



**TRANSFORMACIÓN DE SILICATO DE CIRCONIO MEDIANTE UN MÉTODO TERMO-  
QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DE ZrO<sub>2</sub>**

Santiago Marín Zuluaga

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesor:

Fabio Vargas Galvis, Doctor (PhD) en Ciencias  
Docente Universidad de Antioquia

Coasesor:

Jhoman Alberto Arias Gómez, Magíster (MSc) en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

**Referencia**

[1] S. Marín Zuluaga, “Transformación de silicato de circonio mediante un método termo-químico para la obtención de  $ZrO_2$ ”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.  
Estilo IEEE (2020)



Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME).

Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz.

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Julio César Saldarriaga.

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

A mi padre, José Uriel Marín, porque, aunque ya no te encuentras físicamente conmigo, sé que estarías muy orgulloso de ver el final de esta etapa universitaria. Tu amor, apoyo y sabiduría siguen iluminando mi camino para lograr cada triunfo.

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quisiera agradecer a mi familia, en especial a mi mamá Elizabeth Zuluaga, porque su apoyo y amor incondicional hicieron más llevadero este proceso.

A mi novia Sara Gaitán, quien ha estado a mi lado en cada etapa de la carrera, aquella que ha sido mi compañera de estudios, confidente y polo a tierra en los momentos de mayor presión. Gracias por escucharme en todo momento.

A los profesores Fabio Vargas y Jhoman Arias por transmitirme todo su conocimiento, sin su experiencia y asesoría esto no hubiera sido posible.

A los grupos GIMACYR y GIPIMME que me acogieron de la manera más cálida posible.

A todas y cada una de las personas que conocí durante estos años, los voy a recordar con mucho cariño.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	9
ABSTRACT .....	10
1. INTRODUCCIÓN .....	11
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	13
3. JUSTIFICACIÓN .....	14
4. OBJETIVOS .....	15
4.1. <i>Objetivo general</i> .....	15
4.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	15
5. HIPÓTESIS.....	16
6. MARCO TEÓRICO.....	17
6.1. <i>Generalidades de la arena de circón (<math>ZrSiO_4</math>) y la circona (<math>ZrO_2</math>)</i> .....	17
6.2. <i>Fases cristalinas de la circona</i> .....	17
6.3. <i>Métodos térmicos de obtención de <math>ZrO_2</math> a partir de <math>ZrSiO_4</math></i> .....	18
6.3.1. <i>Métodos térmicos con lixiviación posterior.</i> .....	18
6.3.1.1. <i>Descomposición térmica del <math>ZrSiO_4</math></i> .....	18
6.3.1.2. <i>Fusión con caliza</i> .....	20
6.3.1.3. <i>Fusión cáustica o alcalina</i> .....	21
6.4. <i>Proceso de atomización en llama</i> .....	24
6.5. <i>Proceso de aglomeración</i> .....	26
6.5.1. <i>Granuladores rotatorios</i> .....	27
6.5.1.1. <i>Peletización en tambor rotatorio</i> .....	28
7. METODOLOGÍA .....	30
7.1. <i>Caracterización del polvo de circón en estado de entrega.</i> .....	30
7.2. <i>Mezcla y aglomeración de los polvos de partida.</i> .....	30

7.3.	<i>Clasificación de los polvos aglomerados.</i>	33
7.4.	<i>Atomización en llama oxiacetilénica.</i>	33
7.5.	<i>Lixiviación</i>	35
7.6.	<i>Caracterización de las partículas lixiviadas</i>	37
8.	RESULTADOS	38
9.	CONCLUSIONES	62
10.	RECOMENDACIONES	63
	REFERENCIAS	64

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de los análisis DRX a diferentes relaciones molares de $\text{CaCO}_3:\text{ZrSiO}_4$ .....	20
Tabla 2. Tipos de llamas producidas con distintas relaciones volumétricas acetileno: oxígeno.....	25
Tabla 3. Resumen de las muestras.....	30
Tabla 4. Parámetros de aglomeración por peletización en tambor rotatorio.....	33
Tabla 5. Parámetros de atomización para gránulos de $\text{ZrSiO}_4$ con PVA grado comercial .....	35
Tabla 6. Resultados del FRX del polvo de partida.....	38
Tabla 7. Resultados de la relación L/S.....	43
Tabla 8. Rendimiento de aglomeración.....	43
Tabla 9. FRX de las muestras SZ-C antes y después de atomizar. ....	46
Tabla 10. Cuantificación de las fases presentes en las muestras de la primera prueba de atomización. ....	50
Tabla 11. Resultados de FRX de las muestras SZ-Ca-2 antes y después de lixiviar. ....	60

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del fenómeno de endurecimiento por transformación de fase en la circona [25]. .....	18
Figura 2. Diagrama de fase del sistema binario $ZrO_2-SiO_2$ [29].	19
Figura 3. Diagrama de la obtención de circona por fusión cáustica [7].	22
Figura 4. Zonas de una llama oxiacetilénica [17].	25
Figura 5. Clasificación de los procesos de peletización.	27
Figura 6. Etapas de aglomeración [57].	27
Figura 7. Configuración típica de un granulador de tambor continuo [58].	28
Figura 8. Mezcla mecánica en molino cerámico sin cuerpos moledores.	31
Figura 9. Peletizador de tambor fabricado en la Universidad de Antioquia [60].	31
Figura 10. Montaje de atomización con llama oxiacetilénica encendida a) sin flujo polvo b) con flujo de polvo	34
Figura 11. Autoclave para lixiviación básica.	36
Figura 12. Distribución de tamaño de partícula del polvo comercial Armin 05-U ( $ZrSiO_4$ ).	39
Figura 13. Morfología del polvo de ( $ZrSiO_4$ ) mediante MEB a 5000X.	40
Figura 14. Resultado de DRX del polvo de partida.	40
Figura 15. Medidas del ángulo de contacto en los polvos. a) SZ, b) SZ-Ca, y c) SZ-C.	41
Figura 16. Medidas de los ángulos de contacto entre los polvos prensados y la solución aglomerante de PVA.	41
Figura 17. Pellets amasados manualmente para la prueba de la relación S/L.	42
Figura 18. Gránulos de SZ sin aditivos. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e) y f) llama oxidante.	44
Figura 19. Gránulos de SZ-C. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e) y f) llama oxidante.	46
Figura 20. Gránulos de SZ-Ca. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e), f) llama oxidante.	47
Figura 21. Partículas SZ-Ca atomizadas tomadas a 2000X y 10000X. a) llama neutra b) llama oxidante.	48

Figura 22. Difractogramas de las muestras SZ, SZ-C y SZ-Ca, tratadas con llama 1:1,7 (neutra) y 1:2,5 (oxidante). .....	49
Figura 23. Difractograma de la muestra SZ-Ca-Oxidante con acercamientos en $2\theta \approx 35$ y $60^\circ$ . .50	
Figura 24. SEM-EDS de la superficie de una partícula de SZ-Ca atomizada con llama 1:2,5. a) Punto 1 b) Punto 2.....	51
Figura 25. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2 (-200 +325) en llama 1:2,5. ....	53
Figura 26. Presentación de partículas fundidas de SZ-Ca-2 antes y después de cristaliza (PFAC y PFDC) a) MEB a 500X. b) DTP de partículas categorizadas. ....	54
Figura 27. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2 y posteriormente lixiviada en NaOH.....	57
Figura 28. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2, lixiviada en HCl y posteriormente en NaOH. ....	58
Figura 29. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2, lixiviada en NaOH y posteriormente en HCl.....	59
Figura 30. Difractogramas de las muestras SZ-Ca-2 antes y después de los tratamientos químicos. ....	61

## RESUMEN

A través de esta investigación, se ha desarrollado una metodología para producir circona estabilizada en sus fases tetragonal y cúbica (t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente) a partir del silicato de circonio (ZrSiO<sub>4</sub>) de tamaño submicrométrico de referencia comercial Armin 05-U. Esta metodología incluye la aglomeración mediante peletización en tambor rotatorio, de los polvos de ZrSiO<sub>4</sub> junto con agentes fundentes y/o reductores, con el propósito de asegurar un rango de tamaño adecuado para ser atomizados mediante llama oxiacetilénica usando una antorcha TERODYN 2000 modificada, así como para obtener las fases cristalinas deseadas.

Con el fin de llevar a cabo diferentes tratamientos térmicos sobre las partículas en su paso por la llama oxiacetilénica, se varió la relación oxígeno:acetileno y el rango de tamaño de los aglomerados alimentados a la antorcha, buscando una completa descomposición térmica del circón, incluyendo materiales como el CaCO<sub>3</sub>, que actúa como agente fundente y estabilizador, y el carbón, utilizado como agente fundente y reductor, para facilitar la formación de silicatos amorfos. Se ha descubierto que el tratamiento térmico realizado a cada partícula influye directamente en la cristalización de los granos de circona, lo que ha permitido proponer un posible mecanismo de nucleación homogénea, conduciendo a la formación de granos con morfologías de esferulitas.

Los resultados de este trabajo ofrecen una circona de alta calidad que puede servir como materia prima valiosa, procesada localmente, para aplicaciones en ingeniería avanzada y en proyección térmica. Este enfoque promete contribuir tanto a la industria local como a la sostenibilidad ambiental.

***Palabras clave* — Silicato de circonio, carbonato de calcio, aglomeración, atomización en llama, circona estabilizada.**

---

## ABSTRACT

Through this research, a methodology has been implemented to produce stabilized zirconia in its tetragonal and cubic phases (t-ZrO<sub>2</sub> and c-ZrO<sub>2</sub>, respectively) from submicrometrical particles of zirconium silicate Armin 05-U. This approach involves the agglomeration of ZrSiO<sub>4</sub> powders along with fluxing and/or reducing agents to ensure an appropriate size range to feed a modified TERODYN 2000 torch, as well as to obtain the desired crystalline phases.

In order to carry out different thermal treatments during the in-flight particles in the oxyacetylene flame, the oxygen: acetylene ratio and the size range of the agglomerates fed to the torch were varied, seeking a complete thermal decomposition of the zircon. Previously to the agglomeration process, the ZrSiO<sub>4</sub> particles were mixed with ground wood charcoal particles, which acts as both fluxing and reducing agent, as well as with CaCO<sub>3</sub> particles acting as a fluxing and stabilizing agent, in order to promote the formation of amorphous silicates. It has been found that thermal treatment performed to the particles directly influences the crystallization of zirconia grains, allowing for the proposal of a possible homogeneous nucleation mechanism, leading to the formation of grains with spherulitic morphologies.

The results of this work provide high-quality zirconia that can serve as valuable, locally processed raw materials for applications in advanced engineering, as well as in thermal spraying process for manufacturing coatings. This approach promises to contribute to both the local industry and environmental sustainability.

***Keywords* — Zirconium silicate, calcium carbonate, agglomeration, flame atomization, stabilized zirconia.**

## 1. INTRODUCCIÓN

Las tensiones geopolíticas entre países que controlan gran parte del mercado global de materias primas, han generado una preocupación con respecto a la continuidad de la cadena de suministro y a la desigualdad que existe al acceso de recursos y tecnologías entre los países desarrollados y aquellos que están en vía de desarrollo [1], lo que ha ocasionado que países como Colombia, que han basado parte de su economía en el aprovechamiento de sus recursos naturales, se vean en la necesidad de transformar materias primas en productos de alto valor agregado y de esta manera avanzar en la autosuficiencia comercial.

De la amplia variedad de materias primas, la arena de circón o silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) es una de las más utilizadas generalmente en la industria cerámica, de refractarios y de fundición. Además, es una de las principales fuentes de obtención de la circona ( $ZrO_2$ ), la cual posee buenas propiedades catalíticas, alta conductividad iónica a alta temperatura, alto punto de fusión ( $2715\text{ }^\circ\text{C}$ ), excelentes propiedades mecánicas, alta tenacidad, buena resistencia a la corrosión, estabilidad química, entre otras [2]. Estas son características fundamentales en diversas aplicaciones como la elaboración de cerámicas duras, sensores de oxígeno, membranas de combustible, catalizadores, sopores catalíticos y, particularmente, en recubrimientos de barrera térmica, entre otros [3]–[6].

De acuerdo con lo anterior, se ha buscado alternativas para la obtención de  $ZrO_2$  a partir del circón mediante métodos químicos o térmicos, entre ellos, por descomposición térmica, fusión alcalina, clorinación, fusión con caliza, reducción carbotérmica, fusión de fluorosilicatos [7], siendo los métodos de síntesis química los más usados por la industria de producción de circona debido a la relativa simplicidad del proceso [8],[9]. Sin embargo, las grandes cantidades de reactivos consumidos y los costos asociados al proceso representan un inconveniente para su producción [10].

En algunas investigaciones relacionadas con la descomposición térmica de partículas micrométricas de  $ZrSiO_4$ , se ha utilizado la atomización por plasma con el fin de aprovechar su energía térmica para transformar la estructura cristalina de la sílice en una amorfa, la cual puede ser disuelta en medios básicos, obteniendo finalmente partículas con buena concentración de  $ZrO_2$ . Sin embargo, las partículas que se alimentan al sistema de atomización deben tener distribuciones granulométricas muy estrechas (entre 5 y  $106\text{ }\mu\text{m}$ ) y fluir libremente. En muchos casos, los aglomerados con flujo libre utilizan aditivos y características de fabricación que están protegidos bajo patente, lo que añade un costo significativo a dichos materiales[11]. Esto ha dado como resultado que algunas investigaciones se hayan centrado en la búsqueda de materias primas más económicas y que a su vez cumplan con los requerimientos técnicos y de calidad [12],[13], [14].

El proceso de atomización por plasma para la obtención de partículas, en su mayoría esféricas, tiene ciertas ventajas en cuanto a las altas temperaturas alcanzadas, altas velocidades de enfriamiento y capacidad de producción a gran escala. Sin embargo, posee desventajas en cuanto

---

a su elevado consumo energético y costosos equipamientos [15]. No obstante, el uso de la atomización en llama oxiacetilénica, que puede alcanzar una temperatura superior a 3100 °C[16], [17], se presenta como una alternativa viable para la descomposición del  $ZrSiO_4$ . Los resultados obtenidos mediante esta técnica han sido incipientes[18], en parte, debido a que no se ha explorado la posibilidad de adicionar agentes fundentes y/o reductores que aumenten el grado de disociación del circón y tampoco se ha variado la relación oxígeno: acetileno de la llama.

Por esta razón, por medio de este trabajo, se implementó el uso de atomización en llama oxiacetilénica como un método económico y amigable con el medio ambiente para obtener polvos de circona estabilizada en su fase tetragonal y cúbica (t- $ZrO_2$  y c- $ZrO_2$  respectivamente). Se llevó a cabo la descomposición térmica del circón submicrométrico mezclado con  $CaCO_3$ , el cual cumple el papel de agente fundente y estabilizante y, con carbón de leña molido, que actúa como agente fundente y reductor, los cuales facilitan la formación de sílice amorfa para su posterior lixiviación en medios ácidos y/o básicos. Las circonas que se obtuvieron en este trabajo servirán como base para obtener materia prima de alto valor agregado y procesada localmente, que sean útiles en aplicaciones de ingeniería avanzada y como uso potencial en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

---

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las materias primas utilizadas en los procesos de proyección térmica suelen ser costosas debido a los altos estándares de calidad que exigen. Esto implica que los polvos deben poseer una alta pureza, una distribución de tamaño de partícula estrecha y una composición inicial de fases diseñada específicamente para cada aplicación. En países en desarrollo, como Colombia, estos costos se incrementan aún más, debido a la falta de producción local, lo que obliga a depender de la importación de estos materiales. Adicionalmente, el riesgo de interrupciones en la cadena de suministro de estas materias primas a causa de tensiones políticas entre países productores o que intervienen en su comercialización; así como circunstancias como las creadas durante la pandemia pueden dificultar aún más el acceso a este tipo de materias primas importadas.

En este contexto, los grupos de investigación GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia han emprendido investigaciones para encontrar alternativas a la importación de materias primas empleadas en la proyección térmica. Estas alternativas se basan en polvos naturales abundantes, relativamente económicos y que cumplan con las especificaciones requeridas para cada proceso. El objetivo es procesar materiales a nivel local, lo que no solo reduciría los costos, sino que también fortalecería la seguridad en el suministro de estos insumos críticos. Esta investigación contribuye a abordar un problema significativo en la industria, al tiempo que promueve la producción sostenible y el desarrollo tecnológico en la región.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo se sustenta en el uso de un proceso económicamente viable y a su vez altamente escalable con potencial para resolver un problema crítico en la industria, fomentar la producción local y contribuir al avance científico en el campo de los materiales. Además, ofrece oportunidades de colaboración con la industria y promueve la sostenibilidad en el contexto del manejo responsable de los recursos minerales y la cadena de suministro en países en desarrollo como Colombia.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. *Objetivo general*

Transformar un silicato de circonio mediante llama oxiacetilénica y posterior lixiviación en medio ácido y básico para obtener  $ZrO_2$ .

### 4.2. *Objetivos específicos*

- ✓ Determinar las condiciones de aglomeración mediante peletización, que permitan obtener gránulos de polvo micrométrico de silicato de circonio con carbón como agente reductor y/u otro agente fundente, con el rango de tamaño y fluidez adecuados para su atomización en la llama oxiacetilénica en la cual serán tratados térmicamente.
- ✓ Establecer las condiciones de atomización en llama oxiacetilénica requeridas para la obtención de un mayor grado de disociación del silicato de circonio.
- ✓ Determinar las condiciones de lixiviación básica y/o ácida en las cuales se logra la purificación del  $ZrO_2$  obtenido mediante la descomposición a alta temperatura del silicato de circonio.

## 5. HIPÓTESIS

Basado en la experiencia acumulada a lo largo de los años de investigación en los temas de peletización por tambor rotatorio para la obtención de gránulos de polvos submicrométricos altamente cohesivos y de atomización en llama oxiacetilénica para la transformación y fusión de micropartículas, siendo ambas etapas claves del proceso de descomposición del circón; se plantea la posibilidad de obtener circona estabilizada en sus fases tetragonal y cúbica (t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>) de alta calidad. Este material podría tener un gran potencial de aplicación como materia prima para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Además, se estima que este enfoque innovador permitirá reducir significativamente los costos de materias primas utilizadas en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica y promoverá el desarrollo de este tipo de industria en países en desarrollo como Colombia.

## 6. MARCO TEÓRICO

### 6.1. Generalidades de la arena de circón ( $ZrSiO_4$ ) y la circona ( $ZrO_2$ ).

Existen dos fuentes principales a nivel industrial para la obtención de la circona ( $ZrO_2$ ): El circón ( $ZrSiO_4$ ) o la baddeleyita ( $ZrO_2$ ), para este propósito el circón es el más usado debido a la disponibilidad en la naturaleza [19]. Por otra parte, es uno de los productos comerciales ofertados por empresas locales en Colombia, debido a sus aplicaciones en refractarios y como opacificante en los esmaltes cerámicos, nombrado como: Arena de circón o harina de circón cuando el tamaño de partícula es muy fino ( $<14 \mu m$ ). Al ser comercializado localmente, lo hace de gran interés para el desarrollo de nuevas formas de aprovechamiento.

Las principales vías para obtener circona a partir de arena de circón es mediante su descomposición por métodos químicos y/o térmicos, entre ellos, por descomposición térmica, fusión caustica, clorinación, fusión con cal, reducción carbotérmica o fusión de fluorosilicatos [7].

Las aplicaciones de la  $ZrO_2$  se deben a su alta tenacidad, resistencia al choque térmico y resistencia al desgaste, además, es ampliamente utilizada en refractarios, pigmentos, colores, esmaltes, abrasivos e incluso, en aplicaciones estructurales como matrices de extrusión en caliente, matrices de trefilado de alambre, herramientas de corte, componentes de motores de automoción, entre una amplia variedad de aplicaciones en cerámicos avanzados [20].

