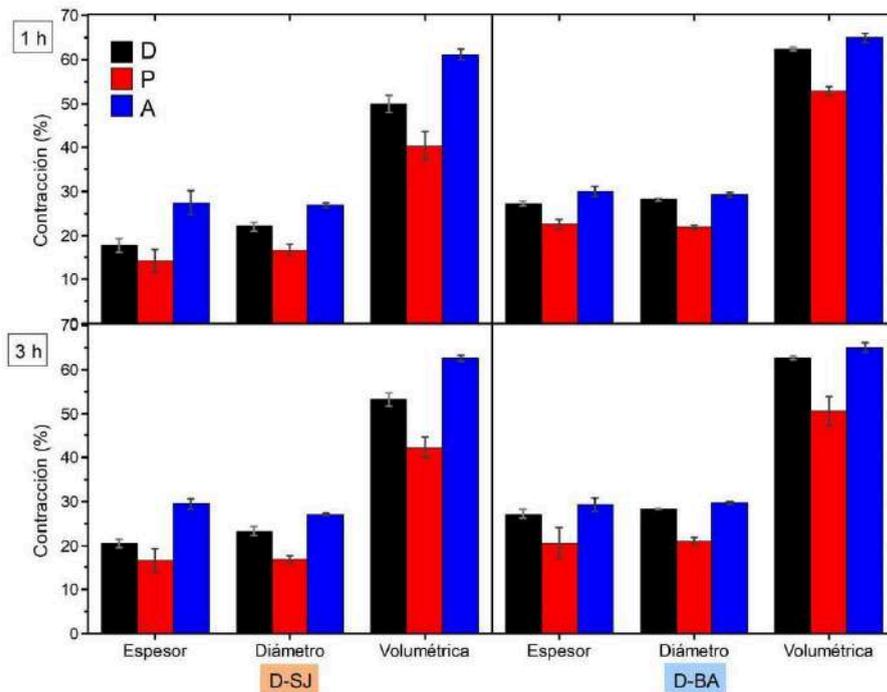


**Figura III.3.7.** Porcentaje de ganancia de masa debido a la hidratación del polvo de doloma antes y después del sinterizado.

En consistencia con la ocurrencia de sinterización, la ganancia de masa fue significativamente menor luego del tratamiento a 1500 °C, lo cual indica una mayor resistencia a la hidratación. En promedio, D-SJ se hidrató un 23,0 % mientras que, D-BA alcanzó un 9,7 % para ambos tiempos de permanencia. Además, se registró un 3,8 % de aumento en la ganancia de masa en D-SJ al pasar de 2,5 a 5 horas en ambiente húmedo, mientras que en D-BA este aumento fue del 3,0 %. Al comparar la doloma antes y después de la sinterización, se observó que D-BA experimentó una reducción significativa en la ganancia de masa al ser hidratada durante 5 horas, disminuyendo en promedio un 65 %. Esta reducción es mayor que la observada en D-SJ, que fue del 16 % en promedio para el mismo tiempo de hidratación. Cuando se compararon los cambios de masa al pasar de 2,5 a 5 horas de hidratación, la doloma recién calcinada (sin sinterizar) mostró un aumento promedio del 2,1 % en ambos sistemas (D-SJ y D-BA). Sin embargo, para la doloma sinterizada, este aumento fue más alto, llegando al 3,4 %. Este incremento más alto en la masa confirma que la sinterización ralentiza la

velocidad de hidratación, haciendo que el material gane masa de forma más gradual en contacto con la humedad.

Los valores de la contracción lineal y volumétrica que experimentaron los discos durante el tratamiento de sinterizado se presentan en la Figura III.3.8.



**Figura III.3.8.** Porcentaje de contracción de los discos en el espesor, el diámetro y el volumen.

Se determinaron contracciones lineales entre 14 y 29 % para los discos de D-SJ, y algo mayores para D-BA, las cuales oscilaron entre 21 y 30 %. La misma relación se encontró para la contracción volumétrica, que alcanzó valores entre 40 y 63 % en D-SJ y, 50 y 65 % en D-BA. En ambos sistemas y condiciones de calcinación resultó que los discos A experimentaron la mayor contracción, luego los D y por último los P; este orden difiere del que se esperaría considerando la densidad aparente de los discos como indicativa de la porosidad presente antes de iniciarse el sinterizado ( $D > A > P$ ). Por un lado, la mayor contracción de los discos A puede tener su origen en la propia contracción que sufre el sólido cuando se deshidrata. Por otra parte, la hidratación previa al sinterizado reduce el tamaño de partícula de los polvos de doloma, activándolos y mejorando la densificación (Harabi y Achour, 1999; Ghosh y Tripathi, 2012). En el caso de los discos D y los P, la diferencia en la contracción se atribuye principalmente a la diferencia de porosidad que tienen ambas variantes antes de comenzar la sinterización (Figura III.3.3). Por otra

parte, las diferencias de los discos D y P con los de tipo A fueron más marcadas en D-SJ (22 y 39 % menores en promedio para D y P, respectivamente) que en D-BA (5 y 25 % menores para D y P, respectivamente). En todas las variantes, los discos D-BA tuvieron una mayor contracción que los D-SJ, siendo la diferencia más marcada para los discos D y P. Los resultados obtenidos indican que el grado de sinterización de la doloma proveniente de la roca de la provincia de Buenos Aires avanzó en un mayor grado que el que se produjo en D-SJ.

Comparando entre ambos tratamientos de calcinación para un mismo sistema, la contracción resultó similar en las tres dimensiones; la mayor diferencia (3,2 %) se encontró en D-SJ entre los discos D. Pese a que el tratamiento térmico a 950 °C y 1 h resultó en un polvo más fino y, por lo tanto, más activado, se registró una contracción levemente mayor en la doloma obtenida luego de 3 h de permanencia. Esto sugiere que la sinterización pudo haber comenzado durante la etapa de calcinación, como fue mencionado previamente (sección III.3.2), y que este proceso continuó y se intensificó durante el tratamiento a 1500 °C.

En la Figura III.3.9 se presentan los gráficos de densidad aparente de todas las variantes de discos de ambos sistemas y diferentes tratamientos de calcinación. Análogamente, los valores de las porosidades aparente, verdadera y cerrada de los discos para ambos materiales y tratamientos se grafican en la Figura III.3.10.

Es importante aclarar que la porosidad aparente de los discos D y P de D-SJ, tras el tratamiento de 1 h de tiempo de permanencia resultó ser mayor que la porosidad verdadera. Este resultado se atribuye al hecho que ambos valores fueron obtenidos a partir de determinaciones independientes, cada una con su propio error experimental, y sugiere que la porosidad cerrada es baja o nula. Además, los discos presentaron grietas visibles, en especial en los casos de D y P, lo cual probablemente contribuyó al error de las medidas.

