

## **DISPERSIÓN DE ZIRCÓN Y REOLOGÍA DE SUS SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS**

## **DISPERSION OF ZIRCON AND RHEOLOGY OF ITS CONCENTRATED AQUEOUS SUSPENSIONS**

L.B. Garrido<sup>1</sup>, M.L. Delgado<sup>2</sup>, R.O. Etcheverry<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET-CCT La Plata-CIC). Cno. Centenario y 506. C.C.49 (1897) Gonnet. Buenos Aires. ARGENTINA.

<sup>2</sup>INREMI, FCN y Museo, UNLP - CICBA, calle 64 n° 3 (1900) La Plata. ARGENTINA.

### **RESUMEN**

El zircón es un mineral de uso frecuente en la industria cerámica como materia prima para producir refractarios y como opacificante en esmaltes. En esta contribución se estudió la dispersión y reología de suspensiones acuosas de dos minerales de zircón, denominados ZU y ZM y de sus mezclas binarias con caolinita (50% en peso). Se determinó la composición mineralógica por DRX y las características físicas por microscopía óptica y análisis de la distribución de tamaños de partícula. Además se estudió la influencia del pH y de la adición de un polielectrolito aniónico (PS, dispersante) y de carboximetilcelulosa de sodio (CMC, ligante) sobre las propiedades reológicas. El PS resultó efectivo para reducir la viscosidad de las suspensiones, el contenido óptimo de dispersante fue 0.08 y 0.34% p/p para ZU y ZM, respectivamente. La adición de CMC no alteró significativamente la viscosidad relativa de las suspensiones de ZU. Contrariamente, la viscosidad relativa de la suspensión de ZM aumentó linealmente con el contenido de CMC, debido a la floculación de las partículas; el efecto sobre las suspensiones previamente estabilizadas fue menor.

**Palabras Clave:** zircón, caolinita, reología, esmaltes cerámicos.

### **ABSTRACT**

Zircon mineral is often used in the ceramic industry as raw material for various refractories as well as opacifier in glazes. In this work, the dispersion and rheology of aqueous suspensions of two zircon minerals, called ZU and ZM and their binary mixtures with kaolinite (50 wt%) were studied. Mineralogical composition was determined by XRD and physical characteristics by optical microscopy and analysis of the particle size distribution. The influence of pH, anionic polyelectrolyte (PS, dispersant) as well as sodium carboxymethylcellulose (CMC, binder) additions on the rheological properties was examined. The PS was effective in reducing the viscosity of the suspensions, the minimum viscosity was reached for dispersant contents of 0.08 and 0.34 wt% for ZU and ZM, respectively. The addition of CMC did not significantly alter the relative viscosity of the ZU suspensions. For ZM, the relative viscosity increased linearly with CMC content due to flocculation of the particles. The effect was less marked on previously stabilized suspensions.

**Keywords:** zircon, kaolinite, rheology, ceramic glazes.

## INTRODUCCIÓN

El zircón ( $ZrSiO_4$ ) es el mineral más frecuente que contiene zirconio. Es un accesorio común de rocas graníticas y pegmatitas y también por ser una especie resistente a la desintegración mecánica y química constituye un mineral detrítico en el ciclo exógeno, presentándose en arenas de ríos y dunas de playas, junto a otros minerales pesados como: ilmenita, rutilo, monacita, magnetita, granate y cianita. Estos minerales pesados se concentran fundamentalmente en las fracciones de tamaño contenidas entre 250 – 75  $\mu m$ .

Las reservas mundiales de Zr se estiman en 124 M/ton, las mismas se concentran principalmente en Australia (56 M/ton) y en Mozambique, India y Sudáfrica. Se emplea fundamentalmente en aplicaciones industriales cerámicas (54 %) y refractarias (14 %), el resto (32%) es consumido en pantallas de TV, industria química, etc. [1].

Los esmaltes cerámicos con zircón presentan gran interés industrial. Se utiliza como opacificante debido a que posee alto índice de refracción y se prefiere por el bajo costo relativo frente al de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , entre otros [2].