### 6.2. Fases cristalinas de la circona.

La circona se caracteriza por tener 3 fases cristalinas polimórficas: la monoclinica, que es estable desde temperatura ambiente hasta aproximadamente  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la tetragonal, que suele ser estable entre  $\approx 1170$  y  $\approx 2370 \text{ }^\circ\text{C}$  y la cúbica con estructura similar a la fluorita, que es estable entre  $\approx 2370 \text{ }^\circ\text{C}$  y hasta la temperatura de fusión del  $ZrO_2$  ( $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La transformación martensítica de la estructura cristalina tetragonal a monoclinica es ampliamente estudiada debido a que limita las aplicaciones de la circona, ya que implica cambios volumétricos del orden del 4% que inducen tensiones residuales y en consecuencia, la formación de microgrietas cuando se expone repetidamente el material a las temperaturas de transición. Para evitar esto, se suelen utilizar técnicas de “*quenching*” o estabilizar la fase tetragonal o cúbica mediante disoluciones en estado sólido de alcalinotérreos ( $CaO$ ,  $MgO$ ), de transición ( $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) o de transición interna ( $CeO_2$ ) [8], [21].

#### 6.2.1. Circona parcial o totalmente estabilizada.

La proporción de agente dopante o estabilizante, cuyo papel fundamental es generar una solución sólida que tenga la capacidad de retener la fase funcional de la circona, suele dar como resultado una circona que se encuentra parcial o totalmente estabilizada (PSZ o FSZ respectivamente). La

circona parcialmente estabilizada posee tanto la fase cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ), cómo la tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Por su parte, la circona completamente estabilizada posee en su estructura cristalina únicamente  $c\text{-ZrO}_2$  [22],[23]. Usualmente, para aplicaciones de resistencia al choque térmico como recubrimientos de barrera térmica (TBCs por sus siglas en inglés de “Thermal Barrier Coatings”), se requiere el uso de PSZ o maximizar la retención de la fase  $t\text{-ZrO}_2$ , debido a un fenómeno de incremento de la tenacidad (en inglés toughening) por transformación de fase, en el cual la fase  $t\text{-ZrO}_2$  presente justo alrededor de una grieta, es transformada a  $m\text{-ZrO}_2$  y pone a esta bajo esfuerzos de compresión, disminuyendo su propagación (ver Figura 1) [21], [24], [25].

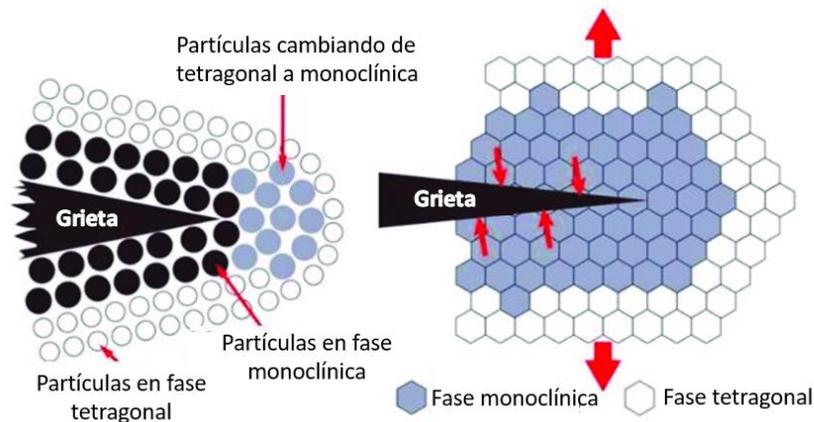


Figura 1. Esquema del fenómeno de aumento de la tenacidad por transformación de fase en la circona [25].

### 6.3. Métodos térmicos de obtención de $ZrO_2$ a partir de $ZrSiO_4$ .

A continuación, se describen los métodos térmicos utilizados para la obtención del  $ZrO_2$  a partir del  $ZrSiO_4$ , tales como la descomposición térmica del  $ZrSiO_4$ , la fusión con caliza y la fusión caustica o alcalina, en los que se requiere una lixiviación posterior, así como el proceso de reducción carbotérmica que no requiere de este proceso adicional.

#### 6.3.1. Métodos térmicos con lixiviación posterior.

##### 6.3.1.1. Descomposición térmica del $ZrSiO_4$ .

El silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) o circón, se encuentra en una composición específica dentro del diagrama de fase binario  $ZrO_2\text{-SiO}_2$  (Ver Figura 2). Múltiples publicaciones alrededor del tema concuerdan en que el circón se disocia por una reacción en estado sólido formando  $ZrO_2$  cristalina y una fase amorfa compuesta principalmente por  $SiO_2$ . Sin embargo, difieren en los resultados

respecto a la temperatura de descomposición, la cual varía entre 1285 y 1700 °C, dependiendo del tamaño de partícula y el grado de pureza del material de partida [26]–[29].

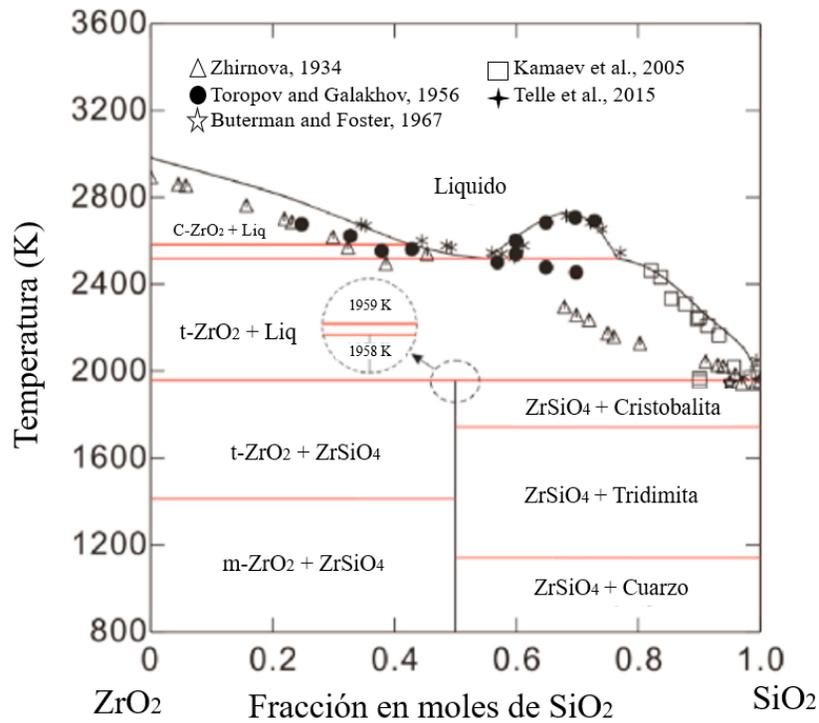


Figura 2. Diagrama de fase del sistema binario  $ZrO_2$ - $SiO_2$  [29].

La descomposición térmica del circón debe ser llevada a cabo por medio de fuentes de alta energía térmica (hornos de arco o reactores de plasma). Es así como los procesos de atomización por plasma (PS, por sus siglas en inglés de “Plasma Spraying”), son una alternativa viable de descomposición, debido a que sus altas temperaturas ( $\sim 10000$  K) y velocidades de enfriamiento ( $\approx 10^6$  K/s), no permiten la recombinación espontánea del circón. Sin embargo, en estos procesos, la eficiencia de disociación no siempre es del 100%, ya que este porcentaje depende de la energía entregada a las partículas mediante la variación de parámetros como: la corriente eléctrica usada para la formación del plasma, la naturaleza y la presión del gas secundario, entre otros [20],[30],[31]–[33].

Una investigación llevada a cabo por Y. Li y K.A. Khor [18], sobre el estudio de los parámetros de procesamiento de mezclas de partículas aglomeradas de alúmina y circón que posteriormente fueron atomizadas, tanto por llama oxiacetilénica (FS por sus siglas en inglés de “Flame Spraying”), como por 2 antorchas de plasma diferentes (de 40 kW y 100 kW), mostró que, el porcentaje de circón disociado después de la esferoidización mediante FS, PS de 40 kW y PS de 100 kW fue de 48,7 %, 60,9 % y 87 %, respectivamente. A pesar de que solo con el proceso de PS no fue posible la descomposición completa, sí se logró cuando se sometió a 20h de molienda. Por otro lado, el artículo mencionado anteriormente, no estudió la variación de los parámetros por FS,

sino en el procesamiento por plasma, por lo tanto, el resultado de este trabajo permitiría ampliar el campo de investigación utilizando el sistema de proyección térmica por FS para la descomposición térmica o carbotérmica del silicato de circonio ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

### 6.3.1.2. Fusión con caliza.

Por su parte, existen otros procesos de descomposición térmica del circón con la adición de agentes fundentes que disminuyen su temperatura de disociación. En estos, es necesario la lixiviación de los productos de reacción con el fin de obtener una mayor concentración de la  $\text{ZrO}_2$ . Estas rutas de purificación mediante la lixiviación de algunos compuestos dependen de la composición química de los aditivos usados, ya que los productos de reacción obtenidos pueden inducir a la formación de fases que son insolubles en medio básico y/o ácido. Por lo tanto, inicialmente se hace necesario la identificación de las fases presentes y posteriormente se traza la ruta adecuada de purificación [34].

La caliza, la dolomita o la magnesita son minerales que permiten la obtención de  $\text{ZrO}_2$  a partir de circón, mediante reacciones intermedias de formación de silicatos de calcio-circonio. El uso de estos minerales se ha extendido debido a su viabilidad técnica, bajo costo de las materias primas y su acción fundente [35], teniendo en cuenta que, los productos de la reacción dependen, en gran medida, de la relación molar entre el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{ZrSiO}_4$ , como se mostró en el estudio sistemático realizado por S. Reddy y G. Mandal [36], en el cual se obtuvo circona a partir de circón de la India. En el estudio se utilizaron muestras con relaciones molares  $\text{CaCO}_3:\text{ZrSiO}_4$  de 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 y se expusieron a temperaturas de 1300, 1400 y 1450 °C. Como resultado de este estudio se identificaron las fases de Wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), Bagdadita (BAG,  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ ) y el disilicato cálcico ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ), ver Tabla 1. De este artículo se puede inferir que la adición de una relación molar mayor a 2:1 y temperaturas de tratamiento entre 1400 y 1450 °C, no es conveniente para este trabajo debido a que a partir de estas condiciones se obtienen fases cristalinas diferentes a la  $\text{ZrO}_2$  [36]. Sin embargo, es posible el uso de estas fases para la obtención de materiales con propiedades bioactivas [37], [38].

Tabla 1. Resultados de los análisis DRX a diferentes relaciones molares de  $\text{CaCO}_3:\text{ZrSiO}_4$  [36].

Composición molar $\text{CaCO}_3:\text{ZrSiO}_4$	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Fases identificadas
0,5:1	1300	0,5	$\text{ZrO}_2$ monoclinica, Wollastonita y $\text{ZrSiO}_4$
-	1400	11	$\text{ZrO}_2$ monoclinica, Wollastonita y $\text{ZrSiO}_4$
-	1450	3	$\text{ZrO}_2$ monoclinica, Wollastonita y $\text{ZrSiO}_4$

1:1	1300	11	ZrO <sub>2</sub> monoclinica, ZrO <sub>2</sub> tetragonal, Wollastonita y ZrSiO <sub>4</sub>
-	1450	11	ZrO <sub>2</sub> monoclinica y Wollastonita
2:1	1400	4	ZrO <sub>2</sub> tetragonal y Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
-	1450	2	ZrO <sub>2</sub> monoclinica, ZrO <sub>2</sub> tetragonal, β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> y Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
3:1	1300	7	CaZrO <sub>3</sub> y β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
-	1400	-	CaZrO <sub>3</sub> y β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
-	1450	0,5	CaZrO <sub>3</sub> y β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

Por su parte, J.M. Ayala et al., demostraron que es posible la obtención de ZrO<sub>2</sub> a partir de circón usando el CaO como agente disgregante. Se probaron muestras al 5, 10, 15, 20 y 30 % en peso y fueron sinterizadas en un horno Lindberg a temperaturas de: 1450, 1500 y 1550 °C. Los resultados de esta investigación permitieron determinar que el uso de 20 % p/p de CaO, con calentamiento a 1500 °C es suficiente para la disociación completa del ZrSiO<sub>4</sub> en m-ZrO<sub>2</sub> y β-wollastonita. Sin embargo, estas condiciones no fueron suficientes para alcanzar la estabilización de la fase t-ZrO<sub>2</sub> [34].

### 6.3.1.3. Fusión cáustica o alcalina.

Este proceso se refiere a la descomposición del circón por fusión con hidróxido de sodio (NaOH) o con carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) utilizando bajas relaciones molares y una temperatura de reacción de aproximadamente 1000 °C. Produciendo así, un compuesto de silicozirconato soluble en ácido y adicionalmente CO<sub>2</sub> como se muestra en la Reacción 1.



Posterior a la reacción a alta temperatura, se obtiene ZrO<sub>2</sub> a partir de 2 rutas químicas, como se muestra en el diagrama de la Figura 3.

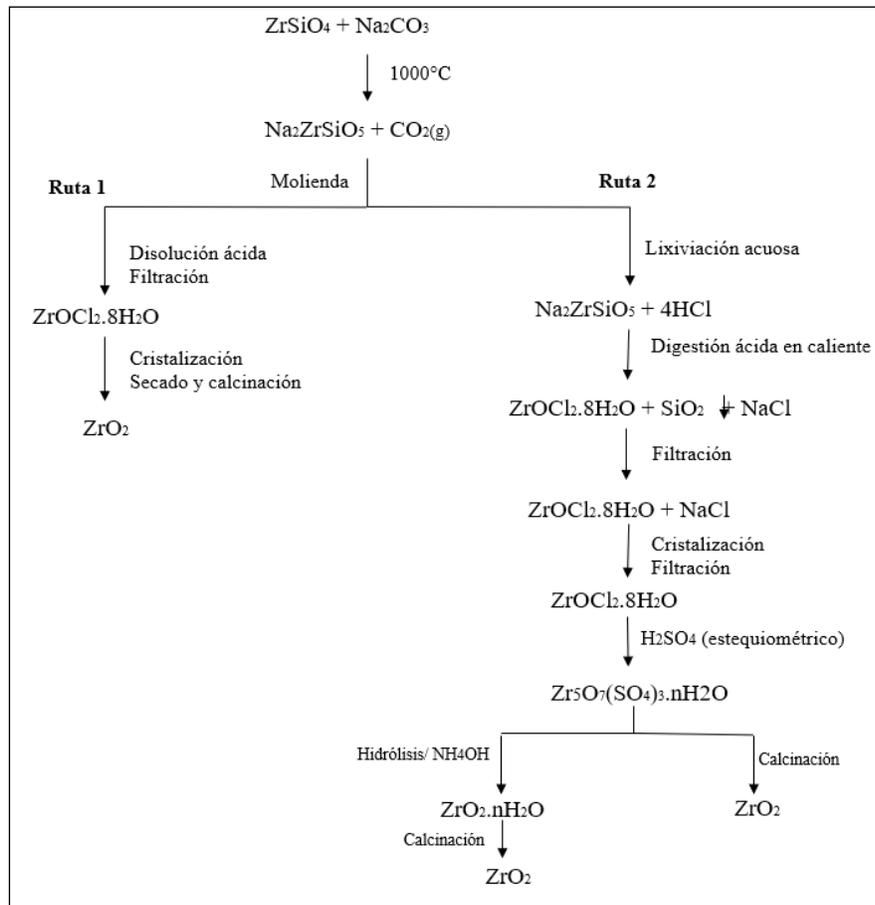
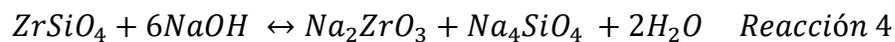
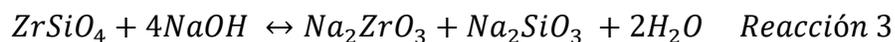
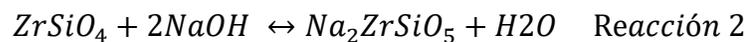
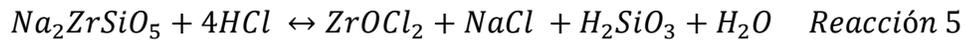


Figura 3. Diagrama de la obtención de circona por fusión cáustica [7].

De manera análoga, la fusión cáustica con NaOH genera principalmente las siguientes reacciones dependiendo de las relaciones molares.



En este proceso, la mayor parte del  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , el  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  y el NaOH sin reaccionar, se disuelven en agua, mientras que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , el cual es insoluble, se hidroliza para formar  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  durante el proceso de lavado. Por otro lado, el  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  que también es insoluble en agua, no se hidroliza en medio acuoso, debido a esto, se hace reaccionar con HCl en el proceso de transición, provocando una pérdida de iones  $\text{Na}^+$  y conduciendo a la formación de productos como el  $\text{ZrOCl}_2$  necesarios para procesos posteriores de recrystalización y calcinación, cómo se muestra en la Reacción 5 [39].

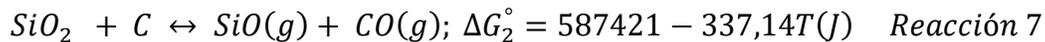
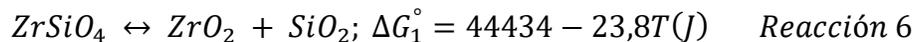


### 6.3.2. Métodos térmicos sin lixiviación posterior.

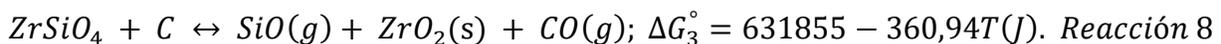
#### 6.3.2.1. Reducción carbotérmica.

La reducción carbotérmica (CTR, por sus siglas en inglés de “Carbothermal reduction”) es un método en el cual ocurre una reacción a alta temperatura, donde el carbón actúa como agente reductor. Esta reacción ha sido bastante efectiva para la reducción de diferentes óxidos a sub-óxidos, óxidos metálicos a metales, e incluso carburos a oxcarburos metálicos. Generalmente, se lleva a cabo en una atmósfera controlada de gas inerte de argón o nitrógeno para evitar la oxidación del carbón y para que sea así más efectiva la reducción [40].

El método de CTR se ha utilizado durante mucho tiempo como una ruta preferida para la eliminación de los componentes de sílice en silicatos minerales [41]. Es así como la adición de carbón en el  $\text{ZrSiO}_4$  genera la producción de monóxido de silicio ( $\text{SiO}$ ) en forma gaseosa, una vez este monóxido de silicio entra en contacto con el oxígeno fuera del reactor, es convertido nuevamente en dióxido de silicio. Las reacciones implicadas en este método son las siguientes [42]:



En consecuencia, la reacción general puede ser escrita así:



La reacción 8 muestra que es más probable la ocurrencia de esta reacción que la presentada en la Reacción 6, obteniendo así  $\text{ZrO}_2$  sin la necesidad de procesos posteriores de lixiviación de la fase de sílice amorfa, lo cual es posible llamarla “síntesis de un solo paso” (One step synthesis). Un ejemplo de este proceso es el estudio realizado por S. Manikandan et al., el cual mostró la dependencia de la relación molar de carbón en la remoción en vuelo de la sílice por medio de la atomización en plasma, los resultados permitieron una remoción total del  $\text{SiO}_2$  con una relación molar  $\text{ZrSiO}_4:\text{C}$  de 1:2 a 2000 K [32].

Se han llevado a cabo otras investigaciones alrededor del tema como la realizada por P.K. Tripathy et al. [43], en la cual se logró obtener partículas finas ( $< 25 \mu\text{m}$ ) de m- $\text{ZrO}_2$  con menos de 0,5 % en masa de sílice remanente por medio del calentamiento una mezcla de zircón-carbón a 1500 °C en un horno eléctrico de resistencia de grafito bajo condiciones de vacío. Fue también posible la

obtención de  $ZrO_2$  estabilizada en la fase cúbica por medio de la adición de CaO a la mezcla de  $ZrSiO_4$  con carbón y ZrC únicamente aumentando la relación molar de  $ZrSiO_4:C$  a 1:4.

#### 6.4. *Proceso de atomización en llama.*

Los procesos de proyección térmica no solo se limitan a la producción de recubrimientos que permitan modificar las características superficiales de algunos materiales, sino que además son útiles para el desarrollo de procesos de producción de polvos a gran escala con características específicas en morfología, composición y microestructura [44]. Durante los últimos años, se han desarrollado diferentes métodos para la obtención de partículas esféricas que requieran fuentes de alta energía [45]. Dentro de ellos es común utilizar plasmas térmicos que se caracterizan por temperaturas extremadamente altas (3000-10000 K) y rápidas velocidades de calentamiento y de enfriamiento ( $10^6$  K/s) [46]. Para lograr los plasmas térmicos utilizados en la esferoidización de partículas, se usan principalmente antorchas de plasma de arco transferido y no transferido (DC plasma arc torch) [47][20], o de plasma inducido por radio frecuencia (RF plasma torch) [48][49]. Sin embargo, estas tecnologías tienen la desventaja de consumir mayores cantidades de energía de la realmente requerida para los procesos de esferoidización.