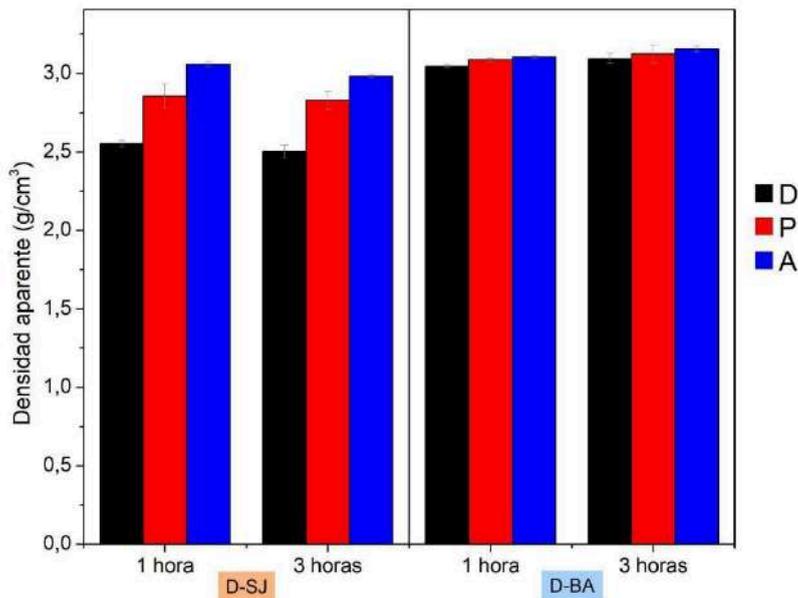


Figura III.3.9. Densidad aparente de los discos sinterizados.

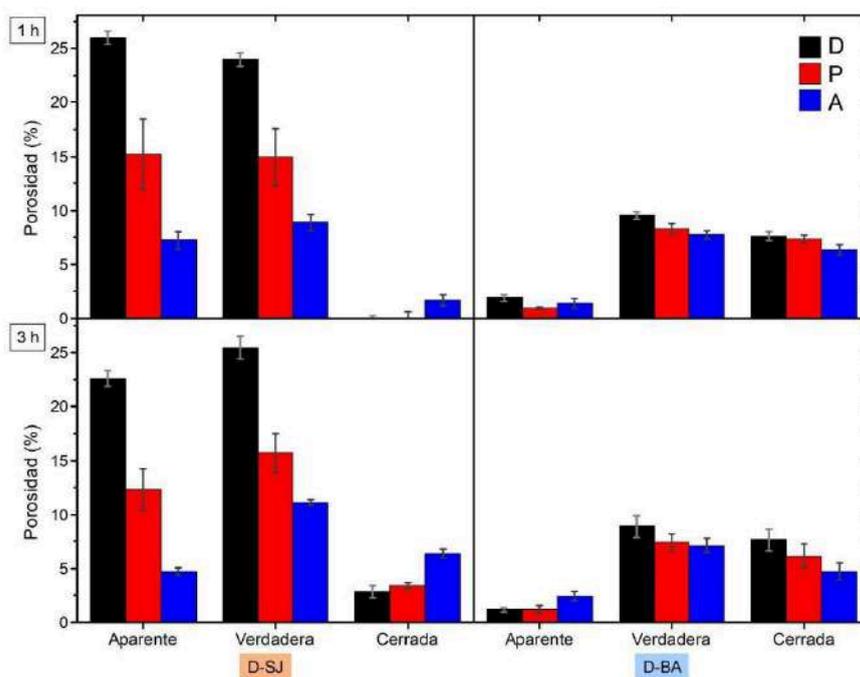


Figura III.3.10. Porosidad aparente, verdadera y cerrada de los discos sinterizados.

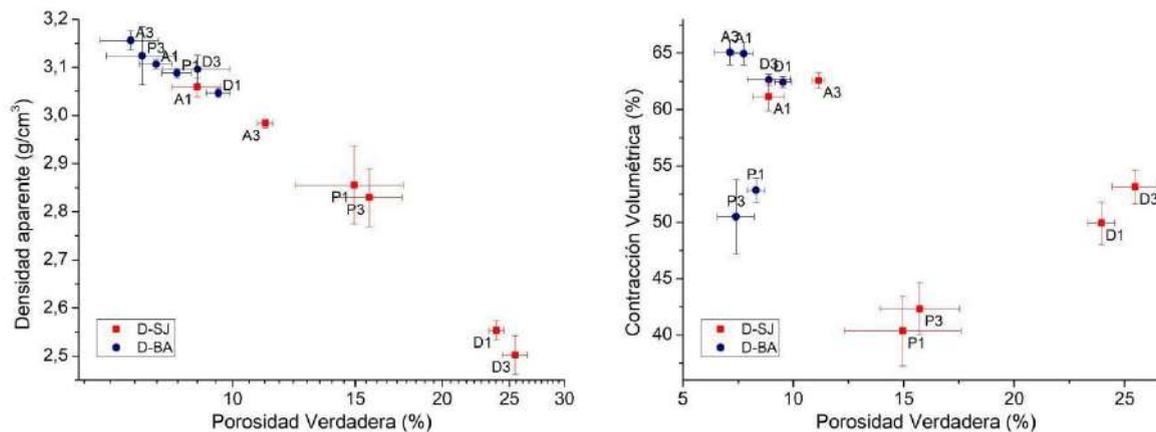
Se observó una diferencia notable en el tipo y cantidad de la porosidad remanente entre ambas dolomas, siendo los discos sinterizados de D-SJ más porosos (hasta ~ 26 % de porosidad verdadera) que los de D-BA (menor a 10 % de porosidad verdadera). Además, el rango de porosidad verdadera resultó más amplio en D-SJ (entre 8,9 y 25,5 %), que en D-BA (entre 7,1 y 9,5 %). De la Figura III.3.10 también surge que la porosidad en D-SJ es principalmente abierta para ambos tratamientos de calcinación. Sin embargo, en los discos tratados a 3 h la

porosidad cerrada resultó mayor que para 1 h, acompañada con una disminución de la porosidad aparente. Esto sugiere que la sinterización no avanzó lo suficiente como para cerrar y aislar la mayor parte de los poros.

Por otro lado, el comportamiento de D-BA fue diferente, ya que la porosidad, para los dos tiempos de permanencia, fue en su mayoría cerrada, con una proporción aún mayor para el tp de 3 h, lo que indica que el grado de avance de la última etapa de la sinterización, en la que se cierran los poros, fue mayor que en D-SJ.

En relación con el tipo de disco, la variante A presentó la de menor porosidad residual (tanto aparente como verdadera) en D-SJ, seguida por los discos P y, por último, los discos D, con una diferencia significativa entre ellos. En cambio, la porosidad cerrada siguió el orden inverso. Esto evidencia que la sinterización avanzó más en los discos A, como se estableció previamente considerando la contracción volumétrica, llegando a cerrarse y aislarse los poros en una proporción mayor que en los discos P y D. En el otro extremo, la mayor porosidad remanente en los discos sinterizados tipo D se atribuye a su menor densidad aparente (mayor porosidad) previa al sinterizado (Figura III.3.3). Si bien los valores de porosidad de los tres tipos de discos en D-BA mantuvieron el mismo orden relativo que en D-SJ, las diferencias fueron bastante menos pronunciadas.