La preparación de las suspensiones de esmaltes con propiedades satisfactorias, es una etapa fundamental en la fabricación de revestimientos cerámicos. Para mejorar las propiedades reológicas de los materiales se adicionan diferentes agentes de procesamiento: dispersante, ligante (carboximetilcelulosa CMC) y espesante (arcillas). Las interacciones entre los diversos aditivos pueden cambiar las propiedades reológicas de las suspensiones.

El poliacrilato de sodio PS es un polielectrolito aniónico que se utiliza como dispersante. En medio alcalino, los grupos funcionales COOH del dispersante están completamente disociados y el polielectrolito adquiere carga negativa. La estabilización de óxidos cerámicos en suspensiones acuosas se logra por adsorción del polielectrolito, es decir por la contribución de la repulsión electrostática y estérica de la capa adsorbida (mecanismo combinado electrostérico).

Asimismo, en la formulación de esmaltes se incorpora CMC y su efecto en las propiedades debe ser estudiado. En este estudio se realizó la caracterización de dos minerales de zircón y se determinaron las propiedades reológicas de sus suspensiones acuosas concentradas. Se determinó la estabilidad coloidal en función del pH. Se examinó el efecto de la incorporación de caolinita, y de aditivos de procesamiento en la reología. Las propiedades medidas se discuten en relación con las características mineralógicas y físico-químicas observadas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Se estudiaron dos muestras comerciales de zircón disponibles en el país. Los materiales se denominaron ZM y ZU, respectivamente.

Se prepararon suspensiones acuosas de zircón y de la mezcla zircón-caolinita con una proporción del 50 % en peso de cada componente, siendo el contenido de sólidos de 40 y 35 % vol, respectivamente. El sólido se dispersó en una solución acuosa con una concentración de dispersante (poliacrilato de sodio: *Dolapix*, *Zschimmers and Schwartz*) variable entre 0.08 y 1% en peso a pH 8. La desaglomeración de la suspensión se realizó con ultrasonido.

Posteriormente se adicionó 0.05-0.5 % de carboximetilcelulosa de sodio (CMC: *Latinoquímica Amtex SA*, Argentina), tanto a la suspensión de zircón a pH 8 como a la estabilizada con PS. En este caso, el contenido de dispersante correspondió al requerido para alcanzar la viscosidad mínima. Finalmente se dispersó con ultrasonido.

### Métodos de caracterización

Las fases cristalinas presentes se analizaron por DRX a través de un difractómetro Philips modelo 3020 y radiación  $K\alpha$ -Cu y filtro de Ni a 40 KV-20mA.

La distribución de tamaños de partícula se midió a través del Sedigraph (Micromeritics). Se corroboraron tamaños y formas de partículas por microscopía óptica de luz polarizada. La estabilidad coloidal de las muestras se estimó a partir de valores de diámetro medio de partícula  $d_{50}$  en función del pH sobre suspensiones acuosas (1% vol.).

Las propiedades reológicas se midieron con un viscosímetro rotacional Haake vt 550 de cilindros coaxiales a 25° C. La curva del esfuerzo de corte vs. velocidad de deformación se realizó variando linealmente la velocidad de deformación hasta un valor máximo de  $550 \text{ s}^{-1}$  a partir de la cual se empezó a descender punto a punto en condiciones estacionarias.