El proceso de atomización por llama oxiacetilénica (FS) adquiere importancia debido a su bajo costo de operación, alta eficiencia de esferoidización y tiempos cortos de procesamiento [50]. En este proceso, las partículas son inyectadas en un flujo de gases a alta temperatura (alrededor de 3000 °C), en donde las fuerzas de tensión superficial sumadas al flujo viscoso permiten la esferoidización. Este comportamiento es alcanzado cuando las partículas con estructura cristalina alcanzan su temperatura de fusión, o en el caso de estructuras amorfas, cuando se alcanza su temperatura de transición vítrea [51]. Por su parte, la mezcla de dos gases, el acetileno y el oxígeno, cumplen la función de combustible y de comburente respectivamente, los cuales generan una reacción de combustión que se inicia mediante una fuente de calor externa y se describe como:



En este tipo de llama es posible diferenciar 3 zonas, ver Figura 4:

- i)** Zona de mezcla de gases: Esta zona tiene el aspecto de un cono incandescente producido por la mezcla física del oxígeno con el acetileno, sin que se presente reacción química.
- ii)** Zona primaria: En esta zona se evidencia un cono de color azul producido por la reacción primaria de combustión (Reacción 10), alcanza temperaturas aproximadas entre 3000 y 3100 °C, siendo la zona más caliente de la llama.
- iii)** Zona secundaria: Esta adquiere una forma de penacho producido por la reacción de hidrógeno con el oxígeno (Reacción 11) del aire circundante a la llama primaria, ésta es la zona más fría de la llama y es menos luminosa que la zona primaria [17], [15].

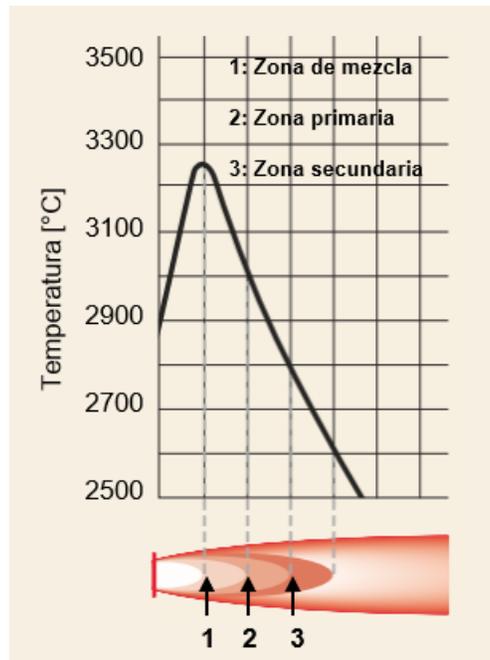
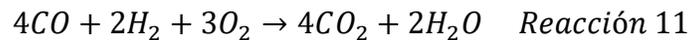
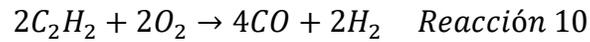


Figura 4. Zonas de una llama oxiacetilénica [52].

La Tabla 2 resume distintas relaciones volumétricas de acetileno: oxígeno, usadas comúnmente por F. Vargas et al., en una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000<sup>TM</sup> y una boquilla RL210 de 14 agujeros [13], [16], [53].

Tabla 2. Tipos de llamas producidas con distintas relaciones volumétricas acetileno: oxígeno.

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [L/min]	O <sub>2</sub> [L/min]	Relación de gases	Nombre
22	31	1:1,4	Reductora
	37	1:1,7	Neutra
	55	1:2,5	Oxidante
	70	1:3,2	Súper oxidante
	88	1:4,0	Extremadamente oxidante

En los procesos de FS para materiales cerámicos, se requiere que la energía suministrada a las partículas pueda ser aprovechada al máximo con el fin de que estas logren un tratamiento termocinético adecuado, por ello se hace indispensable el estudio de los tipos de llamas que influyen tanto en su temperatura máxima como en la longitud de las zonas primaria y secundaria. E. Cadavid et al. [16], realizó un estudio con diferentes relaciones volumétricas de combustible y

comburente, en el cual muestra que a medida que aumenta la cantidad de oxígeno, respecto al acetileno suministrado a la llama, aumenta la longitud de la zona primaria y por lo tanto, el tiempo de residencia de las partículas en la zona más energética, sin embargo, se reduce su temperatura máxima; esto da como resultado partículas más fundidas a pesar de las menores temperaturas logradas por las llamas con exceso de comburente.

#### *6.5. Proceso de aglomeración.*

El proceso de aglomeración es una tecnología ampliamente usada y conocida en las áreas que implican el uso de polvos finos para obtener gránulos de determinada forma y tamaño, entre ellas la industria farmacéutica, agrícola, química o alimenticia [54], [55]. La aglomeración de partículas nanométricas o submicrométricas para su uso en proyección térmica se realiza principalmente con el fin de mejorar la fluidez, reducir la volatilidad y obtener mezclas homogéneas de polvos de diferente naturaleza [56]. Sin embargo, este proceso también es aplicado en otras industrias como la metalúrgica donde se usa para obtener distintas formas útiles, en el área de catalizadores para controlar la porosidad y su relación área-volumen, o en la alimenticia para mejorar la apariencia del producto final [57]. En este trabajo la aglomeración fue usada para preparar gránulos conformados por circón y agentes fundentes y/o reductores, que serán alimentados a la llama oxiacetilénica para el tratamiento térmico de descomposición del  $ZrSiO_4$  a través del cual se promovió la formación del  $ZrO_2$ .

La aglomeración o peletización es un proceso que consiste en obtener gránulos o partículas más grandes a partir de polvo, mediante el uso de un ligante líquido que, al secar, forma enlaces sólidos entre las partículas, dándoles la suficiente resistencia estructural para soportar su almacenamiento, transporte y operación. Este tipo de procesamiento incluye granuladores por lecho fluidizado, peletizadores de disco y de tambor rotatorio, y granuladores por mezclado [57]. Sin embargo, existen muchos otros procesos que implican la formación de gránulos como se muestra en la Figura 5.

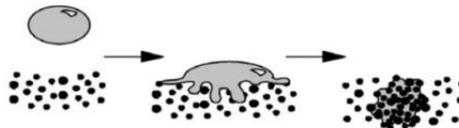


Figura 5. Clasificación de los procesos de peletización.

### 6.5.1. Granuladores rotatorios.

Los granuladores rotatorios entran dentro de lo que se llama el proceso de granulación húmeda, en donde ocurren fenómenos físicos complejos que compiten entre sí durante su operación, lo que conlleva en última instancia a la formación de aglomerados con variaciones en las características previamente diseñadas [58]. Estos fenómenos se dividen en 3 etapas, como se muestra en la Figura 6.

#### i) Humectación, nucleación y distribución de aglomerante



#### ii) Consolidación y crecimiento



#### iii) Desgaste y rotura



Figura 6. Etapas de aglomeración [58].

La primera etapa de la aglomeración es la adición de la solución aglomerante, que normalmente suele ser agua o soluciones acuosas de un agente ligante. Sin embargo, cabe resaltar que es posible la adición de un medio líquido de naturaleza química diferente (solventes orgánicos). Esto ocurre en lo que se conoce como la zona de spray. Idealmente, cada gota que se rocía cae sobre el lecho

de polvos y humecta cierta cantidad de partículas para formar un solo núcleo. Si la gota no humedece de manera adecuada, se formarán grandes cúmulos de aglomerados en la superficie del polvo. La etapa de nucleación está fuertemente influenciada por las características del spray, el flujo de polvo a través de la zona de spray y las propiedades de humectación de la formulación [57].

Luego de la nucleación se da la etapa de consolidación, en donde los gránulos previamente formados, adquieren una densificación por medio de la colisión con otros gránulos y con las paredes del aglomerador. Esta etapa está principalmente influenciada por la intensidad de la agitación del granulador y de la resistencia del gránulo a la deformación. La consolidación de los gránulos controla entre otras cosas, la porosidad final, la cual influye directamente en sus propiedades [57].

La colisión con otros gránulos puede llevar a que estos se peguen entre sí y formar un único gránulo de mayor tamaño. Las colisiones relativamente fuertes, dan lugar a la obtención de aglomerados con morfología esférica y más compactos comparados con los realizados por secado por aspersión [56].

#### 6.5.1.1. Peletización en tambor rotatorio.

El tambor rotatorio hace referencia a un cilindro dispuesto horizontalmente (ver Figura 7). El proceso consiste en alimentar los polvos al interior de tambor, los cuales pueden estar pre-humectados en mezcladores para generar los núcleos de los gránulos o directamente asperjados por medio de boquillas o distribuidores de alimentación de la solución aglomerante.

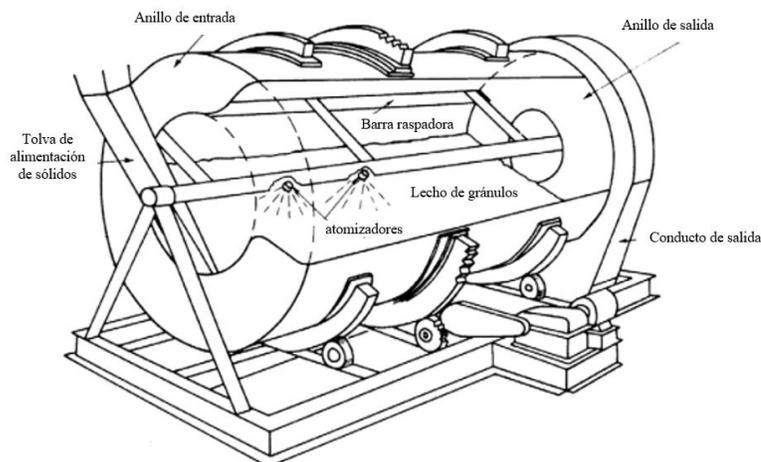


Figura 7. Configuración típica de un granulador de tambor continuo [59].

Durante su operación es necesario el control de un parámetro fundamental que es la velocidad crítica ( $N_c$ ), es decir, la velocidad a la cual una partícula alcanza la máxima altura dentro del tambor (debido a la fuerza centrífuga) y a partir de allí cae producto de la gravedad [57]. El impacto sufrido por la caída de los gránulos puede ocasionar su fractura, por lo que esta puede contribuir al control del crecimiento de los aglomerados. Teniendo en cuenta que este sistema trabaja a  $90^\circ$ , es posible hallar  $N_c$  por medio de la Ecuación 1.

$$N_c = \sqrt{\frac{g \operatorname{sen}\beta}{2\pi^2 D}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Por su parte, el proceso generalmente trabaja entre 30 y 50% de  $N_c$  [59]. Si la velocidad de rotación del tambor es muy baja, el lecho de polvos se deslizará sobre las paredes haciendo un corto recorrido, mientras que si se aumenta la velocidad de rotación ligeramente por debajo de  $N_c$ , se promueve la caída en cascada de las partículas, lo que favorece la probabilidad de aglomeración entre ellas. Además, el llenado de las partículas al interior del tambor varía entre un 10 y 20% del volumen total, con tiempos de residencia entre 2 y 5 minutos.

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1. Caracterización del polvo de circón en estado de entrega.

Se escogió como material de partida un polvo de silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ , Armin 05-U) obtenido por medio de un distribuidor local, al cual se le realizó una caracterización con el fin de determinar su estado inicial. El tamaño de partícula del polvo se determinó mediante difracción láser (LDS) utilizando un equipo Master Sizer 3000 – Malvern Panalytical. La composición química fue determinada inicialmente mediante fluorescencia de rayos X (FRX) usando un espectrómetro Panalytical Axios<sup>mAX</sup> minerals. Las fases cristalinas fueron determinadas por medio difracción de rayos X empleando un difractor Panalytical X'Pert PRO MPD con ánodo de cobre (Cu) y filtro de nitrógeno (Ni), y el análisis de la morfología se realizó a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo JEOL JSM-6490LV.

### 7.2. Mezcla y aglomeración de los polvos de partida.

Con el propósito de disminuir la temperatura de disociación y/o realizar una reducción carbotérmica del silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) durante los tratamientos térmicos en la llama oxiacetilénica, se prepararon mezclas con 2 tipos de agentes fundentes y/o reductores: carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), y carbón vegetal (C). Para realizar un proceso óptimo de mezclado y aglomeración de los agentes fundentes con el  $ZrSiO_4$  fue necesario garantizar que el tamaño de partícula inicial de todos los materiales fuera inferior a 25  $\mu m$ . Para este procedimiento se realizó una molienda de alta energía mediante un molino centrífugo marca Retsch s1000, durante 10 minutos y por último se tamizaron los polvos utilizando una malla ASTM N° 500.

De acuerdo con la búsqueda bibliográfica [7], [20], [30], [32], [34]–[36], [39], [60] se plantearon mezclas de agentes fundentes y/o reductores, como se muestra en la Tabla 3, con el fin de reducir la cantidad de variables en el desarrollo de este trabajo. Las muestras nombradas como SZ-Ca y SZ-C fueron preparadas con 30 %p/p de  $CaCO_3$  y 11% de carbón respectivamente. La mezcla mecánica de estos polvos fue realizada en un molino de bolas de porcelana, sin cuerpos molidores a 71,3 RPM durante 2 horas, como se muestra en la Figura 8.

Tabla 3. Resumen de las muestras.

Mezcla aglomerada	Nombre de muestra	Porcentaje en peso
$ZrSiO_4$ (Muestra de control)	SZ	100% SZ
$ZrSiO_4 + CaCO_3$	SZ-Ca	70% SZ – 30% $CaCO_3$
$ZrSiO_4 +$ Carbón vegetal	SZ-C	89%SZ – 11% Carbón



Figura 8. Mezcla mecánica en molino cerámico sin cuerpos molidores.

El proceso de aglomeración de los polvos de silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) y las mezclas con los agentes fundentes y/o reductores se realizó mediante el uso del tambor rotatorio diseñado y construido por los grupos de investigación GIMACYR y GIPIMME de la Universidad de Antioquia, mostrado en la Figura 9. El equipo está provisto de un tambor de 30 cm de diámetro acoplado a un motor de 0,6 caballos de fuerza. La estructura que los soporta permite la inclinación entre 15 y 90° con respecto al eje vertical. La velocidad de rotación y el tiempo de funcionamiento es controlado por un variador de marca Siemens Micromaster 420 y un temporizador EBC HQ 76293 respectivamente. La formación de los aglomerados se ve favorecida por la adición de un aglomerante en forma de finas gotas, las cuales son adicionadas al lecho de partículas por un sistema de aspersión conformado por sistema coaxial de mangueras que transporta la solución de aglomerante y una corriente de aire comprimido hacia una boquilla metálica. El caudal del aglomerante es controlado por una bomba peristáltica de referencia Masterflex® L/S® de Cole-Parmer Instrument Compant. Previo a la elaboración de los aglomerados en el peletizador de tambor se debe preparar la solución de aglomerante, determinar el ángulo de contacto entre el aglomerante y las partículas, y finalmente la relación polvo-aglomerante como se describe a continuación.

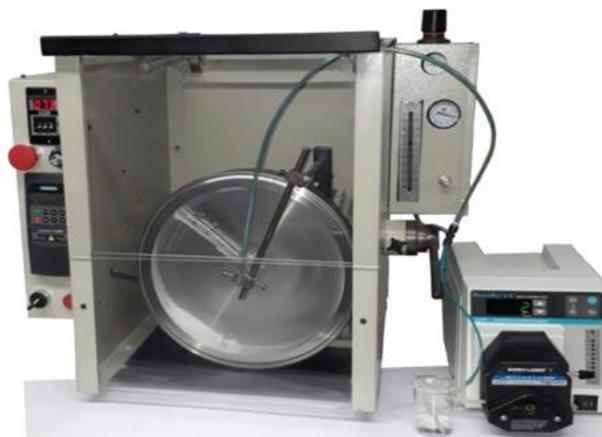


Figura 9. Peletizador de tambor fabricado en la Universidad de Antioquia [61].

### *7.2.1. Preparación de solución de aglomerante.*

La preparación del aglomerante se realizó a través de una disolución al 2,3 % en peso de alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante de grado comercial en agua desionizada tipo II. La preparación del aglomerante se realizó con agitación magnética constante de 800 rpm a una temperatura de 70 °C, con el fin de obtener una viscosidad cinemática de aproximadamente 20 cSt a 25 °C, dado que, a viscosidades superiores a esta, la fragmentación del aglomerante es ineficiente produciendo gotas grandes y a menores viscosidades se reduce la resistencia de los gránulos aglomerados. La viscosidad cinemática fue verificada bajo la norma ASTM D1200-10 [58] y utilizando una copa Ford #3 de marca BYK.

### *7.2.2. Prueba de mojabilidad del aglomerante sobre las partículas.*

Tanto a las mezclas (SZ-Ca y SZ-C), como a la muestra de control sin aditivo (SZ), se les determinó su mojabilidad con la solución aglomerante mediante la prueba de ángulo de contacto. El procedimiento se realizó dejando caer una gota sobre una pastilla de polvo compacto de 10 mm de diámetro y de aproximadamente 2 gramos sin ningún aditivo. Las pastillas de polvo compacto fueron elaboradas mediante el uso de una matriz metálica en la cual se introdujeron los polvos preparados a los que se les aplicó una presión de 25 MPa hasta obtener una forma resistente que permita la medición del ángulo de contacto. Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron mediante el software analizador de imágenes Image J.

### *7.2.3. Relación aglomerante-partículas.*

La relación de la cantidad de aglomerante necesaria para aglomerar el lecho de partículas en gránulos al interior del tambor rotatorio se determinó mediante un método empírico desarrollado por el grupo GIMACYR, el cual consiste adicionar progresivamente gotas de aglomerante a una cantidad determinada de polvo (2,5 g) hasta formar un pellet esférico, con la consistencia estructural y plasticidad adecuadas con ayuda de un amasado manual. Posteriormente, se calcula la cantidad de aglomerante con la resta del peso del pellet húmedo y después de un tiempo de secado. Esta relación se ajusta con un factor de corrección experimental que depende de cada material y el tipo de aglutinante, el cual para este caso fue de 0,4053.

Los parámetros del proceso de aglomeración se muestran en la Tabla 4, los cuales fueron seleccionados de acuerdo a trabajos previos realizados por el grupo de investigación [56], [61], [62]. A pesar de que el proceso convencional de peletización en tambor es usado principalmente para la obtención de gránulos de tamaños entre 2 y 20 mm, se ha demostrado que, mediante este equipo ha sido posible obtener aglomerados de tamaños micrométricos (entre 5 y 106  $\mu\text{m}$ ). En la aglomeración se utilizaron baches de 15 g de los polvos de SZ, SZ-Ca, y SZ-C con volúmenes de aglomerante de 2,4, 2,4 y 2,0 mL respectivamente.

Tabla 4. Parámetros de aglomeración por peletización en tambor rotatorio.

Parámetros de aglomeración	Valores		
	SZ	SZ-Ca	SZ-C
Muestra polvo			
Solución aglomerante	PVA comercial 2,3% p/p		
Peso polvo por bache (g)		15	
Volumen de aglomerante (mL)	2,4	2,4	2,0
Flujo de aglomerante (mL/min)		2	
Angulo de inclinación del tambor (°)		88	
Frecuencia del motor (Hz)		3,75	
Velocidad de rotación tambor (RPM)		75,2	
Presión de aire (Psi)		15	
Flujo de aire (SCFH)		2,4 – 2,6	
Tiempo de aglomeración por bache (s)		100	

### 7.3. Clasificación de los polvos aglomerados.

Los gránulos obtenidos mediante el proceso de aglomeración se secaron a temperatura ambiente durante 5 días aproximadamente, y posteriormente se clasificaron por medio de tamizado en un rango de tamaño correspondientes a las mallas ASTM 140 y 500 (-106 +25  $\mu\text{m}$ ), esto con el fin de obtener gránulos con las características de fluidez y rango de tamaño necesarias para el proceso atomización en llama oxiacetilénica. Aquellas partículas que tenían un tamaño superior a 106  $\mu\text{m}$  fueron disgregadas tamizando nuevamente los gránulos en malla N°140 junto con la adición de microesferas de alúmina sinterizadas hasta completar el paso de todo el polvo por el tamiz.