En la Figura III.3.11. se presentan los datos de densidad aparente en función de la porosidad verdadera para los dos sistemas y variantes de discos, donde se observa una fuerte correlación entre estas propiedades. Esto indica que, como se esperaba, las diferencias en la densidad aparente están determinadas por las variaciones en la porosidad verdadera (total) de los discos, dado que los valores de densidad picnométrica son similares entre ambas dolomas sinterizadas. En la misma figura se presenta la relación entre la contracción volumétrica experimentada por los discos y la porosidad verdadera. Se esperaría que los discos que experimentaron una mayor contracción durante la sinterización presenten una menor porosidad verdadera. Sin embargo, esta correlación no fue tan evidente, si bien comparando el mismo tipo de disco para las diferentes dolomas, los resultados son los esperados, ya que en los tres casos (discos D, P y A) la contracción fue menor y la porosidad fue mayor en D-SJ que en D-BA, y cuánto mayor fue la diferencia de contracción, también lo fue en la porosidad.



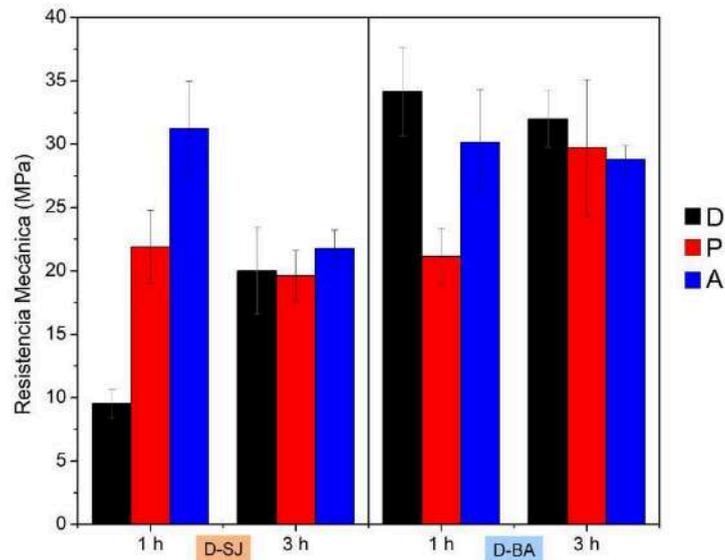
**Figura III.3.11.** Densidad aparente y contracción volumétrica en función de la porosidad verdadera, para los diferentes sistemas, tratamientos y variantes de discos.

Por otra parte, si se consideran los discos A y D, se obtiene una buena correlación entre el cambio de volumen y la porosidad verdadera, de la que se apartan los discos tipo P, desviándose hacia contracciones menores. Esto pone de manifiesto la relevancia que tienen las variaciones volumétricas que se producen debido a la pérdida de masa durante el tratamiento térmico. En los discos D, esta variación se produjo por la liberación de  $\text{CO}_2$  durante la descomposición de los carbonatos en la calcinación, mientras que en los del tipo A, ocurrió durante el calentamiento en el sinterizado, por eliminación de vapor de agua en la deshidratación de los hidróxidos. Estos procesos generaron discontinuidades en el volumen que intensificaron la contracción durante la permanencia a las elevadas temperaturas de la etapa de sinterizado.

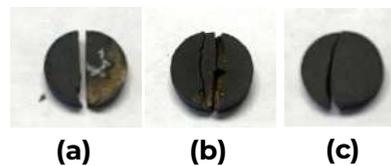
En la Figura III.3.12 se muestran los valores promedio y la desviación estándar de la resistencia mecánica en cada tipo de disco, para ambos sistemas. Para la obtención de los valores de la tabla se descartaron los que se desviaron más de un 25 % de la media. En el Anexo, en la Figura A.1, se reportan ejemplos de las curvas tensión-deformación típicas para cada tipo de disco y doloma.

Para el ensayo de compresión diametral, el punto de máximo esfuerzo en tracción ocurre en el centro de la probeta, por lo que la falla se produce a través de una fisura que se inicia en el punto central y se propaga diametralmente, como fue observado en varios de los discos ensayados (Figura III.3.13.a). Otro tipo de falla que caracteriza a este tipo de configuración de carga es la aparición de fisuras paralelas a la diametral central, que provoca una fractura en más porciones y se la denomina “triple-cleft” (Ehrnford, 1981); algunos discos ensayados mostraron este

patrón de fractura (Figura III.3.13.b). También puede ocurrir delaminación debido a los altos esfuerzos compresivos y de corte, sobre todo en la zona de contacto entre la probeta y los platos de compresión, como también se observó en algunas de las probetas ensayadas. En otros casos, la falla no respondió a ninguno de estos patrones, como se muestra en el ejemplo de la Figura III.3.13.c.



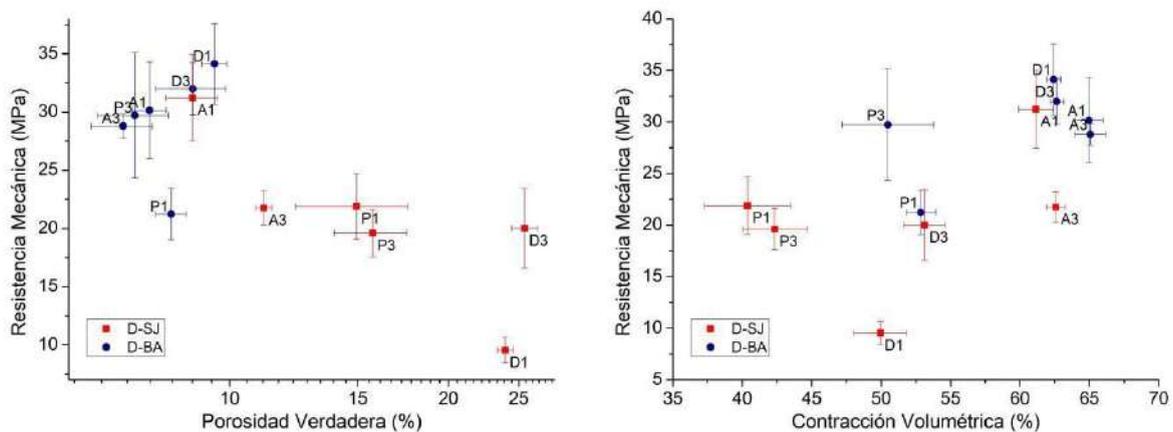
**Figura III.3.12.** Resistencia mecánica de los discos sinterizados.



**Figura III.3.13.** Tipos de rotura obtenidos en los ensayos de compresión diametral (a) fisura central con una pequeña delaminación (b) "triple-cleft" (c) otro.

Los datos de la Figura III.3.12 no muestran tendencias claras en relación con las variables evaluadas: tipo de doloma, tipo de disco y tiempo de permanencia a 950 °C. En este sentido, esta propiedad no resultó un indicador claro del grado de sinterización, lo cual se atribuye a la variedad de factores de los que depende, entre los que se encuentran: a) el grado de avance del enlace cerámico, b) el tamaño de grano, c) el tipo y cantidad de defectos, y d) la porosidad, entre los principales. Además, las características de la zona de apoyo entre el plato de compresión y el disco en este tipo de configuración, que dependen, por ejemplo, de la lubricación, también afectan la distribución de tensiones y la resistencia mecánica. Con el objetivo de identificar algunos de los factores que pudieran ser determinantes de la resistencia mecánica y a su vez informar sobre el grado de

sinterización, se graficó esta propiedad en función de la porosidad verdadera y la contracción volumétrica (Figura III.3.14).