## RESULTADOS

### Caracterización mineralógica y físico-química del zircón

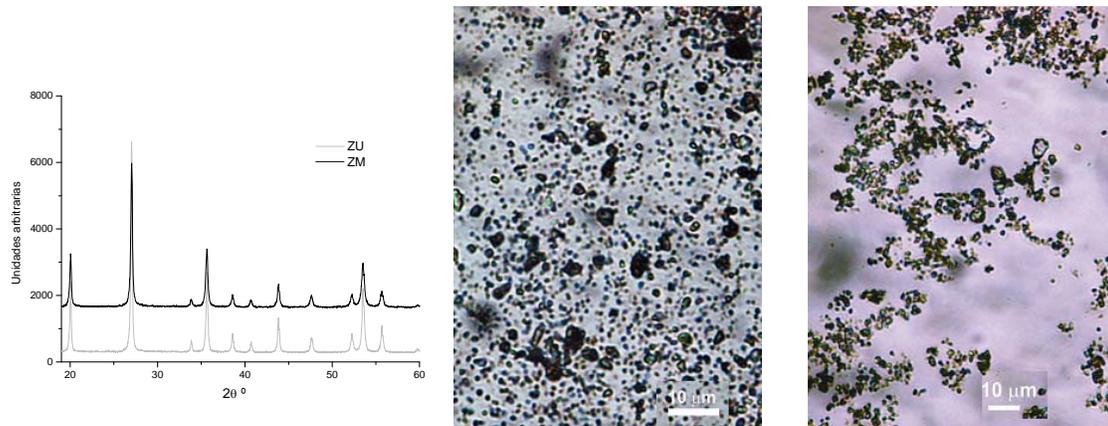


Figura 1. DRX y Microfotografías de las muestras estudiadas.

El análisis por DRX (Fig.1) confirmó que la única fase cristalina presente en ambas muestras es zircón, no se detectaron otras fases minerales, probablemente debido a que su concentración es menor al límite de detección por esta técnica. Las partículas presentan, generalmente formas subredondeadas y con baja proporción de otras de mayor tamaño y más angulosas.

El mineral ZM presentó el 90% del peso de partículas con diámetros entre 1.5 y  $0.3 \mu\text{m}$ , las partículas con tamaño  $<0.3 \mu\text{m}$  conformaron el 35 % del peso. En tanto, el 90% del peso de la muestra ZU corresponde a partículas con tamaños menores que  $2.5 \mu\text{m}$  y la fracción  $<0.3 \mu\text{m}$  comprende sólo el 18% del peso. El diámetro medio  $d_{50}$  fue  $0.55$  y  $1.2 \mu\text{m}$  para ZM y ZU, respectivamente. La granulometría de ZM es comparativamente mas fina con una distribución de tamaños más acotada. De modo que los minerales poseen similar composición mineralógica estructural y diferente distribución de tamaños de partícula.

### Estabilidad coloidal en función del pH

La variación de la estabilidad coloidal con el pH se estimó a partir del diámetro medio de partícula  $d_{50}$  para los minerales estudiados (Fig. 2). Para ZM, el  $d_{50}$  presentó un máximo de 8  $\mu\text{m}$  a pH 4 – 4,5. Este  $d_{50}$  resultó mayor que el tamaño promedio del material de partida e indicó la formación de aglomerados debido a la coagulación de las partículas.

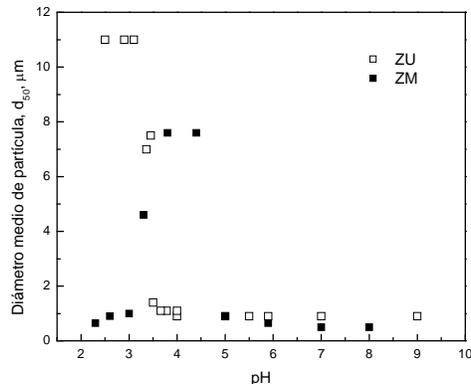


Figura 2. Diámetro medio de partícula  $d_{50}$  vs. pH de la suspensión para ZU y ZM.

Así el punto isoelectrónico de este mineral (pH *iep*) resultaría próximo a pH 4-5, y la superficie adquiere carga neta positiva a pH < 4 y negativa para pH > 5. Este resultado concuerda con el pH *iep* entre 4.7 - 5.7 encontrado previamente para varias muestras de calidad comercial [3].

La reducción del  $d_{50}$  hasta 0.65  $\mu\text{m}$  para pH < 3 y pH > 5 indicó la dispersión de las partículas. La dispersión se explica por un aumento en la magnitud de carga superficial en esos rangos de pH y consecuentemente de la repulsión electrostática entre las partículas.