### 7.4. Atomización en llama oxiacetilénica.

La atomización en llama se llevó a cabo usando una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000<sup>TM</sup> modificada, la cual está sujeta a un brazo robótico Yaskawa Motoman como se muestra en la Figura 10. La antorcha utiliza una mezcla de gases de oxígeno y acetileno que permite alcanzar temperaturas alrededor de 3000 °C y el brazo robótico permite controlar la posición de proyección y la distancia con respecto al colector de polvos.

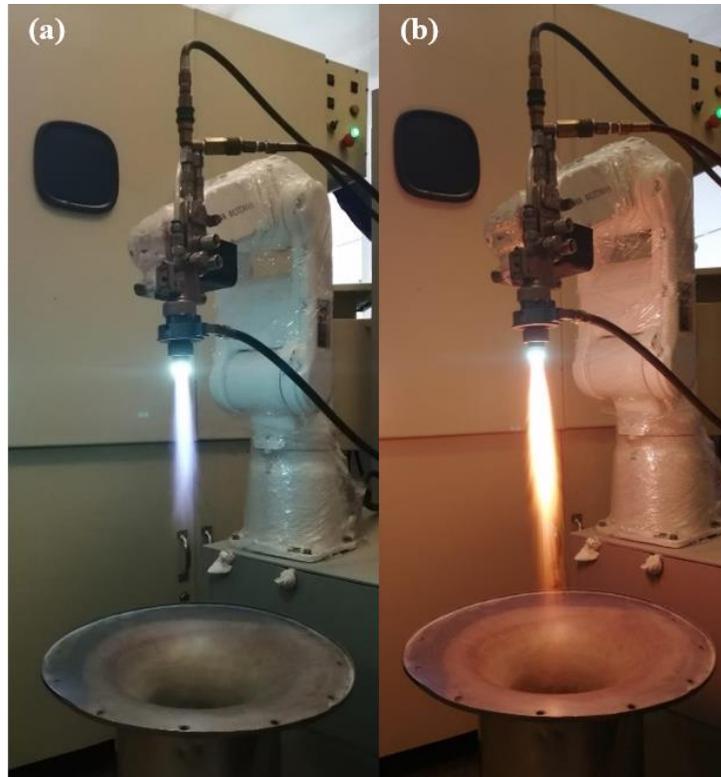


Figura 10. Montaje de atomización con llama oxiacetilénica encendida  
a) sin flujo polvo b) con flujo de polvo

#### 7.4.1. Pruebas de atomización.

La primera prueba de atomización en llama oxiacetilénica se realizó con los gránulos aglomerados de SZ para determinar la morfología y el cambio de las fases cristalinas, para este propósito se escogieron los gránulos con fracción de tamaño entre 75 y 106  $\mu\text{m}$  y se seleccionó dos tipos de llamas que corresponden a la relación acetileno:oxígeno de (1:1,7) y (1:2,5), las cuales fueron nombradas como llama neutra y oxidante respectivamente. La llama neutra corresponde a una relación equimolar de oxígeno y acetileno, con una longitud de zona primaria de mayor energía de 6,8 cm y alcanza una máxima temperatura de aproximadamente 3200  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que en la llama oxidante, la longitud de la zona primaria es de 7,6 cm, sin embargo la temperatura en esta zona es menor (ligeramente inferior a 3100  $^{\circ}\text{C}$ ) [16]. Los parámetros para la atomización se resumen en la Tabla 5 y fueron basados en trabajos previamente realizados por el grupo de investigación.

Posterior a la caracterización de la primera prueba de atomización se determinó que las mejores condiciones para avanzar en el trabajo fueron con la muestra SZ-Ca. Por lo tanto, se realizó la segunda prueba utilizando la fracción de tamaño de partícula más pequeña (-200 +325) de la muestra SZ-Ca y usando una llama oxidante 1:2,5, la cual se llamó SZ-Ca-2. Los demás parámetros

mostrados en la Tabla 5 permanecieron constantes con el fin de lograr un mayor grado de disociación del circón.

Tabla 5. Parámetros de atomización para gránulos de  $ZrSiO_4$  con PVA grado comercial

Parámetros de atomización	Material proyectado			
	$ZrSiO_4$ (PVA 2,3%)			
Nombre de la muestra	SZ	SZ-Ca	SZ-C	SZ-Ca-2
Fracción de tamaño	75 – 106 $\mu\text{m}$		45 – 75 $\mu\text{m}$	
Relación volumétrica de gases $C_2H_2:O_2$	1:1,7 (Neutra)	1:2,5(Oxidante)	1:2,5 (Oxidante)	
Presión de $O_2$ (psi)			50	
Flujo de $O_2$ (l/min)	37			55
Presión de $C_2H_2$ (psi)			12	
Flujo de $C_2H_2$ (l/min)			22	
Presión de $N_2$ (psi)			40	
Flujo de $N_2$ (l/min)			17	
Presión de aire (psi)			30	
Flujo de polvos (g/min)			2,5 – 5,0	
Distancia de atomización (cm)			70	
Boquilla			RL210	
Rotojet			RPA3	

Las partículas obtenidas después del proceso de atomización fueron caracterizadas mediante FRX utilizando un equipo ARL OPTIM'X de Thermo Scientific, así como mediante DRX y MEB utilizando los mismos equipos empleados para caracterizar los polvos de partida. Todo lo anterior, con el fin de determinar condiciones a las que se obtiene mayor descomposición térmica del  $ZrSiO_4$ .

### 7.5. Lixiviación.

Tras el proceso de atomización, se seleccionaron los gránulos que presentaron el mayor grado de fusión, que fue determinado mediante el cambio morfológico de los gránulos durante su atomización (evaluado a partir del análisis realizado por SEM a las partículas antes y después de ser atomizadas por la llama oxiacetilénica), y se sometieron a tres ensayos de lixiviación. Las condiciones a las cuales fueron realizados estos ensayos se establecieron a partir de resultados de investigaciones previas llevadas a cabo por J.M. Ayala et al. y Kamilia A. et al. [34], [63], en las cuales se obtuvo la disociación del circón mediante la adición de CaO, seguida de lixiviación con HCl y NaOH, en la investigación de J.M. Ayala se logró concentrar  $m\text{-}ZrO_2 + HfO_2$  hasta en un 98% en peso.

Para la lixiviación, se prepararon tres tipos de medios: uno alcalino, otro ácido seguido de alcalino, y un tercero alcalino seguido de ácido. El medio alcalino se preparó disolviendo un 20% en peso de NaOH en agua desionizada tipo II, mientras que el medio ácido se obtuvo diluyendo HCl al 20% en volumen a partir de una solución concentrada al 37% en volumen. La digestión alcalina de los gránulos sinterizados se llevó a cabo en un autoclave modelo 25X (ver Figura 11). En este proceso, se introdujo un beaker con la solución de NaOH y los gránulos, y se ajustó la autoclave a una temperatura de entre 125 y 130 °C y una presión de 18 a 24 psi durante un período de 4 horas.

En cuanto a la digestión ácida, la primera muestra se sometió a calentamiento constante a 80 °C en una placa de calentamiento con agitación magnética, debido a que en 20 minutos todo el ácido se evaporó, se decidió cambiar la condición para el siguiente ensayo. Para la segunda prueba con HCl, se redujo la densidad de la pulpa y la temperatura a 50 °C, y la lixiviación se llevó a cabo durante 1 hora. Después de cada etapa de digestión, se filtró el producto con abundante agua desionizada para neutralizar cualquier residuo ácido o alcalino. Finalmente, los polvos resultantes de todo el proceso químico se secaron en una estufa hasta eliminar toda la humedad. A continuación, se describen las características de cada uno de los medios de lixiviación:

- i) *Lixiviación 1 (SZ-Ca-2/LB)*: Lixiviación básica. La densidad de la pulpa para la digestión básica fue de 1g de polvo por cada 50 mL de NaOH 20% p/p
- ii) *Lixiviación 2 (SZ-Ca-2/LA+LB)*: Lixiviación ácida y luego básica. La densidad de la pulpa para la digestión ácida fue de 1g de polvo por cada 5mL de HCl al 20% v/v, y la densidad de la pulpa para la digestión básica fue de 1g de polvo por cada 50mL de NaOH 20% p/p
- iii) *Lixiviación 3 (SZ-Ca-2/LB+LA)*: Lixiviación básica y luego ácida. La densidad de la pulpa para ambas digestiones fue de 1g de polvo por cada 50mL



Figura 11. Autoclave para lixiviación básica.

### *7.6. Caracterización de las partículas lixiviadas.*

La caracterización de las partículas lixiviadas se llevó a cabo con el fin de evaluar si hubo una variación o no del producto mediante los procesos químicos descritos anteriormente, para ello se realizó una determinación de la composición mediante FRX y una caracterización morfológica y de fases realizadas mediante MEB y DRX respectivamente.

## 8. RESULTADOS

### 8.1. Caracterización del polvo de circón en estado de entrega.

#### 8.1.1. Composición química.

Inicialmente se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X con el fin de verificar la composición química del polvo de partida de referencia comercial Armin 05-U. Los resultados permitieron identificar que este material posee aproximadamente 65% en peso de dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) y 33% en peso de  $SiO_2$ , composición que es característica del circón ( $ZrSiO_4$ ) [64]. Adicionalmente, este material está constituido por un poco más de 1% de dióxido de hafnio ( $HfO_2$ ). Este dióxido de hafnio generalmente acompaña al  $ZrO_2$  en cantidades que varían entre 0,5 y 1,5% en peso, debido a que poseen estructuras similares y a la completa solubilidad del hafnio en el circón formando  $HfSiO_4$  [65]. Por último, los óxidos restantes se encuentran en menor proporción como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados del FRX del polvo de partida.

	$ZrO_2$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$HfO_2$	$Fe_2O_3$	Otros
[% en peso]	64,6	32,7	0,37	0,3	1,34	0,07	0,62

#### 8.1.2. Distribución de tamaño de partícula (DTP) y morfología.

En la Figura 12 se presenta el resultado del análisis de DTP para el polvo de partida, en el cual se puede evidenciar que se encuentra en un rango de tamaño entre 0,7 y 4,2  $\mu m$ , lo que implica que debe ser aglomerado para aumentar su tamaño con miras a su atomización en llama oxiacetilénica utilizando un equipo de proyección térmica, en el que las partículas deben tener un tamaño entre 5-110  $\mu m$  aproximadamente.

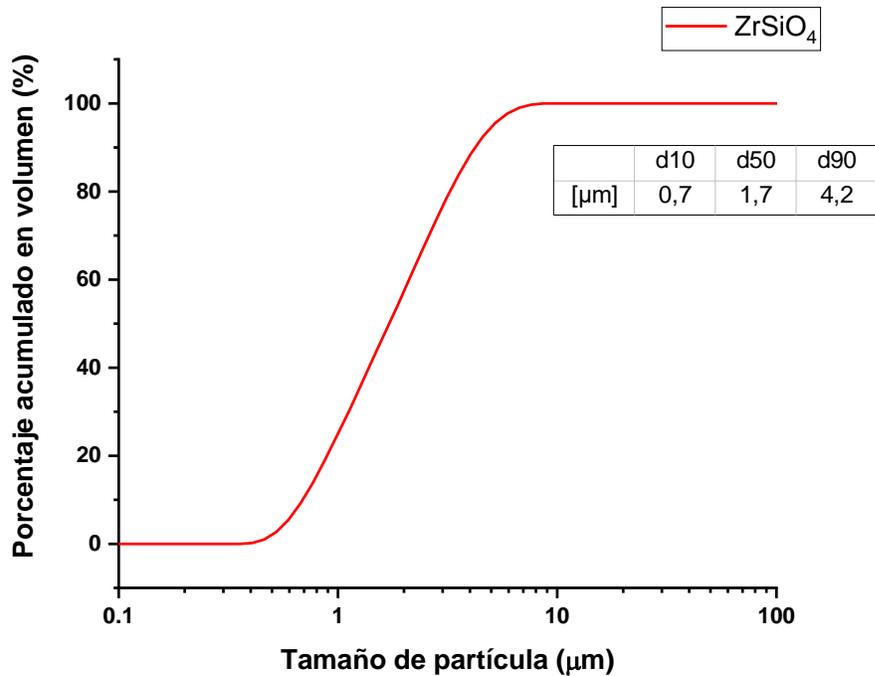


Figura 12. Distribución de tamaño de partícula del polvo comercial Armin 05-U ( $ZrSiO_4$ ).

Una imagen representativa de las tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a las partículas de  $ZrSiO_4$ , se muestra en la Figura 13. En esta imagen se destaca que el polvo tiene un tamaño inferior a  $5 \mu m$  y que en su mayoría las partículas tienden a aglomerarse de manera natural, pero irregular, debido a las fuerzas electrostáticas entre ellas. Por otra parte, es posible ver que las partículas poseen bordes relativamente agudos, lo que indica que probablemente fue sometido a procesos de trituración y molienda para su posterior comercialización.

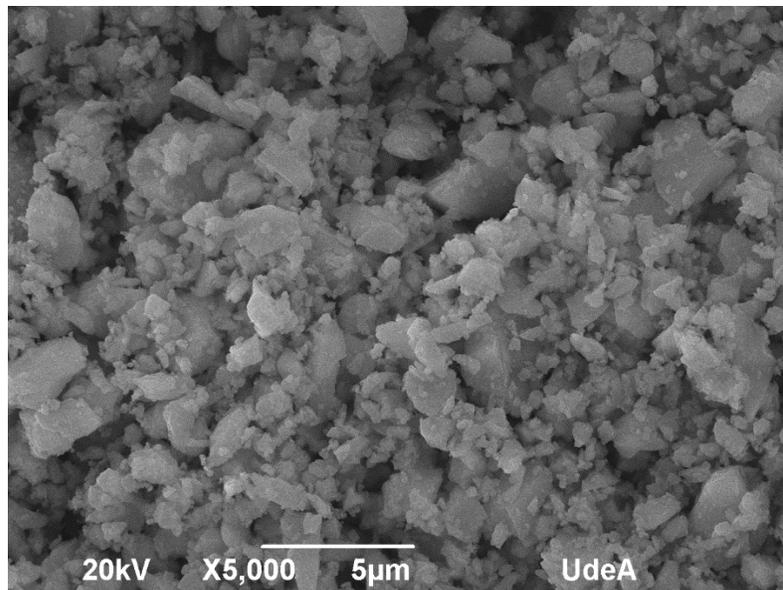


Figura 13. Morfología del polvo de  $ZrSiO_4$  mediante MEB a 5000X.

### 8.1.3. Composición mineralógica y de fases cristalinas.

En la Figura 14 se muestra el difractograma correspondiente al polvo de partida, en donde se evidencia que todos los picos están asociados al  $ZrSiO_4$  y no se evidencia la formación de picos asociados a los otros elementos identificados en menor proporción en el análisis de FRX.

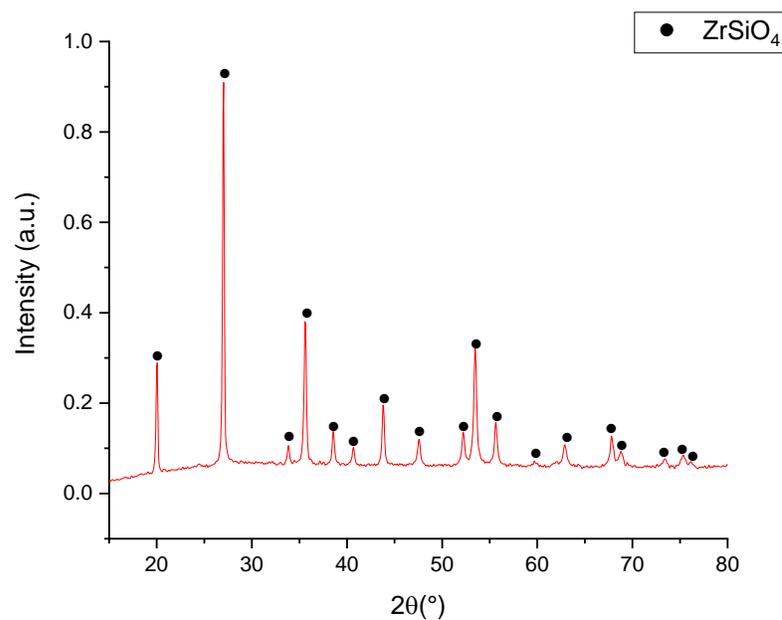


Figura 14. Resultado de DRX del polvo de partida.

## 8.2. Proceso de aglomeración.

### 8.2.1. Mojabilidad de los polvos mezclados.

Una vez se realizaron las mezclas mecánicas del polvo de partida con los agentes fundentes y/o reductores, como se describe en la metodología, se procedió a la elaboración de pastillas de polvo compactado para evaluar su interacción con la solución aglomerante de PVA al 2,3% p/p. Utilizando un estereoscopio digital, se midió el ángulo de contacto en la interfaz entre la superficie de las pastillas compactadas y la solución aglomerante, como se muestran en la Figura 15. Los resultados del ángulo de contacto indican que todos los polvos preparados tiene muy buena interacción con el aglomerante (menor a  $45^\circ$ ), como se muestra en la Figura 16, por lo que se espera que los gránulos aglomerados sean lo suficientemente resistentes para ser usados en las pruebas de atomización, resaltando que las mezclas preparadas (SZ-Ca y SZ-C) tienen mayor interacción con el aglomerante, debido a que el ángulo de contacto es inferior a  $14,5 \pm 1,1^\circ$ , comparado con las partículas de  $ZrSiO_4$  en el cual se obtuvo un ángulo de  $17,5 \pm 2,7^\circ$ .



Figura 15. Medidas del ángulo de contacto en los polvos. a) SZ, b) SZ-Ca, y c) SZ-C.

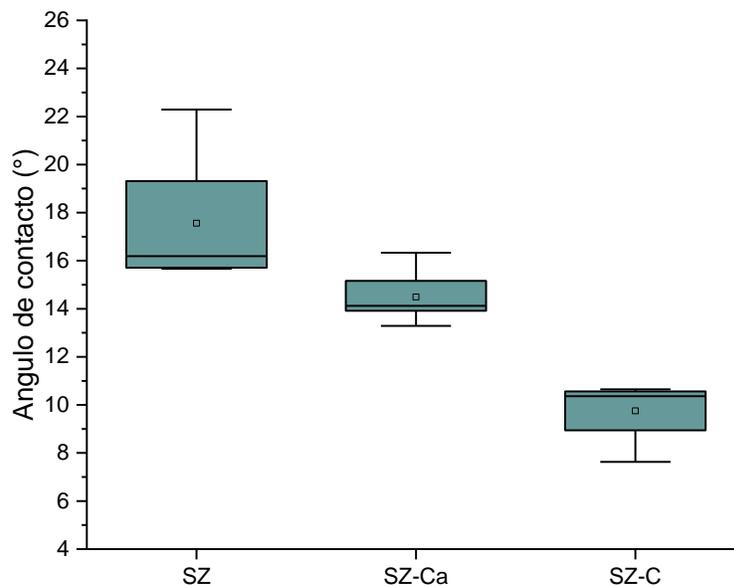


Figura 16. Medidas de los ángulos de contacto entre los polvos prensados y la solución aglomerante de PVA.

### 8.2.2. Determinación de la cantidad de aglomerante.

La Figura 17 muestra los pellets formados para determinar la relación líquido-sólido (L/S), en la cual se observó que los pellets formados por las mezclas SZ, SZ-Ca y SZ-C no poseen ningún problema de plasticidad y por lo tanto, es posible obtener aglomerados de morfologías relativamente redondeadas.

