

# Mayenita: Aluminato Cálcico Sintetizado a partir de un Residuo Peligroso de Aluminio

/ LAURA GONZALO-DELGADO (1,2,\*), AURORA LÓPEZ-DELGADO (1), FÉLIX A. LÓPEZ (1), SOL LÓPEZ-ANDRÉS (2)

(1) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM, CSIC). Avda. Gregorio del Amo 8. 28040, Madrid (España)

(2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC Geológicas. UCM. C/ Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

La Mayenita es un aluminato cálcico ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{A}_7$ ) muy utilizado en la industria del cemento, como ligante en monolitos refractarios de alto rendimiento, cerámicas ópticas y estructurales, cementos dentales y recientemente se investiga su potencial uso en dispositivos electrónicos en general (Zahedi, 2008; Chen, 2006). La mayenita natural se encuentra en depósitos volcánicos, concretamente las coladas de lava sur y oeste del volcán Bellerberg (Alemania). Se encuentra asociada a otros minerales típicos de este tipo de depósitos como olivinos cálcicos  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_4$ , enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ), hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ettringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4[\text{SO}_4]_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ ) (Chang, 2002). El método de síntesis de Mayenita utilizado tradicionalmente consiste en el tratamiento a alta temperatura de mezcla de sales inorgánicas de aluminio de alta pureza. Los métodos químicos por vía húmeda (Sol-Gel, Pechini,...) están adquiriendo últimamente una gran relevancia debido a que permiten obtener Mayenita de elevada pureza, a baja temperatura. (Raab & Pöllmann, 2008; López-Delgado, 2010).

El residuo de aluminio (RAL) es un polvo fino que procede de la industria terciaria del aluminio, en concreto, de las operaciones de molienda y clasificación granulométrica de escorias (López-Delgado, 2007). Está compuesto principalmente por  $\text{Al}_{\text{metal}}$ , corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), nitruro de aluminio (AlN), sulfuro de aluminio ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{Si}_{\text{metal}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{metal}}$ , otros metales, óxidos, cloruros y diferentes tipos de sales inorgánicas. La Unión Europea (EU) (Directiva 91/689/CEE) y la Agencia Americana de Medio Ambiente (EPA) (Resolución 40 CFR (Part. 261.3), 1980) clasifican al RAL como residuo peligroso, especialmente por su elevada reactividad química en presencia de

humedad ambiental, que provoca emisiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  según reacciones exotérmicas (López, 2001).

La reciente Directiva Europea sobre residuos 2008/98/EC, tiene como objetivo reducir el uso de los recursos naturales a favor del uso de recursos secundarios procedentes del reciclado. De esta forma, las investigaciones en este sector deberían estar dirigidas hacia el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan transformar residuos en materiales de valor añadido, con aplicaciones industriales (Gonzalo-Delgado, 2008).

El objetivo del presente trabajo es la revalorización de un residuo peligroso mediante la recuperación de su contenido en Al como Mayenita. El método de síntesis utilizado ha sido un procedimiento hidrotermal a baja temperatura con posterior tratamiento térmico.

## EXPERIMENTAL

### Método de Síntesis.

La síntesis de la Mayenita se ha llevado a cabo en 3 etapas:

- Etapa 1. Síntesis hidrotermal a baja temperatura de un gel Al-Ca
- Etapa 2. Preparación del precursor de la Mayenita
- Etapa 3. Calcinación del precursor.

En la primera etapa, se realiza una digestión ácida del RAL con una disolución de HCl al 10% para solubilizar el aluminio, mediante calentamiento con agitación constante durante 2 h 30 min. De esta forma se obtiene una solución ácida de  $\text{Al}^{3+}$  que se alcaliniza, posteriormente, hasta pH 10 mediante adición NaOH 1M. Durante la alcalinización se produce la precipitación de un gel al que se le añade la cantidad de CaO correspondiente para la formulación de

la Mayenita. El gel, después de un envejecimiento durante 24 h se lava, hasta eliminación total de cloruros, y se seca durante 4 días a 60 °C.

En la segunda etapa, el gel, después de molido, se somete a tratamiento térmico a 150 °C durante 24 h, y el producto obtenido se muele a un tamaño inferior a 53  $\mu\text{m}$ . Este producto es el precursor de la Mayenita.