Para ZU (Fig. 2) se encontró el  $d_{50}$  cercano a 1  $\mu\text{m}$  a pH entre 9 y 3.5, indicando la dispersión del mineral. En este caso, el  $d_{50}$  presentó un máximo de 11  $\mu\text{m}$  para pH < 3.5 originado por la formación de aglomerados en la suspensión (coagulación). El  $d_{50}$  permaneció elevado a pH < 2 evidenciando la coagulación de las partículas de ZU en medio ácido.

La dispersión del ZM ocurrió a medida que el pH de la solución se aleja de pH *iep* ~5. En cambio la coagulación del ZU no se revirtió en medio ácido. Este resultado, demostró claramente la diferencia de la química superficial entre las 2 muestras.

### Caracterización reológica de la suspensión de zircón y de la mezcla con caolinita. Efecto de la adición de poliacrilato de sodio.

La Figura 3 a y b muestra el efecto de la adición de poliacrilato de sodio (PS) en las curvas de flujo de las suspensiones (40 vol %) a pH 8 para ZM y ZU, respectivamente. En ambos casos, se observa la reducción del esfuerzo de corte y consecuentemente de la viscosidad aparente con el aumento del contenido de dispersante hasta alcanzar un mínimo a 0.08% para ZU y a 0.34 % para ZM. La menor viscosidad indicó la adsorción específica de los aniones poliacrilato y su contribución al aumento de la repulsión entre partículas. La Figura 4 muestra que este aumento de viscosidad para adiciones de dispersante mayores que la concentración óptima, fue comparativamente menor para ZM.

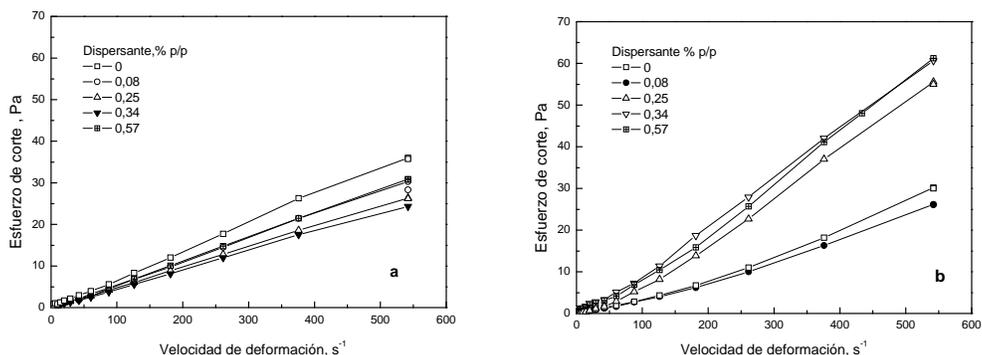


Figura 3. Curvas de flujo para diferentes contenidos de dispersante. **a:** ZM; **b:** ZU.

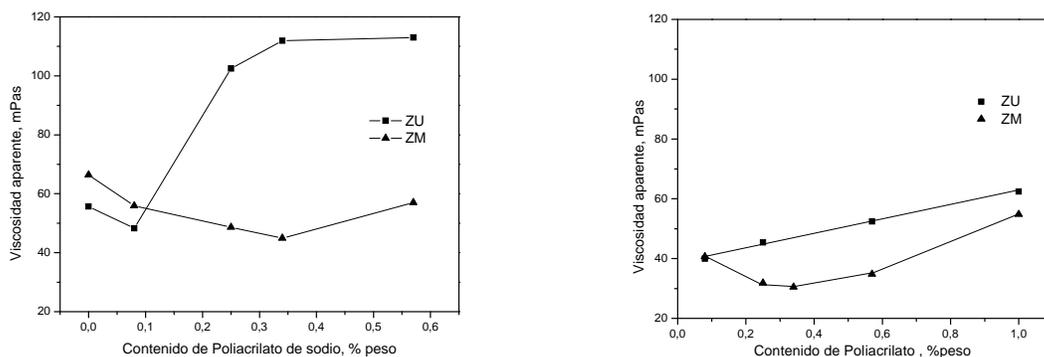


Figura 4. Viscosidad vs. contenido de dispersante (% en peso), **a:** zircón; **b:** mezcla zircón-caolinita