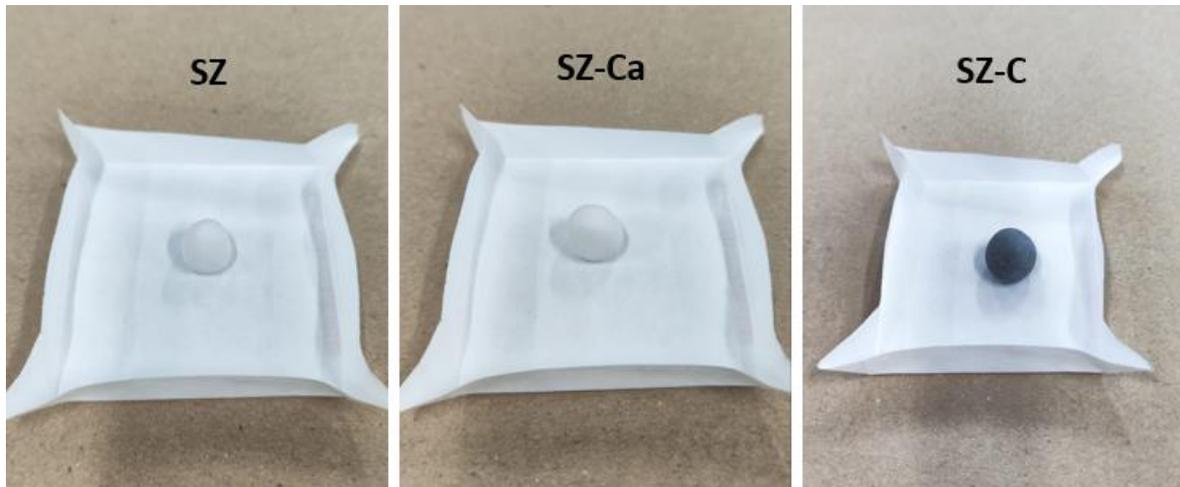


Figura 17. Pellets amasados manualmente para la prueba de la relación S/L.

Las Ecuaciones 2 y 3 fueron utilizadas para determinar el valor de aglomerante requerido para cada aglomeración en el que se incluyó un valor de ajuste con el fin de obtener gránulos de tamaño micrométrico y evitar su crecimiento excesivo, por lo que fue necesario reducir el volumen en 40,53 % con respecto a lo hallado en la prueba del pellet amasado manualmente, teniendo en cuenta que, estos valores de ajuste dependen de cada material a aglomerar.

$$\frac{L}{S} = \frac{\text{Volumen aglomerante a adicionar (V) [mL]}}{1 \text{ gramo de polvo por bache [g]}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$V = m_p * \left(\frac{m_a}{m_h}\right) * \frac{1}{\rho_a} - m_p * \left(\frac{m_a}{m_h}\right) * \frac{1}{\rho_a} * (0,4053) \quad \text{Ecuación 3}$$

En donde:

$m_p$ : Masa de polvo en un bache

$m_a$ : Masa de aglomerante adicionado al pellet esférico

$m_h$ : Masa del pellet luego de amasado manual

$\rho_a$  = densidad de la solución aglomerante

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, se halló la densidad de la solución aglomerante (PVA 2,3%) por medio de un picnómetro y se encontró un valor de  $\rho_a = 1,0019 \text{ g/cm}^3$ , lo cual para fines prácticos es posible hacer la aproximación a la densidad del agua. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la relación L/S para cada mezcla de polvos. En la cual se puede evidenciar que, entre una muestra y otra, varía la cantidad de solución aglomerante admitida en el proceso de peletización. Es por ello que, se hace indispensable esta prueba cuando se están ensayando nuevos materiales.

Tabla 7. Resultados de la relación L/S.

	SZ	SZ-Ca	SZ-C
mL solución/15g polvo	2,4	2,4	2,0
Relación L/S	0,16	0,16	0,13

### 8.2.3. Rendimiento de aglomeración.

En la Tabla 8 se muestra el rendimiento de la aglomeración para cada polvo, el cual es hallado por medio de tamizado y se calcula a partir del porcentaje de gránulos que queda retenido en la fracción de mallas -140 +500, que corresponde a los tamaños de partícula entre 106 y 25  $\mu\text{m}$ . Los resultados indican que el rendimiento más pobre fue con la mezcla SZ-C y se debe principalmente a que durante la aglomeración se observó el taponamiento de la boquilla, lo que dificultó el proceso de aglomeración. Por otro lado, si bien en las pruebas de mojabilidad y relación (L/S) se observó una buena integración del aglomerante y la formación del aglomerado, los gránulos experimentaron mayor fragmentación durante el tamizado debido a que el carbón adicionado a la mezcla tiene menos afinidad con el agua y por ende con el aglomerante por lo que puede causar friabilidad a estos gránulos. Sin embargo, se obtuvo la cantidad necesaria para realizar las pruebas de atomización.

Tabla 8. Rendimiento de aglomeración.

	Rendimiento [%]
SZ	46,68
SZ-Ca	57,42
SZ-C	29,54

### 8.3. Atomización en llama oxiacetilénica de la fracción -140 +200.

En la Figura 18 se presentan las imágenes MEB de la muestra de control (SZ), la cual corresponde al circón aglomerado con PVA sin agentes fundentes y/o reductores, antes y después de pasar por las llamas neutra y oxidante, como se muestra en la Figura 18. a y b. En las imágenes se puede observar que, a pesar de las altas temperaturas alcanzadas en la llama neutra, su cambio en la morfología no fue significativo, lo que indica que las partículas no se fundieron completamente durante el proceso de atomización. Sin embargo, la llama oxidante logró mayor grado de

sinterización y una ligera fusión en la superficie de los gránulos como se observa en la Figura 18. f.

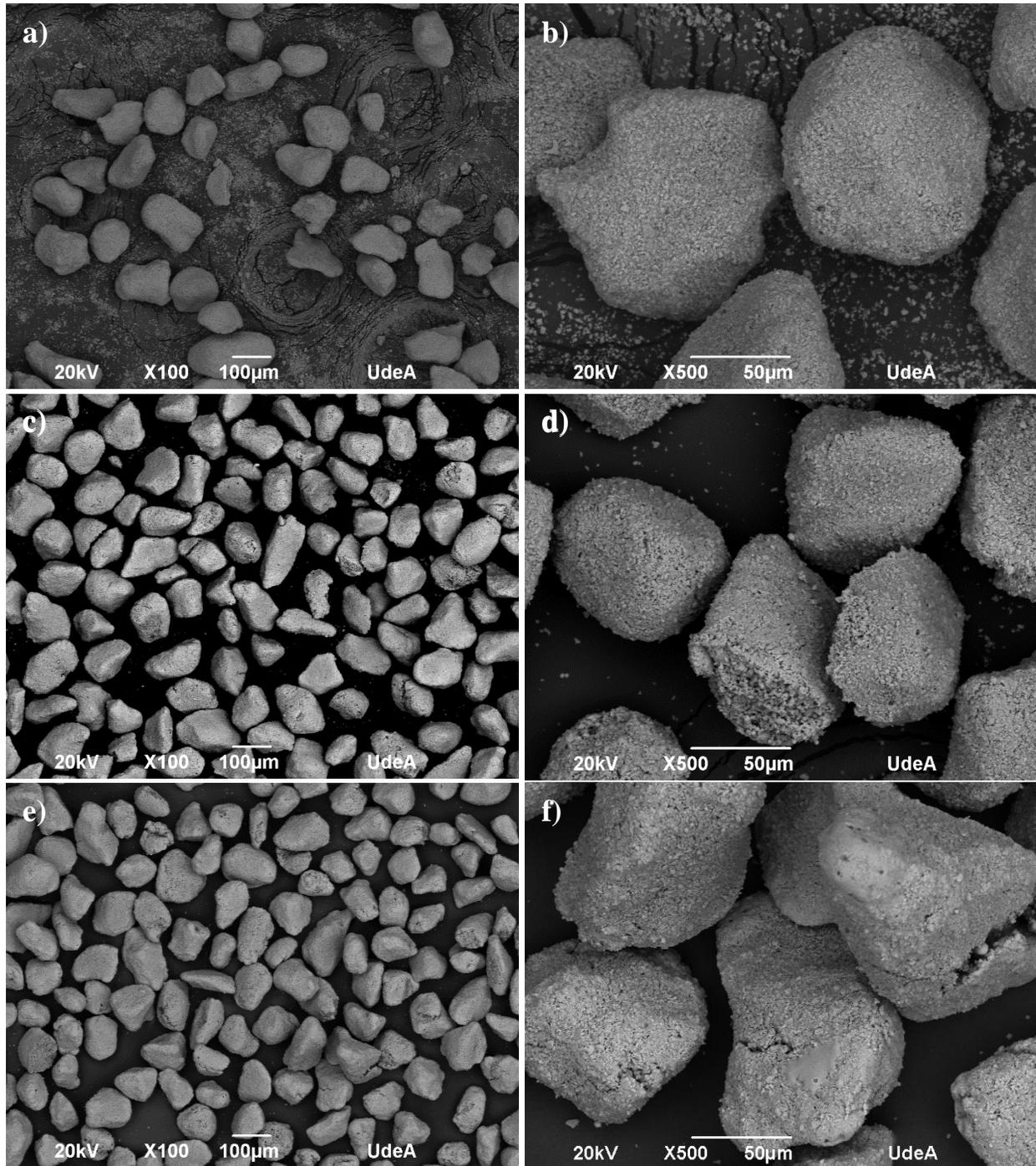
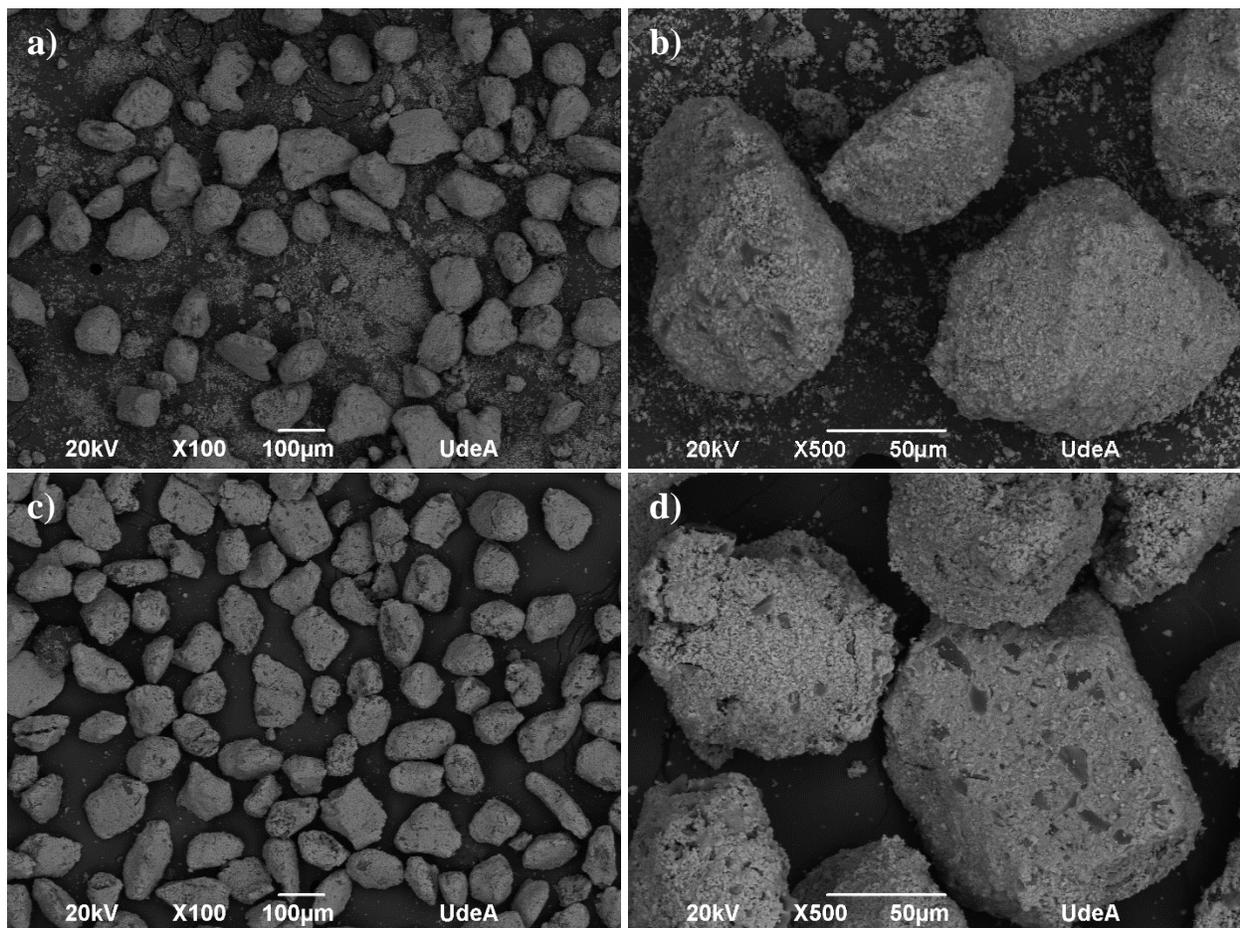


Figura 18. Gránulos de SZ sin aditivos. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e) y f) llama oxidante.

En la Figura 19 se muestran los gránulos de SZ co-aglomerados con carbón, antes y después de ser atomizados. Los gránulos obtenidos con menor grado de fusión fueron los atomizados en la llama neutra, mientras que en los gránulos atomizados en la llama oxidante se observan un mayor grado de sinterización en su superficie. Los gránulos obtenidos mediante este tratamiento son similares a los observados en la atomización de la muestra de control (SZ). Además, aún se observa la presencia de partículas de carbón que no se volatilizaron durante su paso por la llama, al igual que algunos gránulos cubiertos aleatoriamente por una capa de partículas de carbón y que no fueron observados en los gránulos antes de atomizar. Esto puede ser debido a que en los gránulos sin atomizar podía haber presencia de pequeñas partículas de SZ en forma de “polvillo” que se encontraban levemente ligadas a la superficie del gránulo y se desprendieron durante su paso por la llama, como se observa en las imágenes de la Figura 19.



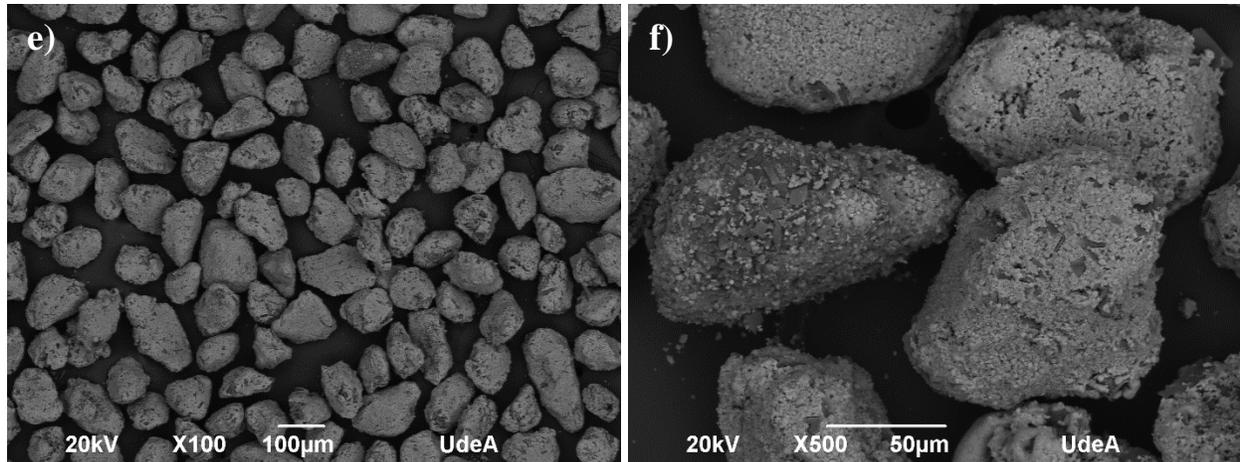


Figura 19. Gránulos de SZ-C. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e) y f) llama oxidante.

Con el fin de evaluar si con las mezclas de SZ-C se logró una reducción carbotérmica de la sílice en vuelo para enriquecer el material en  $ZrO_2$  sin necesidad de usar métodos químicos, como se mostró en la Reacción 8, se realizó una caracterización de la composición química por FRX de las muestras atomizadas. Los resultados mostraron que, después de la atomización en la llama neutra y oxidante y, a pesar de los leves cambios en las proporciones en peso, hubo una remoción de aproximadamente del 50% en peso de  $SiO_2$ , con respecto a la concentración inicial, como se muestra en la Tabla 9. Es posible resaltar que otros autores han logrado la completa remoción en vuelo de  $SiO_2$  por medio de antorchas de plasma DC de arco no transferido, la cual alcanzó una mayor descomposición a mayor temperatura y fue necesario la optimización de la relación molar circon:carbón [30], [32], [42], [43].

Tabla 9. FRX de las muestras SZ-C antes y después de atomizar.

Muestra	Estado	% P/P			
		$ZrO_2$	$SiO_2$	$HfO_2$	C
SZ estado de entrega	Sin atomizar	64,60	32,70	1,34	-
SZ-C	Llama neutra 1:1,7	$72,90 \pm 0,22$	$16,97 \pm 0,19$	$1,70 \pm 0,06$	6,18
SZ-C	Llama oxidante 1:2,5	$73,65 \pm 0,22$	$16,08 \pm 0,18$	$1,70 \pm 0,06$	6,28

En la Figura 20 se presentan los gránulos co-aglomerados con un agente fundente ( $CaCO_3$ ), antes y después de atomizar. Allí es posible observar que el cambio en la morfología, debido a un mayor grado de fusión de las partículas, es mucho más evidente que en las muestras anteriores. Adicionalmente, las partículas obtenidas de la atomización con llama oxidante tuvieron un mayor grado de esferoidización, que las partículas obtenidas de la atomización con llama neutra.

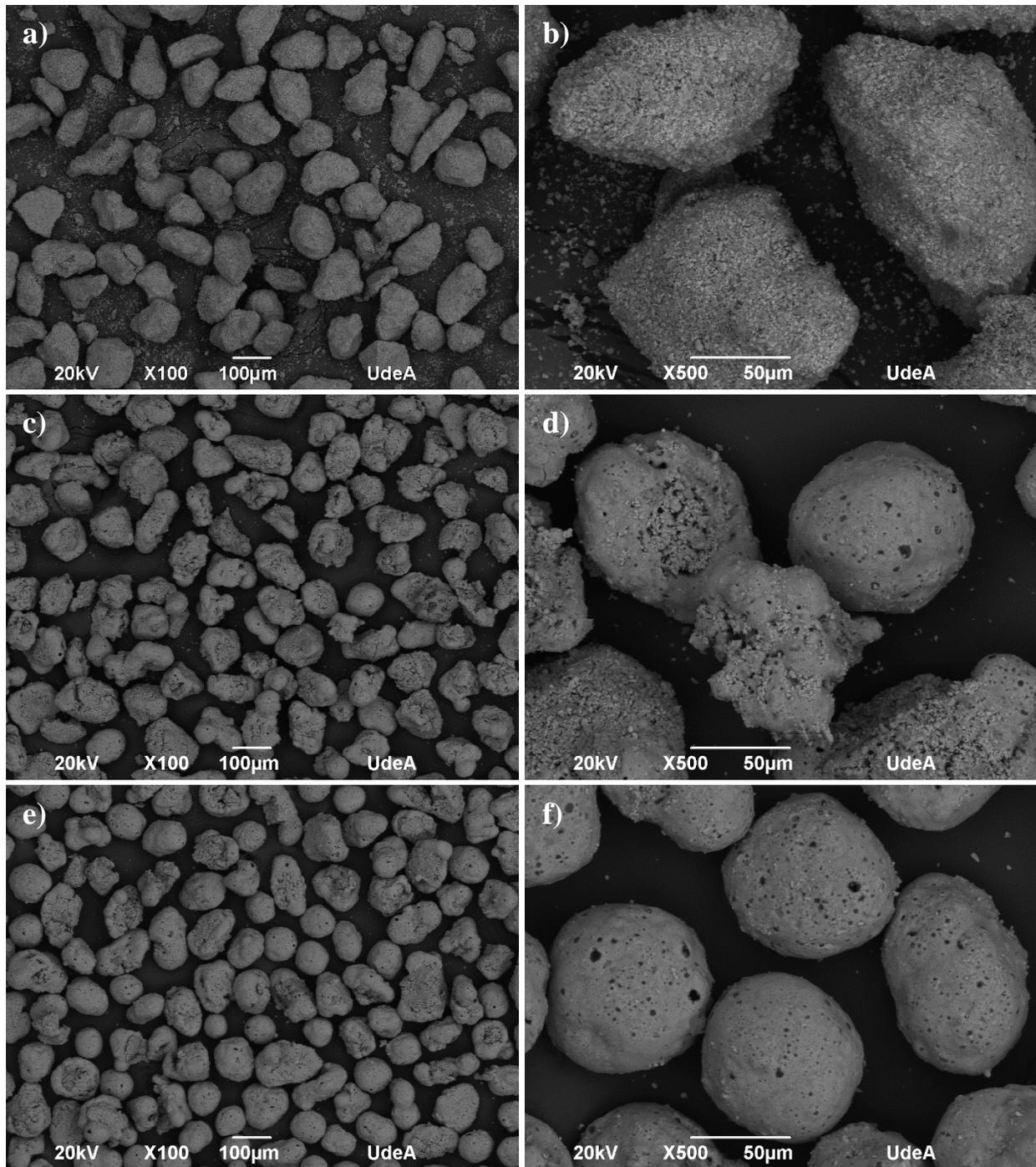


Figura 20. Gránulos de SZ-Ca. Imágenes a), b) Sin atomizar c), d) llama neutra e), f) llama oxidante.