**Figura III.3.14.** Resistencia mecánica en función de la porosidad verdadera y la contracción volumétrica para los diferentes sistemas, tratamientos y variantes de discos.

Del análisis de estos gráficos resulta evidente que sólo en el caso de D-SJ habría una cierta correlación entre la resistencia mecánica y la porosidad total, no así con el grado de contracción, y que globalmente, los discos de D-BA fueron más resistentes. Si bien para resguardar los discos de la hidratación por el contacto con la humedad ambiental se colocaron en la estufa de vacío durante el período transcurrido entre la finalización del sinterizado y el ensayo mecánico, no puede asegurarse la inhibición total de este proceso, lo cual podría afectar los resultados. Por otra parte, algunos discos presentaron fisuras visibles, en especial los D y los P de ambos sistemas, lo cual también puede haber tenido incidencia en el comportamiento mecánico. Si bien el parámetro mecánico evaluado no resulta un indicador claro del grado de sinterización en todos los casos, el hecho de que, en general, la resistencia de los discos de D-BA sea mayor a los de D-SJ, sugiere un mayor grado de avance en el proceso de sinterización en el primer sistema.

A partir del análisis de los indicadores utilizados para evaluar el grado de avance de la sinterización surge claramente que la doloma D-BA presenta una mayor densificación que D-SJ bajo las condiciones de calcinación y sinterizado usadas. Por un lado, la ganancia de masa del polvo de doloma D-SJ sinterizado durante el tratamiento en ambiente húmedo fue considerablemente mayor que la doloma D-BA, en la misma condición, lo cual indica una menor resistencia a la hidratación de este último material. Esto puede atribuirse a su menor contenido de CaO libre, junto con la formación de silicatos más estables frente a la hidratación y a un

mayor grado de avance de los procesos que involucran la sinterización como el crecimiento de tamaño de grano y reducción de porosidad. Además, en todas las variantes los discos D-BA mostraron una mayor contracción y menor porosidad total que los D-SJ. En los discos D-BA, la porosidad fue predominantemente cerrada lo que indica que la sinterización avanzó lo suficiente como para cerrar y aislar la mayoría de los poros, a diferencia de lo ocurrido en los discos de D-SJ. Finalmente, aunque en menor medida, la resistencia mecánica, sugiere que el grado de avance de los procesos que consolidan al sólido fue mayor en D-BA que en D-SJ.

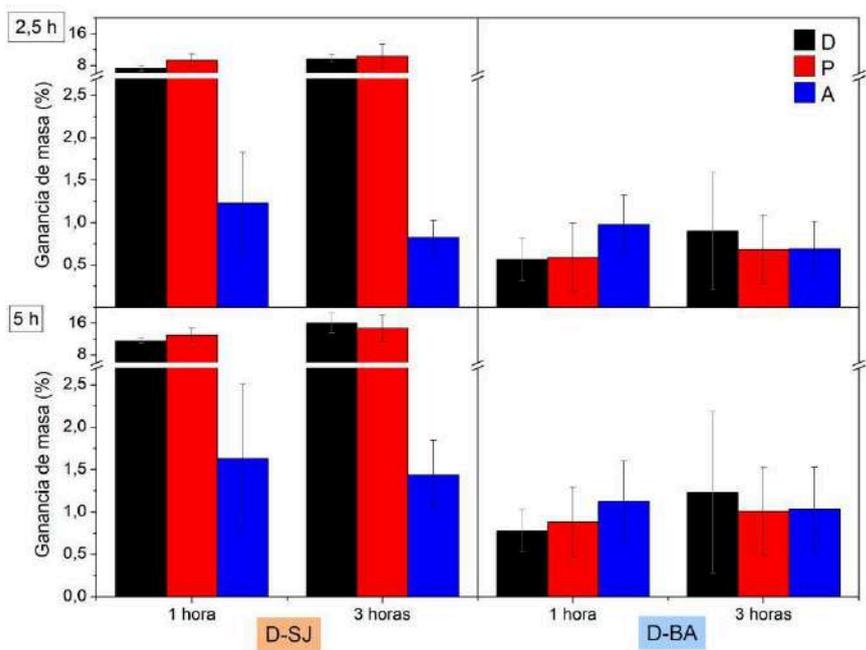
La principal razón de la diferencia en el grado de sinterización determinado entre las dolomas D-SJ y D-BA se asocia al mayor grado de impurezas de D-BA, en especial el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , que favorecen el sinterizado en presencia de fase líquida al formar compuestos de bajo punto de fusión, como grosularia, srebrodolskita y merwinita, las cuales no fueron identificadas en D-SJ. Esto permite que D-BA alcance una mayor densificación para un mismo tiempo de permanencia a la temperatura de sinterizado, ya sea porque el proceso ocurre a una mayor velocidad y/o comienza a temperaturas más bajas. Otros factores que pueden favorecer la sinterización en D-BA respecto a D-SJ incluyen sus menores tamaños de partícula y de cristal, así como mayor porosidad inicial de la roca (mayor fuerza impulsora).

Durante el ensayo de resistencia a la hidratación, los discos experimentaron un cambio de aspecto, como puede observarse en la Figura III.3.15. Los discos D y P de D-SJ perdieron la forma por completo, debido a la expansión que produce la hidratación de los óxidos, mientras que los discos A cambiaron de tonalidad y algunos se agrietaron. En contraste, los discos D-BA no sufrieron alteraciones tan marcadas, si bien también cambiaron de color y se agrietaron. La mayor sensibilidad a la hidratación observada en los discos D y P de D-SJ podría estar relacionada con su mayor porosidad y menor grado de sinterización (evidenciado por su menor contracción y mayor porosidad). Estas características probablemente los hicieron más susceptibles a los efectos de la hidratación en comparación con los discos tipo A.



**Figura III.3.15.** Aspecto de los diferentes discos antes (izquierda) y después (derecha) del ensayo de resistencia a la hidratación.

En la Figura III.3.16 se presentan los resultados de ganancia de masa de los diferentes tipos de discos de ambos sistemas durante el ensayo de resistencia a la hidratación. La elevada magnitud de la desviación estándar de los datos es debida a los cambios significativos que sufren los discos durante el ensayo, los cuales afectan la precisión de las mediciones de masa ya que, debido a la alta degradación de las muestras, existe el riesgo de que se pierda material durante las mediciones.