La tercera etapa consiste en la calcinación del precursor a diferentes temperaturas (300, 500, 700 y 900 °C) durante 2 horas para obtener mayenita.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### Caracterización del RAL

La composición mineralógica del RAL es: 31.2%  $\text{Al}_{\text{metal}}$ , 20.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindón), 15.0%  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (espinela), 8.4% AlN, 8.0%  $\text{SiO}_2$  (cuarzo), 8.2%  $\text{CaCO}_3$  (calcita), 1.8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematites), 1.5%  $\text{TiO}_2$ , 1.5% cloruros (Na/K), 0.7%  $\text{Al}_2\text{S}_3$  y otros componentes menores (óxidos metálicos) (Gonzalo-Delgado, 2008).

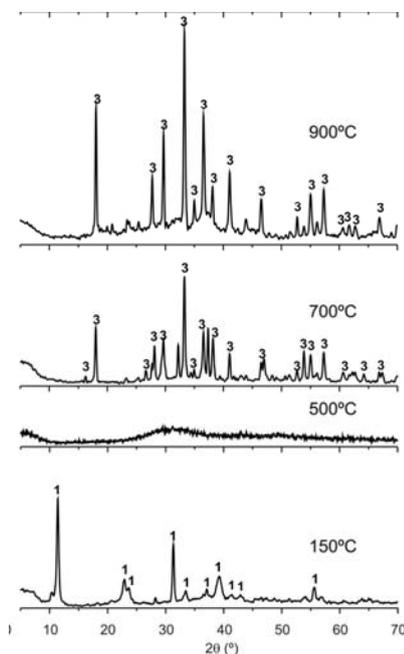
### Caracterización de los Productos Obtenidos.

La figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos X (DRX) del precursor de Mayenita y de los diferentes productos obtenidos en su calcinación durante 2 h a 300, 500, 700 y 900 °C. El difractograma del precursor de Mayenita corresponde a un óxido mixto de Ca y Al hidratado, con cloruro. A 300 °C la estructura de este compuesto se colapsa y se obtiene un producto completamente amorfo, que empieza a tener indicios de cristalización a 500 °C. A 700 °C se observan bien definidos los máximos de difracción de Mayenita. A 900 °C la formación y el crecimiento cristalino de Mayenita se completa, obteniéndose un producto nanocristalino. Esta baja cristalinidad,

**palabras clave:** Aluminatos Cálcicos, Mayenita, Síntesis, Caracterización.

**key words:** Calcium Aluminates, Mayenite, Synthesis, Characterization

es una característica típica de los materiales obtenidos por los métodos de precipitación de geles (Li, 2006).



**fig 1.** Difractogramas del precursor de mayenita (150°C) y productos obtenidos por calcinación a diferentes temperaturas 1:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS 35-0105; 2:  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -JCPDS 12-0008; 3:  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ -JCPDS 48-1882.

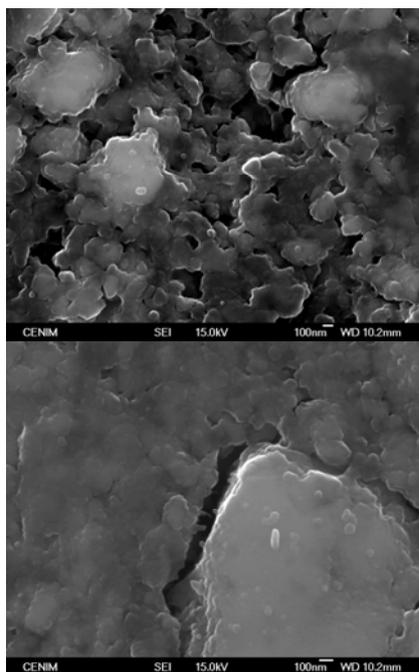
Sobre la Mayenita obtenida a 900 °C se ha realizado un estudio cristalográfico simple. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ctes. Cristalográficas	$a = 12.006 \text{ \AA}$
Tamaño de cristalito	31.8 nm
Celda ( $h+k+l=2n$ )	Tipo I
Planos de deslizamiento	//(001): a
	//(110): d
Ejes helicoidales	//a $\rightarrow 2_1, 4_2, 4_1, 4_3$
	//[110] $\rightarrow 2_1$
Grupo Puntual	-43m
Grupo Espacial	I-43d
JCPDS n°48-1882	