En la Figura 21 se muestran las partículas de SZ-Ca a mayores aumentos (2000X y 10000X), haciendo énfasis en el interior y alrededor de los poros presentes en su superficie, esto es debido a que se observó la formación de precipitados que concuerdan con lo reportado por otros autores, que indican que, aquellas partículas de color blanco pueden ser el inicio de la formación de  $ZrO_2$  y

la matriz más oscura, una fase vítrea compuesta por los elementos restantes [26], [30], [32], [33], [66].

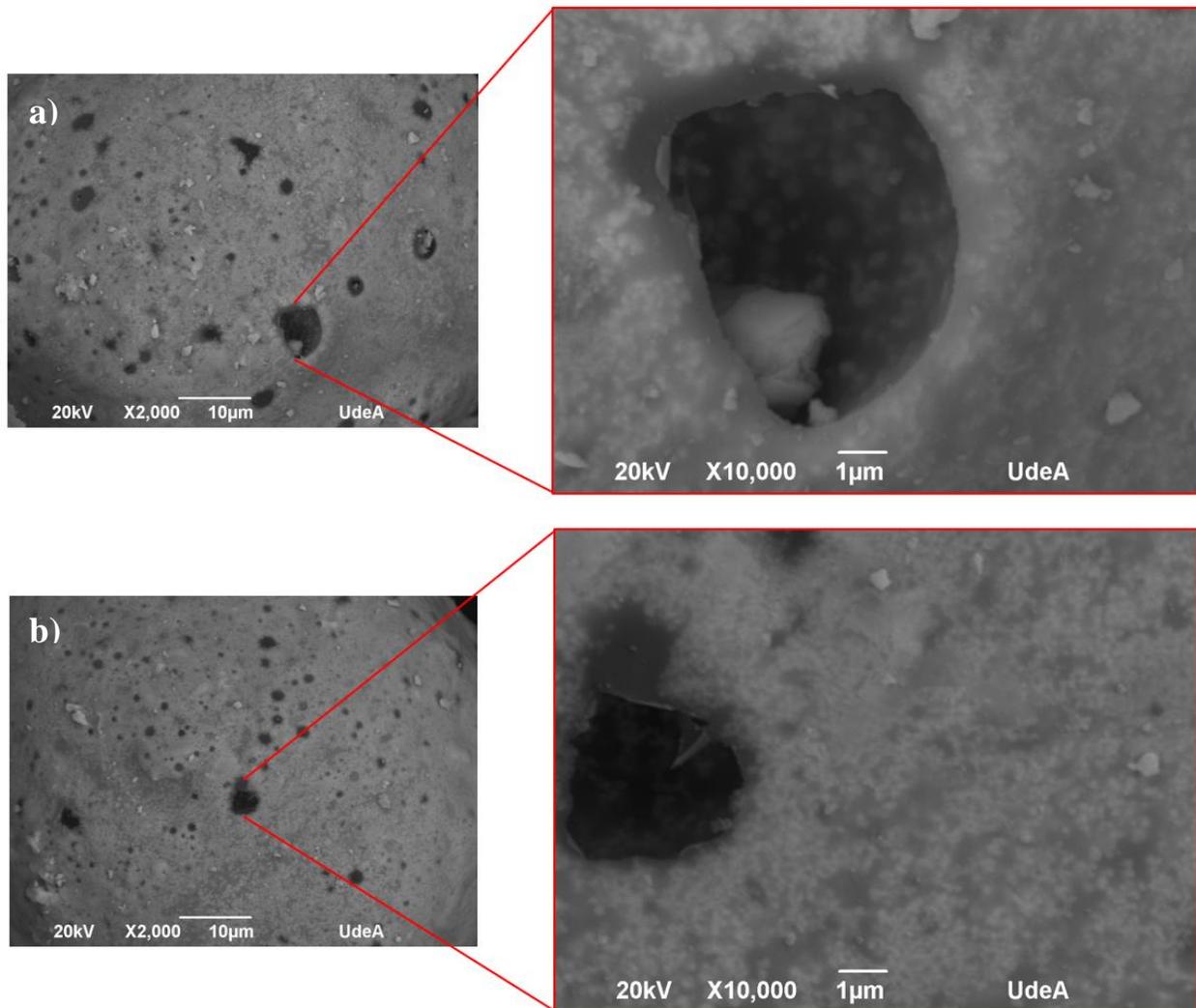


Figura 21. Partículas SZ-Ca atomizadas tomadas a 2000X y 10000X. a) llama neutra b) llama oxidante.

### 8.3.1. Análisis de DRX de los polvos atomizados.

Las muestras SZ, SZ-C y SZ-Ca atomizadas con llama neutra y oxidante fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) con el fin de determinar los cambios de fase ocurridos durante su tratamiento térmico en cada una de estas llamas y producto de su interacción con los agentes adicionados (carbón y  $\text{CaCO}_3$ ). En la Figura 22 se reporta la recopilación de todos los difractogramas y sus diferencias en intensidades relativas. Inicialmente, es posible observar que alrededor del ángulo  $2\theta = 27^\circ$  el pico principal de la fase cristalina de circonio disminuye en intensidad con respecto a las demás muestras, siendo las tratadas con llama 1:2,5 las que poseen menor intensidad, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante MEB, ya que éstas

fueron las muestras con mayor tratamiento térmico. Sin embargo, cabe resaltar que la disociación del circón no se logra completamente. Por otra parte, es posible ver en las muestras SZ y SZ-C que, alrededor del ángulo  $2\theta = 30^\circ$  comienza la aparición de nuevos picos pertenecientes principalmente a dos fases diferentes: la primera es la circona monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) y la segunda es la circona tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) cuya transformación es debido a las altas temperaturas alcanzadas y, su estabilización es debido al enfriamiento rápido intrínseco de la técnica de atomización en llama. En las muestras atomizadas con  $\text{CaCO}_3$  es posible observar la desaparición de la fase  $m\text{-ZrO}_2$  y la estabilización de la nueva fase cristalina identificada como circona cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ), lo cual indica que, el aumento en las intensidades relativas de la fase tetragonal con respecto a las otras muestras y la aparición de una nueva fase es debido a la difusión del  $\text{CaO}$  en la red cristalina de la  $\text{ZrO}_2$ , obteniendo así circona parcialmente estabilizada con calcia (CSZ).

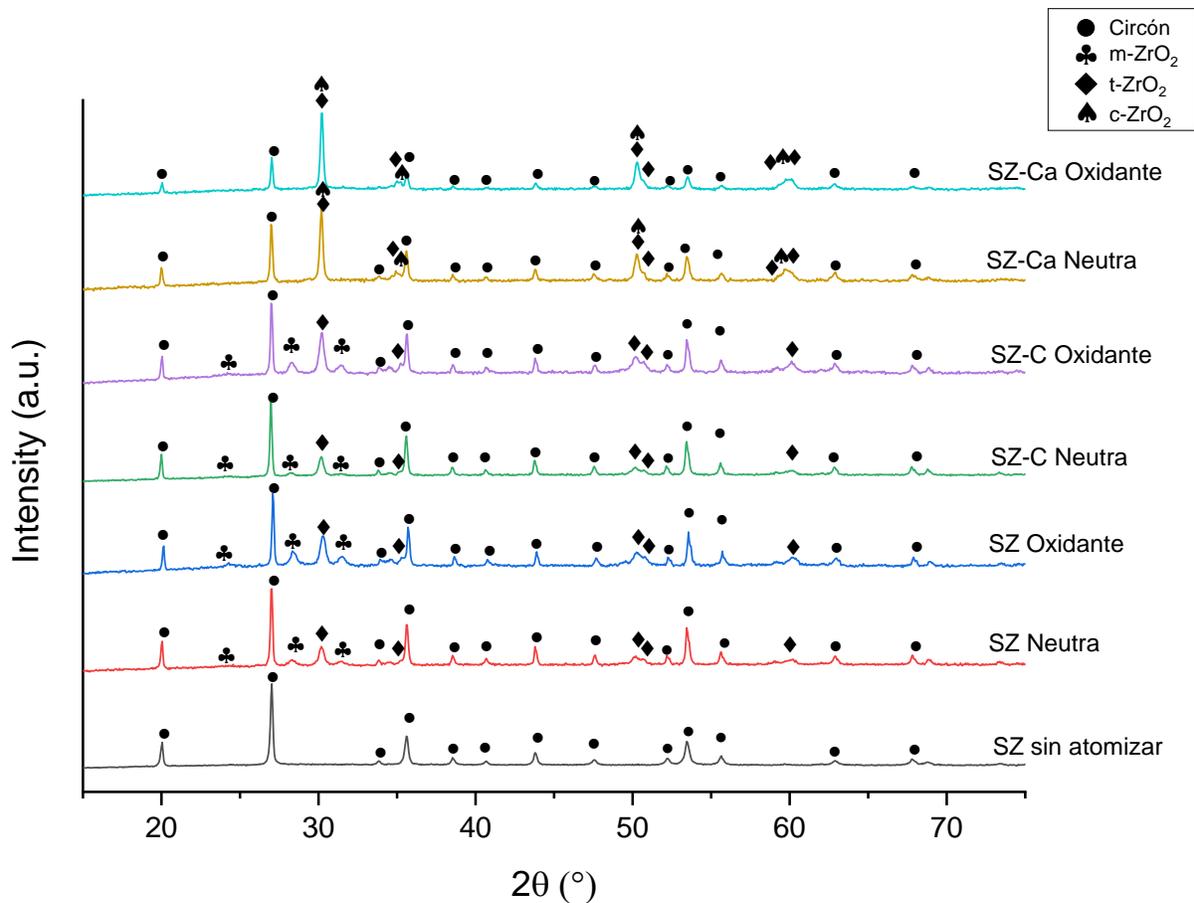


Figura 22. Diffractogramas de las muestras SZ, SZ-C y SZ-Ca, tratadas con llama 1:1,7 (neutra) y 1:2,5 (oxidante).

Debido a que los picos correspondientes a las fases cristalinas  $t\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$  en las muestras de SZ-Ca, aparecen en algunas posiciones similares, existe la posibilidad de que se genere cierta confusión al intentar identificarlos. No obstante, en la Figura 23 se ilustra cómo se logró una

diferenciación precisa entre estas fases. Esto fue posible gracias a una minuciosa observación de los ángulos  $2\theta$ , especialmente alrededor de los valores de  $35^\circ$  y  $60^\circ$ , donde se destacan las diferencias en las posiciones y las intensidades que permiten la discriminación entre ambas fases.

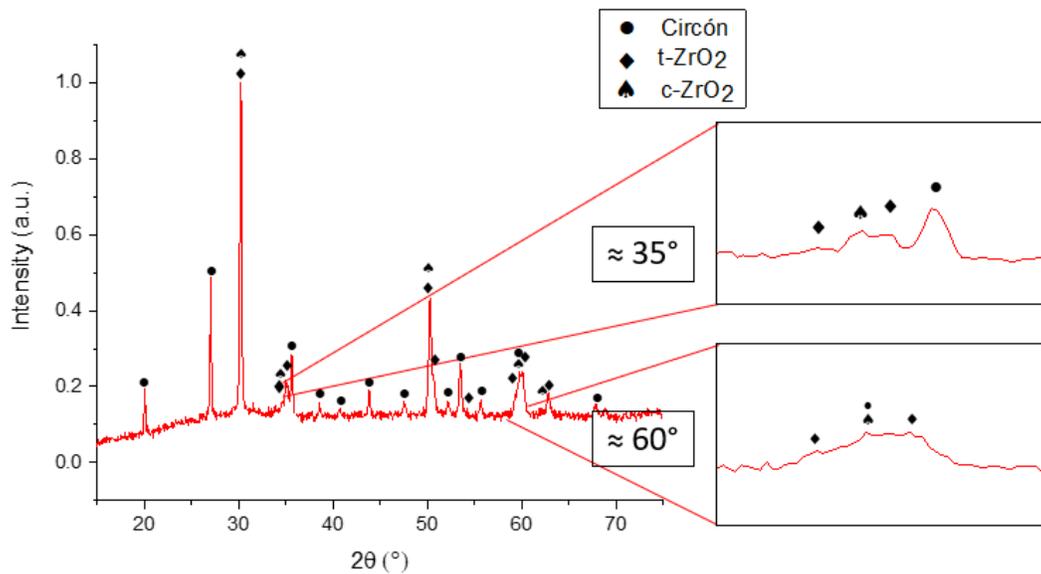


Figura 23. Difractograma de la muestra SZ-Ca-Oxidante con acercamientos en  $2\theta \approx 35^\circ$  y  $60^\circ$ .

### 8.3.2. Cuantificación de fases presentes.

La cuantificación de las fases se realizó por medio del Software MAUD (Materials Analyses Using Diffraction), el cual usa el método de refinamiento por Rietveld para determinar tanto el porcentaje de cada fase cristalina, como el porcentaje de fase amorfa, y de acuerdo con los resultados, conocer el grado de disociación del circón mediante los tratamientos térmicos realizados por la llama oxiacetilénica. La Tabla 10 muestra el porcentaje de cada fase en el polvo de partida y aquellas que fueron atomizadas en llama 1:1,7 y 1:2,5. Los resultados muestran que el porcentaje de la fase amorfa en el polvo inicial es bastante elevado, esto se debe posiblemente a que el polvo sufrió deformaciones en la estructura cristalina durante el proceso de molienda antes de su comercialización. Por otra parte, es posible confirmar lo observado mediante MEB, en donde a medida que el tratamiento térmico era más energéticamente intenso, el porcentaje de circón en la muestra disminuye, lo que indica que se logra disociar mayor cantidad.

Tabla 10. Cuantificación de las fases presentes en las muestras de la primera prueba de atomización.

Muestra	Estado	% de fases				
		Zircón	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	c-ZrO <sub>2</sub>	Amorfa

SZ estado de entrega	Sin atomizar	68,37 ± 0,00	-	-	-	31,63 ± 1,85
SZ	Llama neutra 1:1,7	48,20 ± 0,00	4,38 ± 0,42	13,95 ± 0,36	-	33,44 ± 4,96
SZ-C		42,69 ± 0,00	3,09 ± 0,24	12,92 ± 0,22	-	41,28 ± 2,55
SZ-Ca		25,12 ± 0,00	-	13,08 ± 0,52	9,55 ± 0,41	52,24 ± 3,11
SZ	Llama oxidante 1:2,5	20,59 ± 0,00	25,49 ± 0,64	11,68 ± 0,22	-	42,23 ± 2,01
SZ-C		25,21 ± 0,00	19,53 ± 0,50	16,80 ± 0,23	-	38,45 ± 2,31
SZ-Ca		14,78 ± 0,00	-	18,14 ± 0,56	9,07 ± 0,37	58,00 ± 3,12

La disminución del circón remanente en las partículas atomizadas y el aumento en el porcentaje de fase amorfa, especialmente en las muestras SZ-Ca, es posible que se deba principalmente a que estas muestras alcanzaron su temperatura de fusión y, debido al enfriamiento rápido de los gránulos durante el vuelo, no se logró la formación de precipitados de cristales de ZrO<sub>2</sub>, quedando diseminadas en la fase vítrea. Esto es posible evidenciarlo en el EDS de la superficie de una partícula mostrado en la Figura 24, en donde la matriz (gris más oscuro) está enriquecida en Ca, Si y Zr con porcentajes en peso de 12,28, 14,82, y 42,26 % respectivamente. Por otra parte, el segundo punto analizado (Figura 24b), correspondiente a la zona más clara, está conformado principalmente por Zr y Si con porcentajes en peso de 57,16 y 19,17 % respectivamente, mientras que el contenido de Ca es de 1,13 % en peso, esto permite pensar en una disociación en óxidos de los principales componentes del circón.

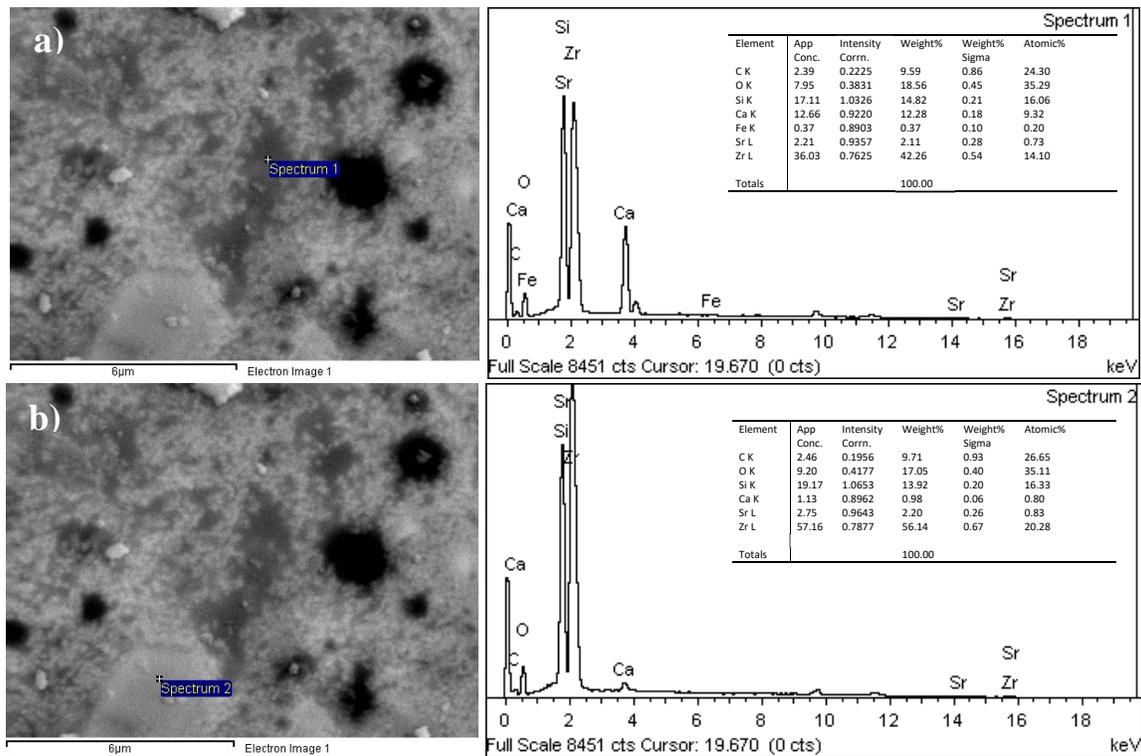


Figura 24. SEM-EDS de la superficie de una partícula de SZ-Ca atomizada con llama 1:2,5.  
a) Punto 1 b) Punto 2.