**Figura III.3.16.** Porcentaje de ganancia de masa debido a la hidratación de los discos sinterizados.

En los discos de D-SJ se observa una diferencia significativa en el aumento de masa al pasar de 2,5 a 5 h de tratamiento, especialmente entre los discos A y las

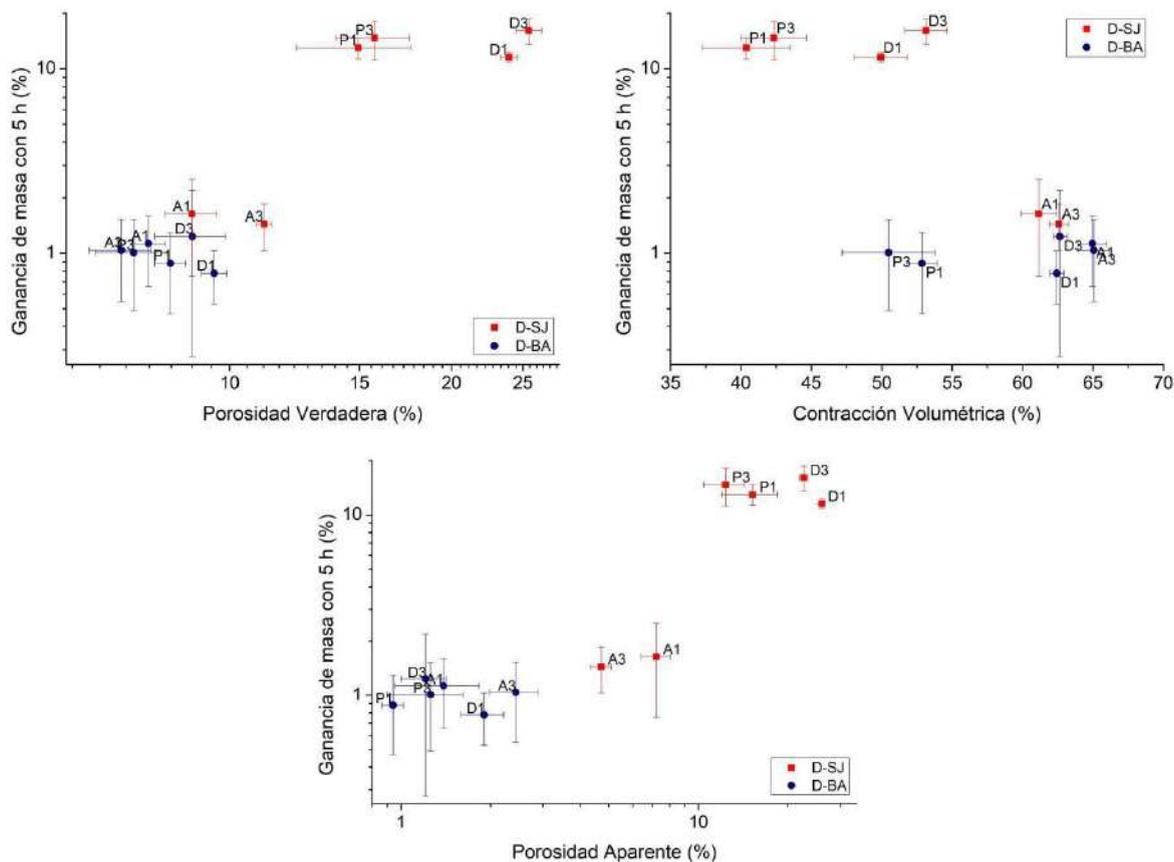
otras dos variantes (D y P), siendo en promedio 0,5, 4,0 y 5,5 % para A, P y D respectivamente; menos evidente fue la dependencia con el tiempo de permanencia ( $t_p$ ) durante la etapa de calcinación. En el caso de los discos de D-BA, las ganancias de masa de los diferentes tipos de discos y tiempos de tratamiento resultaron ser bastante similares entre sí. Al aumentar el tiempo de tratamiento de 2,5 a 5 h en D-BA, la ganancia de masa aumentó en promedio un 0,3 %, lo cual resultó un orden de magnitud menor de lo registrado en los discos de D-SJ, que fue de 3,4 %. Este aumento en D-SJ coincide con el obtenido en el polvo sinterizado, mientras que en D-BA la diferencia fue significativa entre estas dos condiciones ( $\sim 3$  % en el polvo), lo cual sugiere que los procesos de sinterización en D-BA, como el crecimiento de granos y la eliminación de porosidad, contribuyeron en su mayor estabilidad.

Con el objetivo de establecer con mayor claridad los factores que determinan la resistencia a la hidratación de los discos sinterizados, en la Figura III.3.17 se presentan los gráficos de ganancia de masa en función de la porosidad verdadera y la contracción volumétrica, ambos indicadores del grado de sinterización, y de la porosidad aparente. Esta última propiedad puede controlar la resistencia a la hidratación del sólido, ya que está relacionada con el acceso del agua al interior del material, como fue mencionado en el Capítulo II, sección II.3.2.. Las tendencias observadas fueron similares para los dos tiempos de tratamiento (2,5 y 5 horas), por lo que sólo se presentan los gráficos correspondientes a 5 horas.

A partir del análisis de estos gráficos resulta evidente que la ganancia de masa se correlaciona adecuadamente con la porosidad aparente y, en menor medida, con la porosidad total. Esto sugiere que el proceso de hidratación está determinado, tanto por el acceso del agua al interior del material como por la resistencia del propio sólido, definida por el grado de densificación alcanzado, especialmente al comparar los dos tipos de dolomas.

La correlación entre la ganancia de masa y la contracción volumétrica fue menos evidente. Sin embargo, si se considera la diferencia entre la variante P y el resto de los discos (D y A), podría concluirse que, en ambos grupos (discos P, por un lado, y discos D y A, por el otro) la ganancia de masa tiende a ser mayor cuando la contracción volumétrica producida durante el sinterizado es menor. Consistentemente, el primer tipo de discos no sufre eliminación de masa durante

los tratamientos térmicos (de calcinación o sinterización), experimentando una menor contracción volumétrica que las variantes D y A.



**Figura III.3.17.** Ganancia de masa luego de 5 h de hidratación en función de la porosidad verdadera y aparente, y la contracción volumétrica, para los diferentes sistemas, tratamientos y variantes de discos.

En general, no se evidenció un efecto claro y marcado del aumento del tiempo de calcinación sobre la sinterabilidad de las dolomas. A pesar de haber obtenido un polvo más fino, y por lo tanto, más activado, con el tratamiento de 1 h de permanencia a 5° C/min en ambas dolomas, D-BA exhibió una leve mejora con el aumento del tp, mientras que en D-SJ se manifestó el comportamiento opuesto. Al incrementarse el tiempo de permanencia del tratamiento de calcinación de 1 a 3 h, los discos de D-SJ se contrajeron, en promedio, un 5 % más en volumen, pero presentaron una porosidad verdadera 12 % mayor. En cambio, en los discos de D-BA se determinó una contracción volumétrica 1 % menor, en promedio, junto con una disminución de la porosidad verdadera del 9 %. Por otra parte, al comparar con el tratamiento de 1 h, los discos de ambos tipos de doloma obtenidos para un tp de 3 h se hidrataron más, siendo el aumento de ganancia de

masa, de un 14 % para D-SJ y 21 % para D-BA, en promedio, con 5 h de hidratación. Esta disparidad de tendencias manifiesta la diversidad de factores que pueden influir en cada propiedad y comportamiento en estos sistemas tras la descomposición de los carbonatos, como la granulometría del polvo calcinado, el grado de empaquetamiento y el nivel de activación de las partículas, entre otros. De acuerdo a los resultados obtenidos, no se justifica extender el tiempo de calcinación a 950 °C de 1 a 3 horas a escala laboratorio.