La adsorción del anión poliacrilato en zircón en medio alcalino es de baja afinidad. De modo que la adición excesiva de PS, conduce a una mayor concentración de PS en solución (no adsorbida) y así a un aumento de la fuerza iónica. La elevada fuerza iónica causa la compresión de la DCE y la reducción de la repulsión entre partículas. Para una adición de PS constante, el menor aumento relativo de la viscosidad de ZM indicó la mayor repulsión. Este resultado sugiere que la concentración de PS en la solución fue menor (i.e. mayor adsorción). En la Figura 4b se presenta la variación de la viscosidad con el contenido de poliacrilato para la suspensión de la mezcla de zircón y caolinita. Se observa que el aumento de viscosidad fue menor para altas adiciones de PS, indicando comparativamente una mayor adsorción. La caolinita presenta a pH 8 una carga neta negativa, aunque se espera que la adsorción específica de aniones poliacrilato en los sitios Al-OH (localizados en el borde de la partícula) aumenten la repulsión entre partículas.

#### Efecto de CMC en la reología de la suspensión de zircón.

La Figura 5 muestra variación de la viscosidad relativa (calculada como la relación entre viscosidad aparente y la de la solución) con la adición de CMC; para ZU la viscosidad relativa varió aproximadamente entre 30-40. Esto indica que la viscosidad de la suspensión aumentó debido al aumento la viscosidad del fluido por la presencia de CMC en solución (no

adsorbida) pero sin afectar la dispersión del zircón. Para las mismas concentraciones, la viscosidad relativa de suspensiones de ZM sin dispersante aumentó significativamente.

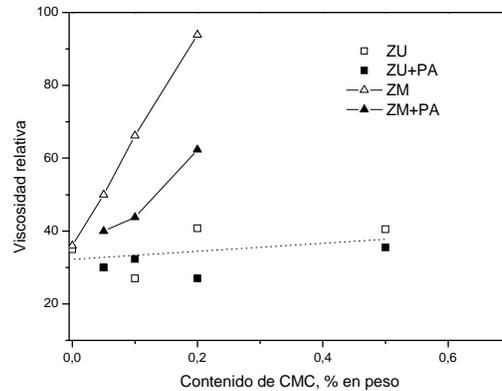


Figura 5. Efecto de CMC en la viscosidad relativa (símbolos cerrados y abiertos corresponden a suspensiones estabilizadas y sin adición de PS, respectivamente).

La tendencia se mantuvo para la suspensión ZM estabilizada con PS, aunque comparativamente el aumento de la viscosidad resultó menor. No obstante la presencia de CMC en solución promueve la floculación del zircón

## CONCLUSIONES

La adición de poliacrilato de sodio PS mejoró la dispersión y el comportamiento reológico de la suspensión de zircón dependiendo de las características superficiales y de la granulometría del mineral. Las suspensiones bien dispersas se prepararon a pH 8 con 0,08 y 0,34% de PS, siendo el contenido óptimo mayor para el zircón ZM que contiene un alto porcentaje de partículas menores que 0,3  $\mu\text{m}$ . El aumento relativo de la viscosidad por la adición excesiva de poliacrilato fue menos pronunciado para el zircón ZM debido probablemente a la mayor adsorción (generalmente asociada a alto porcentaje de finos). La presencia de CMC (molécula negativamente cargada) no afectó la dispersión de ZU. Contrariamente, la viscosidad aumentó para ZM indicando que la CMC ejerce un efecto perjudicial en la estabilidad de la suspensión.

## REFERENCIAS

1. V.G.K. Murty, R. Upadhyay, S. Asokan. Recovery of zircon from Sattankulam deposit in India, problems and prospects. The 6<sup>th</sup> International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics', The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Hluluwe, S. Africa, 69-74, 2007.
2. R.J. Castilone, D. Sriram, W.M. Carty, R.L. Snyder. Crystallization of Zircon in Stoneware Glazes. Journal of the American Ceramic Society, 82, 2819–2824, 1999.
3. M. Mao, D. Fornasiero, J. Ralston, R. St. C. Smart, S. Sobieraj. Electrochemistry of the zircon—water interface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 85, 37-49, 1994.