#### *8.4. Atomización de SZ-Ca en llama oxidante de la fracción entre 45 y 75 $\mu\text{m}$ .*

A partir de la transformación de  $\text{ZrSiO}_4$  obtenida en los primeros ensayos de atomización, se llevó a cabo un segundo ensayo utilizando la llama oxidante (1:2,5) para tratar térmicamente los gránulos con tamaños entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  obtenidos con la mezcla SZ-Ca, los cuales fueron nombrados como SZ-Ca-2. La Figura 25 muestra los resultados obtenidos, que en contraste con las partículas de la Figura 20 d y f), es posible observar la formación de cristales de  $\text{ZrO}_2$  en forma de esferulitas bien definidas como las reportadas por S. Manikandan et al [32], las cuales están rodeadas de una matriz vítrea que posiblemente está enriquecida en  $\text{SiO}_2$  ya que la  $\text{ZrO}_2$  que inicialmente estaba difundida en la matriz, migra hacia los cristales para dar lugar a esta formación. Basado en las escasas investigaciones sobre los mecanismos de formación de este tipo de morfologías y, teniendo en cuenta los resultados que se han obtenido a partir de la mezcla de circon- carbón, que fue disociada por medio de atomización por plasma, se podría indicar que la disociación no solo es influenciada por el tipo de fundente utilizado, sino que también por la energía suministrada a los gránulos durante el tratamiento térmico. Sin embargo, en este caso, a pesar de la menor temperatura de la llama oxiacetilénica (comparado con un jet de plasma), fue posible disminuir la energía requerida para la disociación del  $\text{ZrSiO}_4$ , mediante la adición del  $\text{CaCO}_3$  debido a su acción fundente, mientras que la adición de carbón (mostradas en la Figura 19) no fue suficiente para lograr el mismo efecto.

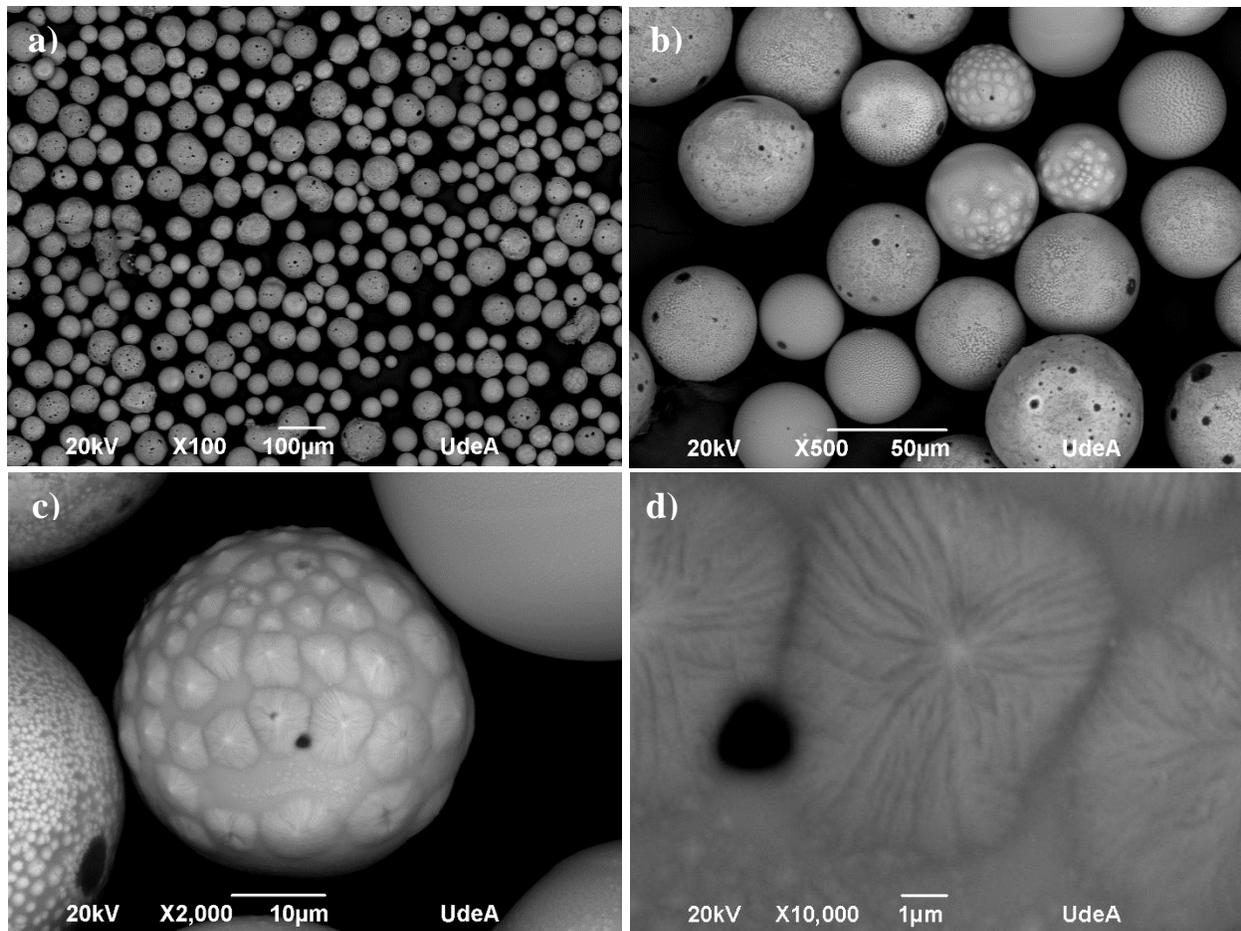


Figura 25. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2 (-200 +325) en llama 1:2,5. a) 100X. b) 500X. c) 2000X. d) 10000X.

A partir de lo mencionado anteriormente, se evidencia que las partículas de menor tamaño tienen la capacidad de cristalizar el  $ZrO_2$  en forma de esferulitas, mientras que las partículas más grandes aún se encuentran en una fase de transición. En consecuencia, es posible categorizar estas partículas en dos grupos distintos: el primero se nombrará como “Partículas Sin Esferulitas en Superficie” (PSES), y el segundo se nombrará como “Partículas con Esferulitas en Superficie” (PES). Posterior a su clasificación, fue posible hallar el DTP de cada grupo de partículas por medio del software de análisis de imagen “Image J” (Ver Figura 26). Aquí se encontró que el tamaño promedio de las PSES es  $63,32 \pm 11,66 \mu\text{m}$ , mientras que el de las PES es  $45,84 \pm 5,73 \mu\text{m}$ . Esto indica que la formación de estas microestructuras está correlacionada con la historia térmica de las partículas al solidificarse, la cual depende del tamaño de partícula, su trayectoria por la llama y de la entalpía alcanzada por la llama.

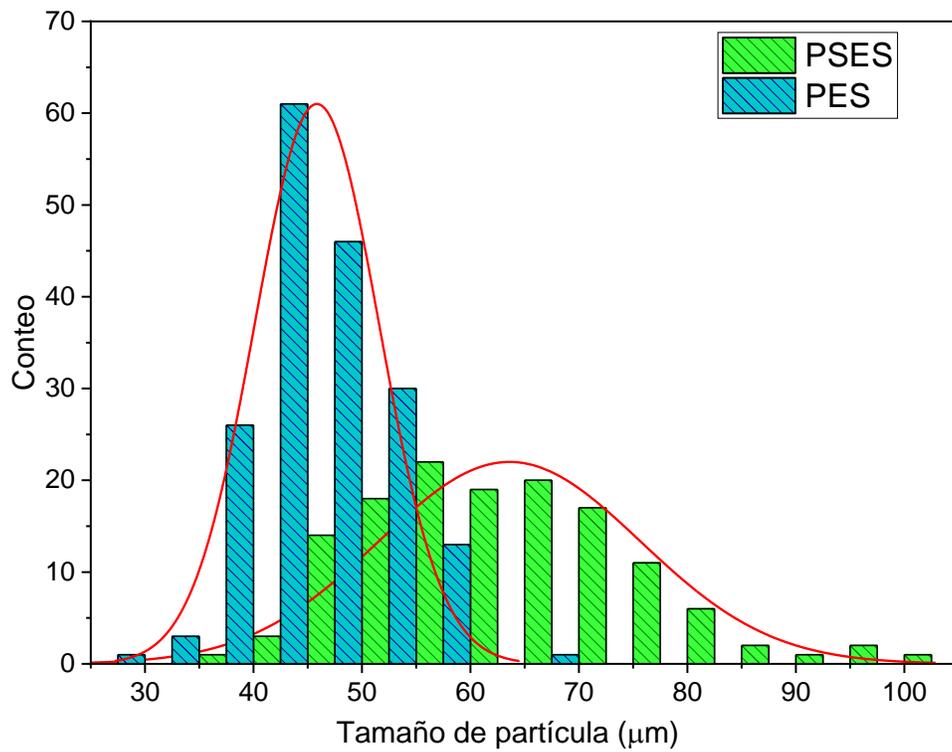
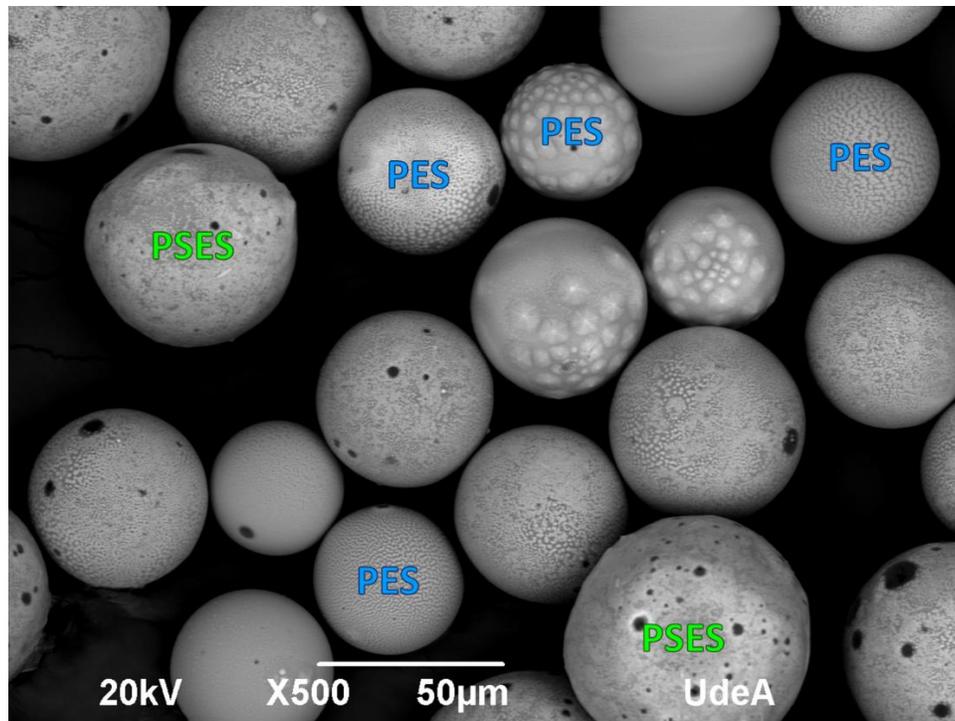


Figura 26. Presentación de partículas fundidas de SZ-Ca-2 con esferulitas en superficie (PES) y partículas sin esferulitas en superficie (PSES) a) MEB a 500X. b) DTP de partículas categorizadas.

Según una investigación realizada por Le Fu et al. [67], en donde se estudió la formación de los cristales de t-ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> amorfa a partir de una mezcla de polvos de ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> obtenidos mediante el proceso de sol-gel. Estos polvos se fundieron utilizando la técnica de levitación aerodinámica (ALT) junto con un láser de alta energía, lo que los llevó a temperaturas de 2000 °C y 3000 °C, y luego se enfriaron rápidamente al retirar la fuente de calor.

Descubrieron que hay dos mecanismos de cristalización diferentes según la temperatura alcanzada. A 3000°C, se observó la presencia de iones de Zr<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup> en estado líquido. Durante el enfriamiento, se formaron dos líquidos inmiscibles con morfologías irregulares: uno rico en SiO<sub>2</sub> y otro en ZrO<sub>2</sub>. A medida que la temperatura disminuía y debido al enfriamiento rápido, ocurrió un fenómeno de cristalización heterogénea de t-ZrO<sub>2</sub> dentro del líquido rico en Zr hasta que finalmente todo el líquido se convirtió en t-ZrO<sub>2</sub>.

Por otro lado, a 2000°C, ocurrió una fusión parcial de la partícula, en donde, al igual que el caso anterior, existía presencia de un líquido que contenía iones Zr<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>. Sin embargo, también habían partículas de t-ZrO<sub>2</sub> que no se fundieron completamente y actuaron como núcleos para la formación de cristales homogéneos a través de una reacción en estado sólido cuando el líquido rico en Zr cristalizó en t-ZrO<sub>2</sub> durante el proceso de solidificación. En ambos casos, la matriz rica en sílice permaneció vítrea. Esto permite entender la formación de cristales de t-ZrO<sub>2</sub> y predecir la formación de la fase vítrea rica en SiO<sub>2</sub> a partir de la solidificación de las partículas de circonio atomizadas en llama oxiacetilénica. Lo anterior es potenciado por la utilización de la llama oxidante en la atomización de partículas finas como las correspondientes a la fracción entre 45-75 µm.

A partir de las observaciones de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) (Figuras 21, 24, 25 y 26) y su relación con la distribución de tamaños, es posible proponer un mecanismo de formación de los cristales. En un principio, a medida que las partículas de ZrSiO<sub>4</sub> son calentadas, se inicia un proceso de disociación de esta fase en ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, lo cual incrementa con la temperatura, alcanzándose la máxima disociación cuando las partículas llegan a su estado de fusión.

Aunque a temperatura ambiente la única fase del ZrO<sub>2</sub> que debería estar presente es la monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>), la alta velocidad de enfriamiento puede retener parcialmente la fase tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>). Además, el CaO, que proviene del CaCO<sub>3</sub> utilizado como fundente, no solo puede retener la fase tetragonal, sino que también tiene la capacidad de estabilizar la fase cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>), especialmente en aquellas partículas que por su menor tamaño y alto grado de tratamiento térmico en la llama oxiacetilénica oxidante logran un alto grado de fusión.

Una vez todo el ZrSiO<sub>4</sub> se ha disociado, da lugar a la nucleación de pequeños granos (del orden de nanómetros y de color blanco identificado en las imágenes de MEB) de t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub> con una morfología prácticamente esférica. Estos precipitados se encuentran embebidos en una matriz (de color gris oscuro identificado en las imágenes de MEB) compuesta por iones disueltos de Zr<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y O<sup>2-</sup>.

La difusión de los iones de Zr hacia los precipitados, enriquece la fase de  $ZrO_2$  formada, y da inicio a la etapa de crecimiento. Durante esta fase, los precipitados adquieren gradualmente la morfología característica de esferulitas y el crecimiento está controlado por la coalescencia de dos granos adyacentes, culminando en la formación de granos de tamaño micrométrico.

Es importante resaltar que el material atomizado corresponde a partículas submicrométricas aglomeradas y por lo tanto, aunque en los gránulos que por su mayor tamaño y por la menor energía térmica recibida durante su atomización en la llama oxiacetilénica neutra, parecieran no haber alcanzado la fusión, las partículas submicrométricas que los conforman si pueden haberlo logrado, al menos aquellas que se encuentran en la superficie de los aglomerados y por lo tanto, la máxima disociación y la formación de  $ZrO_2$  sí puede darse en su interior.

### *8.5. Pruebas de lixiviación.*

Los ensayos de lixiviación se realizaron con el fin de lograr concentrar la circonita para obtener un producto más puro.

#### *8.5.1. Muestra SZ-Ca-2/LB.*

En las imágenes de la Figura 27 se muestran las partículas obtenidas luego del tratamiento químico realizado mediante digestión básica con NaOH al 20% p/p, con el fin de hacer un ataque parcial de la fase vítrea rica en sílice y formar silicatos de sodio que son solubles en medio acuoso. En ella se puede evidenciar que la lixiviación no fue completa, ya que los cristales de circonita no se lograron separar de las partículas, lo que indica que aún hay una matriz vítrea que soporta dichos precipitados. Sin embargo, es posible observar que los granos fueron recubiertos por una fase que posiblemente provenga de un silicato de sodio amorfo en forma de gel, ya que el sodio está presente en el análisis de FRX mostrado en la Tabla 11 pero no se encuentra ninguna fase asociada a este elemento en el análisis de DRX que se presentará más adelante. Este gel formado por la lixiviación no logró ser eliminado completamente durante el lavado de los polvos generando uniones entre partículas por medio de puentes sólidos.

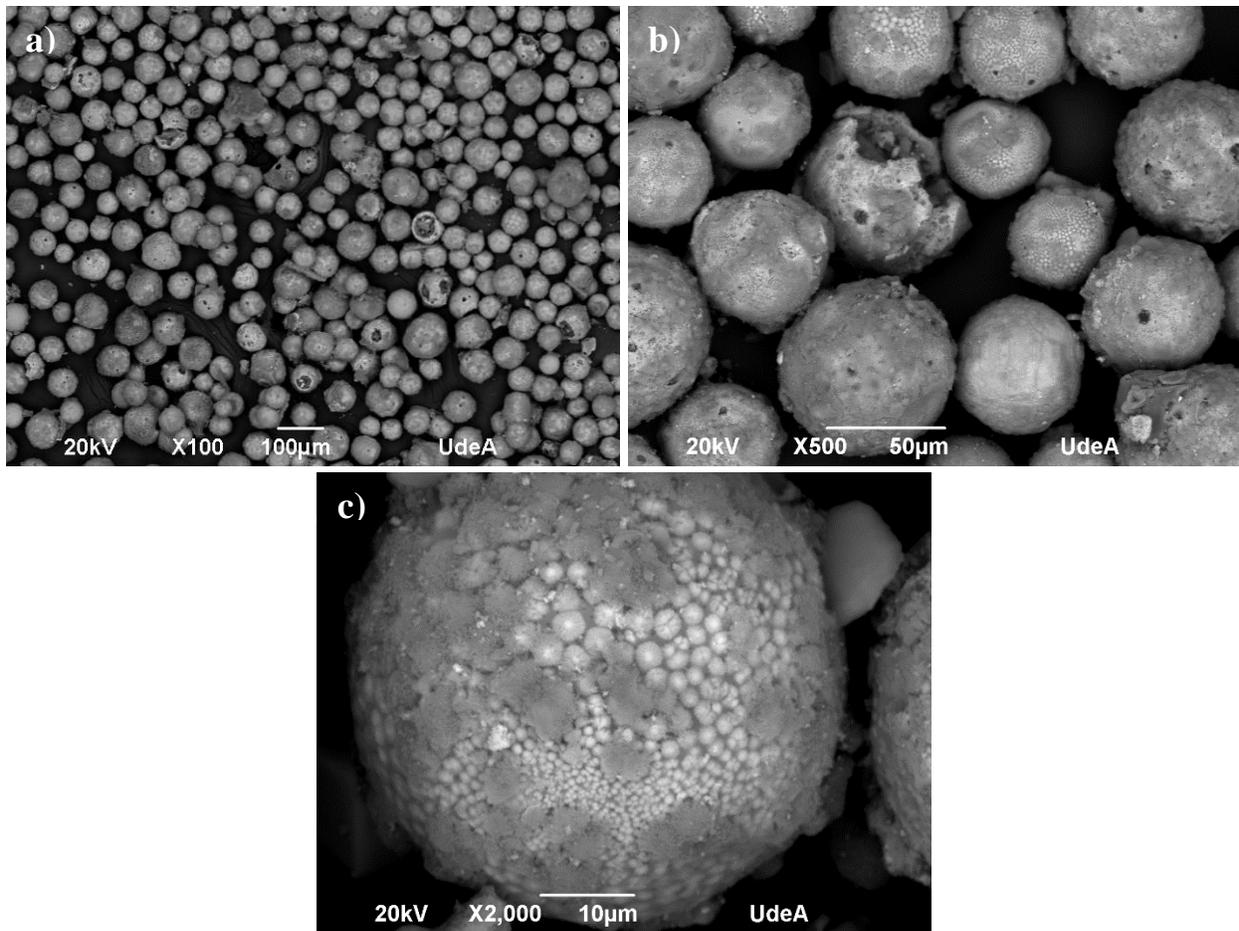


Figura 27. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2 y posteriormente lixiviada en NaOH. a) 100X. b) 500X. c) 2000X.