Con respecto a la hidratación del polvo antes de la sinterización, en ambas dolomas se observó una mejora en el grado de avance de los procesos de densificación del material, siendo más notable en D-SJ que en D-BA. Los discos A de D-SJ presentaron una contracción promedio 50 % mayor, con una porosidad verdadera un 35 % menor, en comparación con los discos conformados con los óxidos sin hidratar (P). En cambio, los discos de D-BA, se contrajeron un 26 % más, en promedio, alcanzando una porosidad verdadera un 5 % menor.

Además, la variante A de D-SJ presentó la menor porosidad aparente y la mayor porosidad cerrada, lo que indica un mayor avance de la sinterización que para el caso de los doloma sin hidratar, alcanzando la etapa final en la que los poros se aíslan. Los discos A de D-SJ se hidrataron un 89 % menos , en promedio, que los discos P tras 5 horas de exposición a un ambiente saturado de humedad, mientras que en D-BA no se registraron diferencias significativas entre estos dos tipos de discos. A partir del análisis de estos resultados, se evidencia que la hidratación previa al sinterizado, una estrategia relativamente sencilla, y que podría resultar aún más efectiva si se hidrata completamente la doloma, mejora significativamente la densificación.

El prensado de los discos antes de la calcinación (tipo D) afectó negativamente las propiedades finales del material en ambos sistemas. En el sistema D-SJ, estos discos presentaron una contracción promedio 25 % mayor que los discos P, que se prensaron después de la calcinación, pero presentaron una porosidad total un 61 % mayor. En el sistema D-BA, la contracción de los discos D fue un 21 % mayor en los discos P, con una porosidad total un 17 % mayor. Además, los discos D de D-SJ se hidrataron un 1 % menos que los P tras ser expuestos al máximo tiempo de tratamiento en el ambiente húmedo (5 h), mientras que en D-BA no se registraron diferencias significativas entre estas dos variantes. Estos resultados

sugieren que para favorecer el avance de la densificación de la doloma es recomendable compactar el polvo ya calcinado, el cual además puede ser hidratado en esta misma condición para favorecer el avance de la sinterización.

### III.4. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los polvos de doloma sinterizada a 1500 °C (2 horas) de las dos rocas (D-SJ y D-BA), se determinó que:

- su densidad no fue afectada significativamente por el tiempo de permanencia a 950 °C durante la etapa de calcinación, y coincide con las densidades teóricas calculadas a partir de la composición de los dos sistemas;
- además de los productos de la descomposición de los carbonatos, en ambos sistemas se confirmó la presencia de varios silicatos, lo cual sugiere la ocurrencia de los mecanismos de reacción-sinterización y sinterización asistida por fase líquida;
- en el polvo sinterizado de D-BA se encontraron evidencias de la presencia de fases ternarias formadas por la reacción de las impurezas y los productos de la descomposición de los carbonatos, en concordancia con su menor pureza;
- ambos sistemas presentaron una ganancia de masa total y una velocidad de hidratación significativamente menores que las que presentaron los polvos que sólo fueron calcinados, lo que confirma el aumento en la resistencia a la hidratación producto de la sinterización;
- la ganancia de masa en el ensayo de hidratación fue significativamente mayor en los polvos sinterizados de D-SJ que de D-BA, lo que manifiesta una diferencia en la resistencia a la hidratación entre ambas dolomas y, por lo tanto, una diferencia en el grado de sinterización.

Respecto al análisis de los datos obtenidos en la caracterización de los diferentes formatos en los que la doloma se sinterizó a 1500 °C (2 horas), resultó que:

- los indicadores utilizados para evaluar el grado de avance de la sinterización muestran claramente que el proceso avanzó en mayor grado en los materiales de

D-BA que de D-SJ, lo cual se atribuyó principalmente a la diferencia en el contenido de impurezas entre ambas dolomías;

- no se encontró un efecto claro ni marcado del aumento del tiempo de calcinación a 950 °C (1 y 3 horas) sobre la sinterabilidad de las dolomas, por lo que prolongar el tiempo de tratamiento resultaría innecesario;

- en ambas dolomas, el grado de avance de los procesos de densificación del material fue mayor cuando el polvo se hidrató antes de sinterizarlo, siendo más notorio en D-SJ que en D-BA, lo cual confirmó que la hidratación previa es una estrategia efectiva para mejorar la sinterabilidad de la doloma;

- el prensado de los polvos antes de la etapa calcinación (discos tipo D) redujo el grado de sinterización en ambos sistemas en comparación con las otras variantes, debido a la porosidad adicional generada durante la descomposición de los carbonatos;

- el aumento de la ganancia de masa al incrementar el tiempo de hidratación de los discos de D-SJ coincidió con el obtenido en el polvo sinterizado, mientras que en D-BA se observó una diferencia significativa entre estas dos condiciones, lo cual refleja una mayor estabilidad de los discos frente al polvo en D-BA y, por lo tanto, un mayor grado de densificación producto de la sinterización;

- la ganancia de masa durante la hidratación y la porosidad aparente de los diferentes formatos presentaron una buena correlación, lo que sugiere que el proceso de hidratación está determinado tanto por el acceso del agua al interior del material como por el efecto de la resistencia del sólido, la cual depende del grado de densificación alcanzado, especialmente al comparar los dos tipos de dolomas.

## Consideraciones finales

El presente trabajo se desarrolló en el marco de una línea de investigación orientada a la valorización de recursos naturales nacionales. En particular, el estudio se centró en dos yacimientos de dolomía ubicados en las provincias de San Juan y Buenos Aires, designadas como D-SJ y D-BA, respectivamente, y tuvo como finalidad evaluar su potencial para aplicaciones de alto valor agregado mediante su tratamiento térmico. El objetivo general del proyecto fue analizar el comportamiento de las rocas dolomíticas durante los tratamientos de calcinación y sinterización, además de elaborar estrategias que mejoren su sinterabilidad y resistencia a la hidratación. Para esto, se plantearon tres objetivos específicos: (1) estudiar la descomposición de las rocas bajo distintas condiciones experimentales, (2) evaluar la sinterabilidad de las dolomas obtenidas y (3) explorar métodos que mejoren el grado de sinterización y la estabilidad frente a la hidratación.

Los resultados de la etapa de caracterización de las rocas (Capítulo I), mostraron que las dos son dolomías cálcicas, aunque existen diferencias significativas entre ambas en términos de composición, textura y microestructura. Respecto a D-BA, D-SJ es una roca más heterogénea, con cristales de mayor tamaño y una menor proporción de impurezas totales. D-BA, cuyo contenido de dolomita en la roca es algo mayor, resultó en polvos más finos, lo cual manifiesta la necesidad de invertir menos energía en esta etapa del procesamiento de la roca para su posterior aplicación. Por el alto contenido de impurezas de ambas rocas (entre 4,5 y 6,0 % m/m), se descarta su uso como materia prima en la fabricación de refractarios dolomíticos para la industria siderúrgica, una aplicación que elevaría significativamente el valor de estos recursos. Sin embargo, pueden ser consideradas para otras aplicaciones de menor exigencia en cuanto a la pureza de la roca, pero que requieran su tratamiento térmico, tal que igualmente impliquen un valor agregado, y sobre las cuales hay antecedentes bibliográficos.