**Tabla 1.** Estudio cristalográfico de la Mayenita obtenida a 900°C.

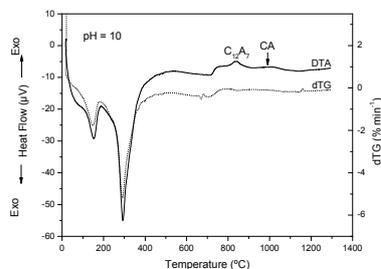
La figura 2 muestra dos micrografías de la Mayenita obtenida a 900 °C. Se observa una gran homogeneidad de la muestra, hábito botroidal-laminar y una morfología características de materiales nanocristalinos, con cuellos de botella y morfologías esféricas generadas por agregación de nanopartículas.

En las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) y derivada del termogravimétrico (DTG) mostradas en la figura 3 se pueden identificar 3 zonas: 25–200°C, 200–400°C y de 400–1300°C.



**fig 2.** Micrografías SEM de la Mayenita obtenida a 900°C.

En la zona 1 se observa un efecto endotérmico a 152 °C, que corresponde a la deshidratación del precursor. Esta pérdida de masa se atribuye al agua absorbida por el precursor, durante su almacenamiento debido a su elevada reactividad (Gaki, 2007).



**fig 3.** Curvas de DTA y DTG obtenidas para el precursor de Mayenita

En la zona 2 se observa otro pico endotérmico más agudo, a 293 °C, atribuido a la deshidroxilación y rotura de enlaces (Chen, 2006), que produciría un desmoronamiento en la estructura y, en consecuencia un material amorfo, en concordancia con los resultados de DRX. En la tercera zona desde 700 a 900 °C, se registra un pico exotérmico muy ancho y estructurado, centrado 844 °C, que indicaría la cristalización de la Mayenita.

## CONCLUSIONES.

Un material de valor añadido como la Mayenita,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , se ha obtenido a baja temperatura (700–900°C), a partir de

un residuo peligroso de aluminio, mediante síntesis hidrotérmica y posterior tratamiento térmico. La Mayenita nanocristalina sintetizada presenta un alto grado de pureza.

## AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al MEC la financiación del proyecto CTM2005-01964 y a la empresa Recuperaciones y Reciclajes Román S.L. el suministro del RAL. Laura Gonzalo-Delgado agradece al CSIC (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas) la beca I3P-predoctoral que actualmente disfruta.

## REFERENCIAS.

- Chang, L.L.Y. (2002): *Industrial Mineralogy: materials, processes and uses*. Prentice Hall, New Jersey, USA, pp 472.
- Chen, F., Hong, Y., Sun, J., Bu, J. (2006): Preparation and characterization of calcium aluminate by chemical synthesis. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **13**, 82-86.
- Gaki, A., Chrysafi, R., Kakali, G. (2007): Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1781-1784.
- Gonzalo-Delgado, L. (2008): *Master Project*. Universidad Complutense de Madrid, Spain (<http://hdl.handle.net/10261/6195>).
- Li, Y., Liu, J., Jia, Z. (2006): Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process. *Materials Letters*, **60**, 3586-3590.
- López-Delgado, A., López, F.A., Gonzalo-Delgado, L., López-Andrés, S., Alguacil, F.J. (2010): Study by DTA/TG of the formation of calcium aluminate obtained from an aluminium hazardous waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **99**, 999-1004.
- López F.A., Peña M.C., López-Delgado A. (2001): Hydrolysis and Heat Treatment of Aluminium Dust. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **51**, 903-912.
- López-Delgado A., Tayibi H., López F.A. (2007): Treatments of aluminium dust: a hazardous residue from secondary aluminium industry. In: Mason LG (ed) *Hazardous Materials Research*. Nova Science Publishers, New York, USA, pp. 1-52.
- Raab, B. & Pöllmann, H. (2008): Investigations of calcium aluminate compounds by different synthesis methods. Brisbane, QLD: Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series, 245-253.
- Zahedi, M., Ray, A. K., Barratt D. S. (2008): Preparation and crystallization of sol-gel  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  thin films. *Journal of Physics, D: Applied Physics*, **4**, 1-5.