En la evaluación del comportamiento de las rocas entre 750 y 950 °C (Capítulo II), D-BA mostró una mayor velocidad de descomposición en comparación con D-SJ y una mayor proporción de partículas finas al final de los tratamientos, lo que representa una ventaja en etapas posteriores como el sinterizado. Sin embargo, también se determinó que la doloma D-SJ es más resistente a la hidratación en

comparación con D-BA, lo que podría beneficiar su estabilidad durante el almacenamiento del polvo calcinado. En esta fase del análisis, también se establecieron diferencias en la granulometría de la doloma obtenida en función de las condiciones experimentales usadas en la calcinación (temperatura y tiempo, en el caso de este estudio), a partir de lo cual se estableció la posibilidad de seleccionarlas para optimizar, no sólo el rendimiento del proceso de descomposición, sino también las características del polvo obtenido, sobre todo en caso de requerir de una etapa posterior de sinterizado.

Considerando en conjunto todos los resultados obtenidos en el estudio de la etapa de sinterización de los polvos de doloma obtenidos tras la calcinación (Capítulo III), se concluye que la doloma D-BA sinterizó mejor que D-SJ a 1500 °C, una temperatura en el extremo inferior del rango comúnmente utilizado en el sector académico e industrial para esta etapa (entre 1400 y 2000 °C). Esta diferencia se atribuyó principalmente su mayor nivel de impurezas totales, dado el mecanismo que opera en este sistema, en el que intervienen fases líquidas a la temperatura de sinterizado. Esta característica, que puede interpretarse como una ventaja de D-BA, trae aparejado un rendimiento más pobre en una posible aplicación a alta temperatura. Además, se comprobó que la hidratación de la doloma previa al sinterizado resultó una estrategia simple y eficaz para mejorar la sinterabilidad de las dolomías, especialmente en el caso de D-SJ. Por último, los resultados obtenidos para el sinterizado de discos conformados antes de la calcinación, lo cual podría asimilarse al proceso de pelletización, si bien puede reducir el riesgo de hidratación de la doloma durante el período de estacionamiento entre los tratamientos térmicos, impactó negativamente en el grado de sinterización final. De esta forma, sería más recomendable llevar a cabo la compactación del polvo para favorecer su densificación luego de haber sido calcinado.

Los resultados obtenidos en este trabajo evidencian tanto el potencial como las limitaciones de las dolomías argentinas evaluadas para aplicaciones de mayor valor agregado mediante tratamientos térmicos. Aunque D-BA mostró una mejor densificación, su estabilidad a altas temperaturas estaría más limitada, lo que sugiere avanzar sobre la sinterización a mayores temperaturas en D-SJ, incluyendo la posibilidad de hidratar la doloma en forma completa (es decir, transformándola en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) para mejorar su densificación. Además,

dada la variabilidad composicional observada en D-SJ, sobre todo, amerita extender la investigación a otros sectores del yacimiento para identificar áreas con menor contenido de impureza, lo cual podría mejorar las propiedades refractarias y aumentar sus áreas de aplicación.

## Referencias

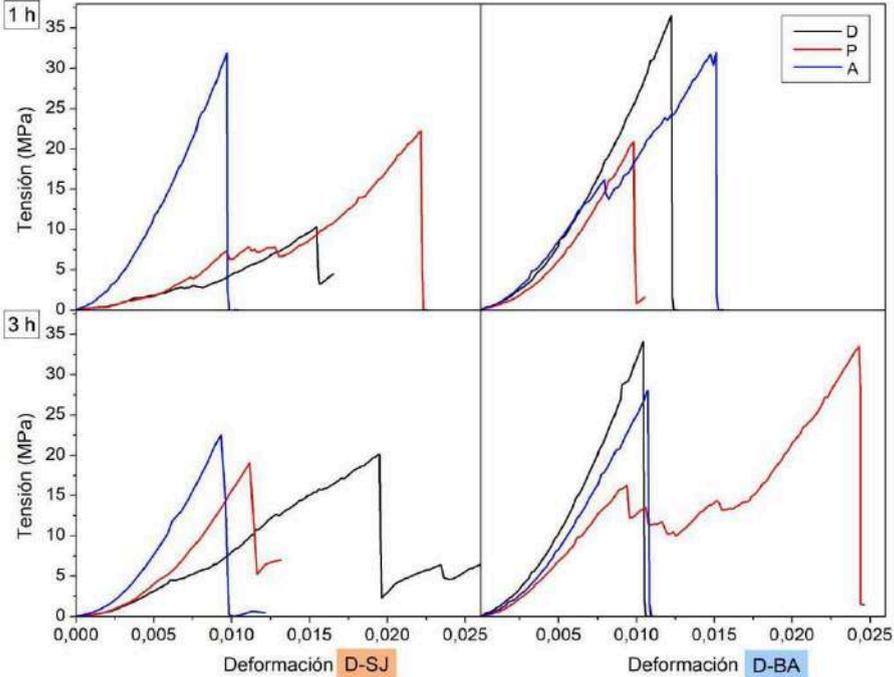
- ★ Al-Awadi, M., Clark, W. J., Moore, W. R., Herron, M., Zhang, T., Zhao, W., Hurley, N., Kho, D., Montaron, B. y Sadooni, F. (2009). La dolomía: Aspectos de un mineral desconcertante. *Oiffield Review*, 21(3):32-47.
- ★ Arkame, Y., Harrati, A., Jannaoui, M., Et-Tayea, Y., Yamari, I., Sdiri, A. y Sadik, C. (2023). Effects of slag addition and sintering temperature on the technological properties of dolomite based porous ceramics. *Open Ceram.*, 13 :100333.
- ★ Asenath-Smith, E., Lokuhewa, I. N., Misture, S. T. y Edwards, D. D. (2010). p-Type thermoelectric properties of the oxygen-deficient perovskite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  in the brownmillerite structure. *J. Solid State Chem.*, 183:1670-1677.
- ★ Avelar, T. C. (2012). Recycling practices of crushed MgO-C bricks and dolomite sinter fines used as a slag conditioning additive in the EAF. *J. Clean. Prod.*, 34:106-114.
- ★ Baldo, J. B. y Bradt, R. C. (1988). Grain Growth of the Lime and Periclase Phases in a Synthetic Doloma. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(9):720-725.
- ★ Barsi, A. D. S., Trezza, M. A. y Irassar, E. F. (2020). Comparison of dolostone and limestone as filler in blended cements. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 79:243-253.
- ★ Bergeron, D. y Rosebud, A. G. (1984). Introduction to phase equilibria in ceramics. The American Ceramic Society Westerville, Ohio.
- ★ Beruto, D. T., Giordani, M. y Searcy, A. W. (2003). Solid products and rate-limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a  $\text{CO}_2$  (g) atmosphere. *Thermochim. Acta.*, 404(2):183-190.
- ★ Booth, F., Garrido, L., Aglietti, E., Silva, A., Pena, P. y Baudín, C. (2016).  $\text{CaZrO}_3$ -MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36(12):2611-2626.
- ★ Cáceres, P. G. y Attiogbe, E. K. (1997). Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents. *Cem. Concr. Res.*, 27(9):1367-1377.
- ★ Chen, S., Chen, G. y Cheng, J. (2000). Effect of Additives on the Hydration Resistance of Materials Synthesized from the Magnesia-Calcia System. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(7):1810-1812.
- ★ Darweesh, H. H. M. (2001). Building materials from siliceous clay and low-grade dolomite rocks. *Ceram. Int.*, 27(1):45-50.

- ★ De Aza, A. H., Rodríguez, M. A., Rodríguez, J. L., De Aza, S. y Pena, P. (2002). Decomposition of Dolomite Monitored by Neutron Thermodiffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(4):881–888.
- ★ Di Salvo Barsi, A. (2021). Revalorización de la roca dolomita proveniente de sierras bayas, Olavarría, Provincia de Buenos Aires: su utilización como material suplementario del cemento. Tesis de doctorado, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
- ★ Ehrnford, L. (1981). A fracture study of the diametral compression test by means of high-speed photography. *Acta Odontol. Scand.*, 39(2):71-77.
- ★ Ghasemi-Kahbrizangi, S., Karamian, E., Ghasemi-Kabrizangi, A., Gheisari, H. y Soheily, D. A. (2017). The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory brick. *Mater. Chem. Phys.*, 186:247-253.
- ★ Ghosh, A. y Tripathi, H. S. (2012). Sintering behavior and hydration resistance of reactive dolomite. *Ceram. Int.*, 38(2):1315-1318.
- ★ Gunasekaran, S. y Anbalagan, G. (2007). Thermal decomposition of natural dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 91(3):901-905.
- ★ Harabi, A. y Achour, S. (1999). A process for sintering of MgO and CaO based ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 18:955–957.
- ★ ICDD (International Centre for Diffraction Data). (2004). Powder Diffraction File Database. Newton Square, E.E.U.U.
- ★ Islam, W. (2020). A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel.*, 267:117095.
- ★ Karklit, A. K. (1997). Sintering of dolomites. *Refract. Ind. Ceram.*, 38:399-402.
- ★ Kashaninia, M. (2011). Improving hydration resistance of magnesia-dolomite refractories by iron oxide addition. *Ceram. Int.*, 37(3):755-760.
- ★ Khalil, N. M. A., El-Hemaly, S. A. S. y Girgis, L. G. (2001). Aluminous cements containing magnesium aluminate spinel from Egyptian dolomite. *Ceram. Int.*, 27(8):865-873.
- ★ Lavat, A. E., Grasselli, M. C., Giuliadori Lovecchio, E. (2015). The firing steps and phases formed in Mg–Zr–Al refractory dolomite-based materials. *Ceram. Int.*, 41(2):2107-2115.
- ★ Lingling, X. y Deng, M. (2005). Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent. *Cem. Concr. Res.*, 35(8):1480-1485.

- ★ Luna, G. C. V. (2019). Estudio del potencial de rocas carbonáticas dolomíticas en el Departamento Jáchal, San Juan: la perspectiva de desarrollo a través del corredor bioceánico. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de San Juan.
- ★ McCauley, R. A. y Johnson, W. C. (1991). Decrepitation and thermal decomposition of dolomite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(12):3169-3173.
- ★ McIntosh, A. R., Bainbridge, G. P. y Stone, F. (1990). The thermal decomposition of dolomite. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 89(1):10-15
- ★ McVittie, D. F. (1961). Advances in dolomite technology. *Refract. J.*, January:1-5.
- ★ Nakamura, H., Sato, S. y Hara, Y. (1994). The oxidation of pyrite. *J. Hazard. Mater.*, 37(2):253-263.
- ★ Niesyt, M. y Psiuk, B. (2016). Fused dolomite-magnesia co-clinker for fired dolomite refractories. *Ceram. Int.*, 43:51-59.
- ★ Olszak-Humienik, M. y Jablonski, M. (2015). Thermal behavior of natural dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121(3):1179-1186.
- ★ Othman, A. G. M. (2003). Effect of talc and bauxite on sintering, microstructure, and refractory properties of Egyptian dolomitic magnesite. *Br. Ceram. Trans.*, 102(6), 265–271.
- ★ Otsuka, R. (1986). Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochim. Acta.*, 100(1):47-64.
- ★ Qinfang, Z., Zongguang, L. y Qiuyu, S. (2010). Thermal Decomposition of Dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102(1):307-313.
- ★ Rat'ko, A. I., Ivanets, A. I., Kulak, A. I., Morozov, E. A. y Sakhar, I. O. (2011). Thermal Decomposition of Natural Dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 103(1):99-105.
- ★ Resio, L. C., Fuchs, V., Irassar, E. F., Gutiérrez-Campos, D. y Tomba Martinez, A. G. (2023). Characterization of Argentine dolostones with potential application in the manufacture of refractory materials. *Open Ceram.*, 15:100374.
- ★ Richerson, D. W. y Lee, W. E. (2018). *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design*. Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, London.
- ★ Rodríguez-Navarro, C., Kudłacz, K., Czernuszka, J. T. y Ruiz-Agudo, E. (2012). The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insights from 2D-XRD and TEM analyses. *Am. Mineral.*, 97(6):1032-1044
- ★ Sadik, C., Mouddeh, O., El Bouari, A. y El Amrani, I. (2016). Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *J. Asian Ceram. Soc.*, 4(3):219-227.

- ★ Samtani, M., Skrzypczak-Janktun, E., Dollimore, D. y Alexander, K. S. (2000). Thermal analysis of ground dolomite, confirmation of results using an X-ray powder diffraction methodology. *Thermochim. Acta.*, 346(1-2):75-80.
- ★ Samtani, M., Dollimore, D. y Alexander, K. S. (2001). Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. *Thermochim. Acta.*, 367(1-2):81-95.
- ★ Satterthwaite, K. y Saxby, A. (2018). China magnesite supply tightness has turned the magnesium compounds industry around. *Refractories WorldForum*, 10:28-30.
- ★ Schacht, C. A. (2004). *Refractories Handbook*. Marcel Dekker Inc., New York.
- ★ Schulze-Bergkamen, H., Eric, I. y Ebner, C. (2021). High Quality Dolomite Refractories—Essential for Stainless Steel Production. *China's Refract.*, 30:22.
- ★ Serry, M. A., El-Kholi, M. B., Elmagharaby, M. S. y Telle, R. (2002). Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractory industry. *Ceram. Int.*, 28(5):575-583.
- ★ Warren, J. (2000). Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Sci. Rev.*, 52(1):1-81.
- ★ Willson-Levy, R., Peled, A., Klein-BenDavid, O. y Bar-Nes, G. (2023). Development of one-part geopolymers based on industrial carbonate waste. *Constr. Build. Mater.*, 365:130009.
- ★ Yeprem, H. A. (2006). Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of dolomite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27:1651-1655.
- ★ Zappettini, E. O., Segal, S. J., Godeas, M. C., De Brodtkorb, M. K. y Schalamuk, I. A. (1999). Recursos Minerales de la República Argentina. Subsecretaría de Minería de la Nación. Servicio Geológico Minero Argentino. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Anales; XXXV, Buenos Aires.

# Anexo



**Figura A.1.** Curvas tensión-deformación típicas para cada tipo de disco y sistema.