#### 8.5.2. Muestra SZ-Ca-2/LA+LB.

En la Figura 28 se muestran las partículas después de haber sido sometidas a una lixiviación en HCl al 20 %v/v durante 20 minutos y posteriormente en NaOH al 20 %p/p. En ella se evidencia que el ataque en esta muestra fue más severo quedando las partículas casi que completamente recubiertas. Sin embargo, teniendo en cuenta que existen granos de  $ZrO_2$  que no fueron atacados, es posible decir que inicialmente el HCl fue más efectivo atacando partículas PSES que aquellas ya habían sido disociadas y cristalizadas, esto posiblemente es debido a la mayor resistencia química de la  $ZrO_2$  en comparación con algunos silicatos.

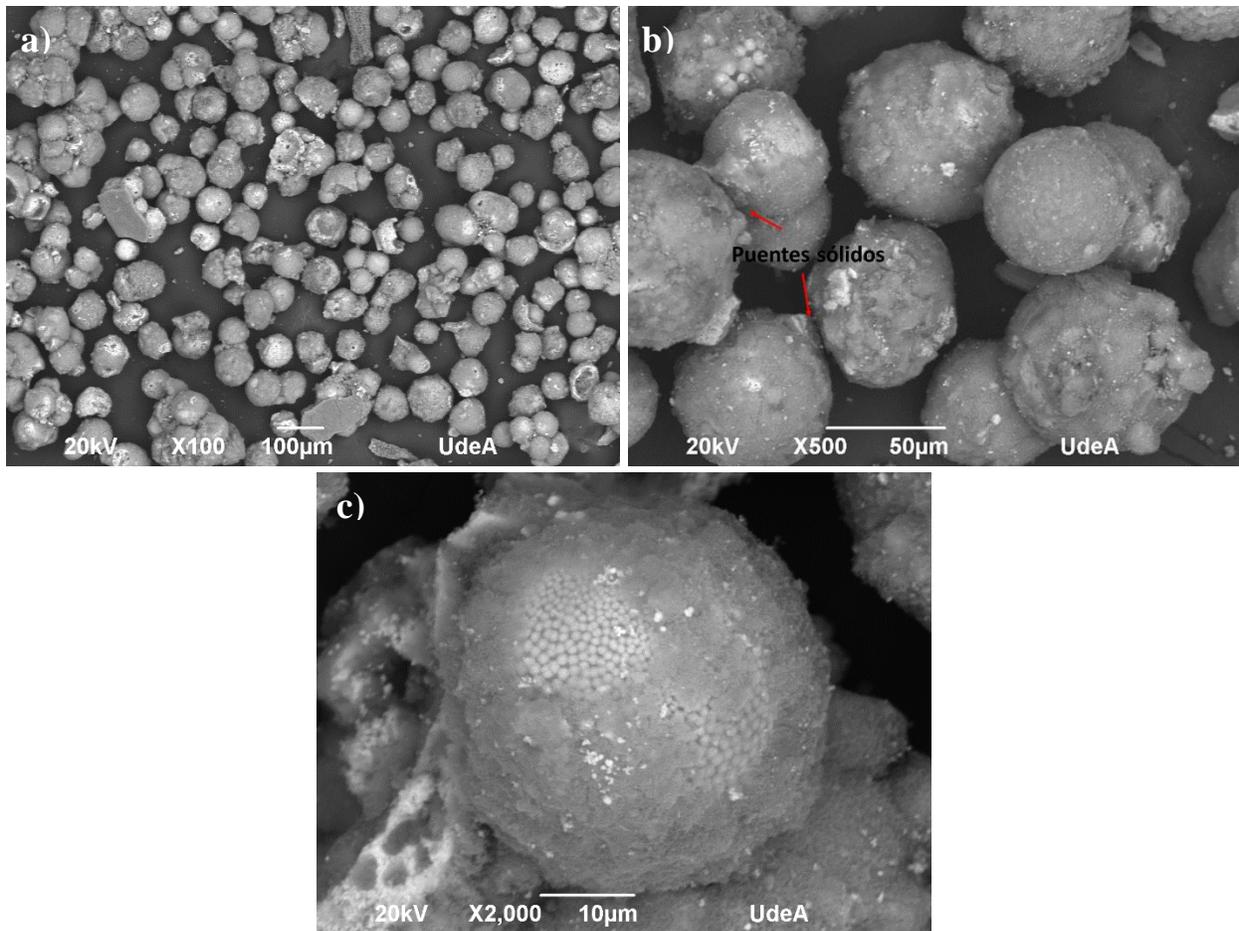
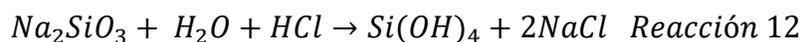


Figura 28. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2, lixiviada en HCl y posteriormente en NaOH. a) 100X. b) 500X. c) 2000X.

### 8.5.3. Muestra SZ-Ca-2/LB+LA.

En la Figura 29 se muestran las partículas que se sometieron inicialmente a tratamiento básico con NaOH al 20 %p/p y posteriormente a un tratamiento ácido con HCl al 20 %v/v. En ellas se evidencia que el tratamiento químico fue más efectivo para partículas PSES, ya que aquellas PES conservan los cristales casi intactos. En la Figura 29 b y c, se muestra que el ataque con el tratamiento básico solo tuvo un leve efecto en la zona de la matriz, es por ello que existe un mayor contraste de los granos de ZrO<sub>2</sub> comparada con los gránulos observados en la Figura 25 c. Además, fue posible revelar que las esferulitas son producto de un crecimiento dendrítico equiaxial. Por último, no se observa la formación de los puentes sólidos entre partículas causados por el gel de silicato de sodio, esto posiblemente se debe a que este reaccionó con el HCl para formar NaCl que fue disuelto en el agua de filtración, cómo se muestra en la Reacción 12.



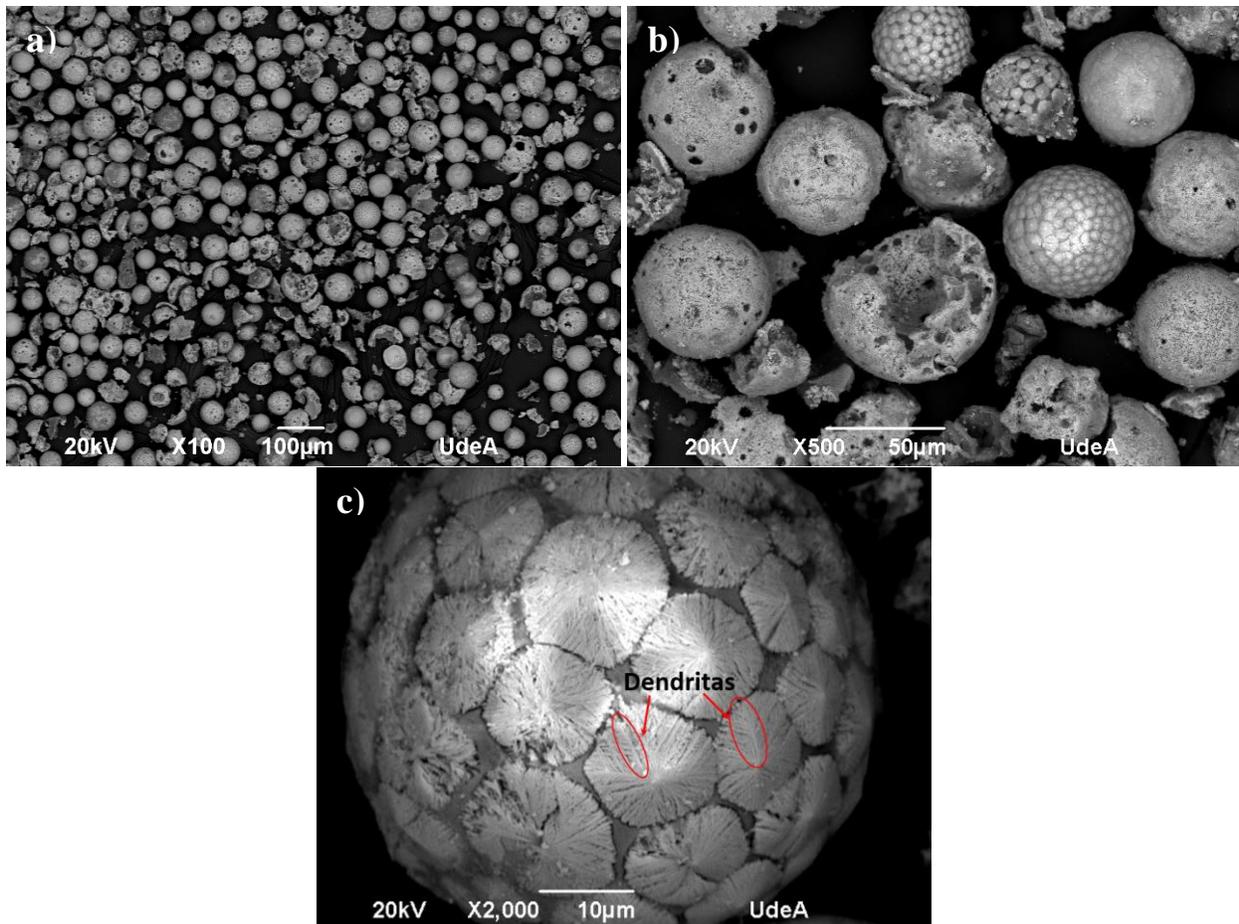


Figura 29. Partículas atomizadas de SZ-Ca-2, lixiviada en NaOH y posteriormente en HCl. a) 100X. b) 500X. c) 2000X.

## 8.6. Caracterización de los polvos lixiviados.

### 8.6.1. Análisis químico realizado mediante FRX

En la Tabla 11 se presentan los resultados del análisis químico realizado a las muestras lixiviadas, en ella es posible observar que el tratamiento que más concentró la  $ZrO_2$ , fue la digestión básica seguida por una digestión ácida, alcanzando valores 66,62 % en peso de  $ZrO_2$ . Esto es contrario a lo encontrado por J.M. Ayala et al [34], quien realizó una mezcla de circon con 20 % en peso de CaO, la cual fue tratada térmicamente en un horno eléctrico produciendo la cristalización de wollastonita ( $CaSiO_3$ ) y m- $ZrO_2$ . De la misma manera, da lugar a un tratamiento químico diferente, ya que la wollastonita al ser la última en cristalizar, queda recubriendo la sílice e impide la acción disolvente del NaOH [34]. Es por ello que, inicialmente en dicha investigación fue utilizado el HCl con el fin de lixiviar la wollastonita y posteriormente se usó el NaOH con el fin de lixiviar el

remanente de sílice alcanzando concentraciones hasta del 97,79 % en peso de  $ZrO_2$ . Sin embargo, es posible que los resultados varíen por las diferencias en las densidades de las pulpas.

Tabla 11. Resultados del análisis químico realizado por FRX a las muestras SZ-Ca-2 antes y después de lixiviar.

Muestra	Estado	% P/P						
		ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	C	CaO	NaO	Otros
SZ-Ca-2	Antes de lixiviar	58,15 ± 0,25	17,00 ± 0,19	1,40 ± 0,06	0,52	19,90 ± 0,20	0,563 ± 0,13	3,03
SZ-Ca-2/LB	Después de lixiviar	51,64 ± 0,25	20,85 ± 0,20	1,12 ± 0,05	-	20,85 ± 0,20	4,57 ± 0,32	1,12
SZ-Ca-2/LA+LB		46,25 ± 0,25	18,84 ± 0,20	1,22 ± 0,05	-	16,91 ± 0,19	15,35 ± 0,30	1,43
SZ-Ca-2/LB+LA		66,62 ± 0,24	19,72 ± 0,20	1,50 ± 0,06	-	11,33 ± 0,16	-	0,83

### 8.6.2. Análisis de fases realizado mediante DRX.

En la Figura 30, se presentan los resultados de difracción de rayos X (DRX) correspondientes a la muestra de SZ-Ca-2, tanto antes como después de los tratamientos químicos. A partir de estos resultados, se pudo establecer que en la muestra sin tratar (antes de la lixiviación), se logró una completa disociación del circón y la estabilización total de las fases formadas a altas temperaturas (t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>). Sin embargo, en el caso de las muestras que fueron sometidas a tratamientos químicos, existe la presencia de m-ZrO<sub>2</sub> alrededor de los picos  $2\theta \approx 30^\circ$ , la cual es posible que se

haya generado debido a un rompimiento parcial de la red vítrea durante la lixiviación, liberando consigo átomos de Zr y de O que se recombinan para formar dicha fase.

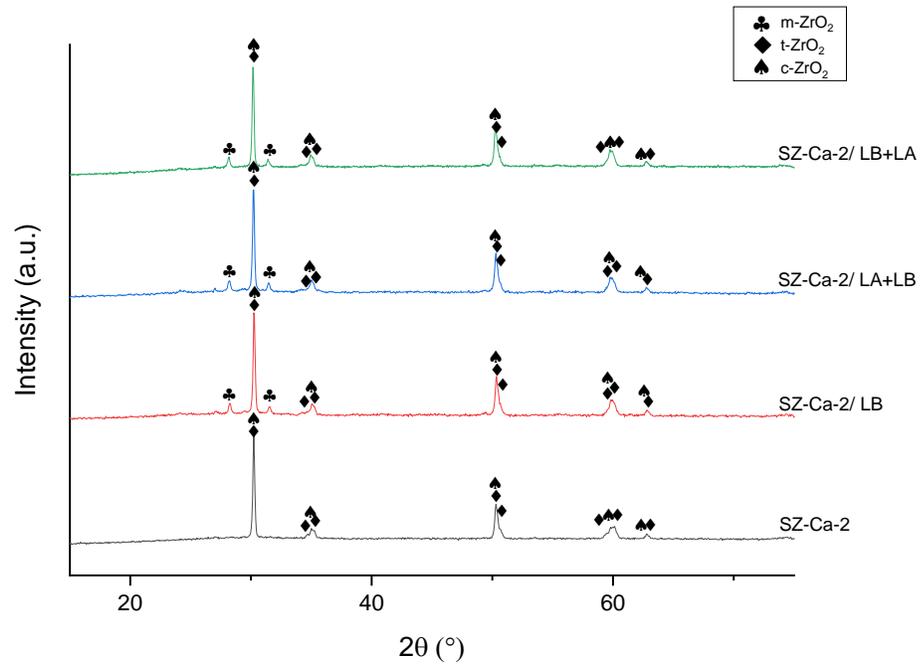


Figura 30. Difractogramas de la muestra SZ-Ca-2 antes y después de los tratamientos químicos de lixiviación.

## 9. CONCLUSIONES

Se evaluó la transformación térmica experimentada en la llama oxiacetilénica neutra y en la oxidante, por el silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) de referencia comercial Armin 05-U y por las mezclas de este  $ZrSiO_4$  con carbón de leña usado como agente reductor y del  $ZrSiO_4$  con carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) usado como fundente. Dado el tamaño submicrométrico del  $ZrSiO_4$  y de las partículas de carbón y de  $CaCO_3$ , tanto el  $ZrSiO_4$ , como las mezclas con carbón (SZ-C) y con  $CaCO_3$  (SZ-Ca) fueron aglomeradas en un peletizador de tambor rotatorio utilizando alcohol polivinílico (PVA) como ligante. Los aglomerados obtenidos se tamizaron obteniendo dos fracciones de tamaño, una gruesa entre 75-106  $\mu m$  y una fina 45-75  $\mu m$ . Los gránulos gruesos de la mezcla SZ-Ca, tratados térmicamente en la llama oxidante mostraron la mayor producción de  $ZrO_2$ , por lo que se decidió tratar térmicamente los gránulos finos de esta mezcla en la llama oxidante. Las partículas resultantes fueron lixiviadas de tres formas diferentes, la primera de ellas en medio básico (NaOH), la segunda mediante un tratamiento en dos etapas, inicialmente exponiendo las partículas a lixiviación ácida en HCl, seguida por lixiviación básica en NaOH y la tercera lixiviación se llevó a cabo invirtiendo las dos etapas del tratamiento anterior, es decir llevando a cabo primero la lixiviación en NaOH, seguida por la lixiviación en HCl. Los resultados obtenidos permitieron concluir que:

- ✓ El proceso de aglomeración tanto de las partículas de  $ZrSiO_4$ , como de las mezclas SZ-C y SZ-Ca, permitió obtener gránulos con un rango de tamaño entre 25 y 106  $\mu m$ , siendo la aglomeración de la mezcla SZ-Ca, la que logró el mejor rendimiento de aglomeración.
- ✓ En general, el tratamiento térmico experimentado por los gránulos de  $ZrSiO_4$  y por las mezclas SZ-C y SZ-Ca fue mayor en la llama oxidante que, en la neutra, lo cual se vio reflejado en el mayor grado de esferoidización identificado a partir de las imágenes tomadas en el SEM y/o en la mayor disociación del  $ZrSiO_4$  evidenciada a partir de los análisis de DRX.
- ✓ Aunque el carbón de la mezcla SZ-C actuó de manera efectiva como agente reductor, disminuyendo casi un 50% en peso de la sílice ( $SiO_2$ ) que hacía parte del  $ZrSiO_4$  de partida, el mayor grado de disociación del circonio se alcanzó para la mezcla SZ-Ca. Lo anterior, da cuenta de la efectividad del  $CaCO_3$  usado como fundente y de la importancia de la fusión de los gránulos en la formación de  $ZrO_2$  a partir de la disociación del  $ZrSiO_4$ .
- ✓ La reducción del tamaño de los gránulos de la mezcla SZ-Ca (desde la fracción 75-106  $\mu m$  hasta 75-45  $\mu m$ ), tratados térmicamente en la llama oxidante permitió reafirmar la importancia del grado de fusión para la formación de  $ZrO_2$  a partir de la disociación del  $ZrSiO_4$ , pues en los gránulos más pequeños, en los que se logra una mayor fusión a causa de su tratamiento térmico en la llama, la descomposición del circonio fue total.

- ✓ El tratamiento lixiviación alcalino seguido por el tratamiento ácido, tuvo dos efectos sobre los gránulos finos de la mezcla SZ-Ca, tratados térmicamente con la llama oxidante. El primero de ellos fue la fractura de la red vítrea, produciendo la formación de un gel de sílice que recubre a las partículas, como fue evidenciado en los análisis realizados mediante SEM y el segundo fue la liberación de los átomos de circonio (Zr) y oxígeno (O) y su posterior recombinación para formar pequeñas cantidades de la fase m-ZrO<sub>2</sub> que fue evidenciada en los análisis de DRX.

Los gránulos de circona logrados en este trabajo tienen potencial aplicación en los procesos de proyección térmica debido a la distribución de tamaño de partícula, la composición química y las fases que los constituyen.

## 10. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo y la revisión bibliográfica indicaron que puede ser posible el uso de esta metodología para generar una mezcla de Circón-Carbón-CaCO<sub>3</sub> con la cual se logre tanto la remoción en vuelo de la fase amorfa como la estabilización de las fases t-ZrO<sub>2</sub> y c-ZrO<sub>2</sub>.

Es recomendable la molienda de los polvos antes de los tratamientos ácidos y/o básicos para que las reacciones sean más efectivas y de esta manera lograr concentrar más la circona.

## REFERENCIAS

- [1] Z. Allam, S. E. Bibri, and S. A. Sharpe, “The Rising Impacts of the COVID-19 Pandemic and the Russia&ndash;Ukraine War: Energy Transition, Climate Justice, Global Inequality, and Supply Chain Disruption,” *Resources*, vol. 11, no. 11, 2022, doi: 10.3390/resources11110099.
- [2] X. Zhang, X. Wu, and J. Shi, “Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 9029–9048, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.05.131.
- [3] F. E. Bortot Coelho, G. Magnacca, V. Boffa, V. M. Candelario, M. Luiten-Olieman, and W. Zhang, “From ultra to nanofiltration: A review on the fabrication of ZrO<sub>2</sub> membranes,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 6, pp. 8683–8708, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.076.
- [4] T. Van Gestel, D. Sebold, F. Hauler, W. A. Meulenbergh, and H.-P. Buchkremer, “Potentialities of microporous membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation in future fossil fuel power plants: Evaluation of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> sol–gel membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1, pp. 64–79, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.04.002.
- [5] J.-B. Song, L.-S. Wang, H. Dong, and J.-T. Yao, “Long lifespan thermal barrier coatings overview: Materials, manufacturing, failure mechanisms, and multiscale structural design,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–23, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.222.
- [6] W. R. L. N. Bandara, R. M. de Silva, K. M. N. de Silva, D. Dahanayake, S. Gunasekara, and K. Thanabalasingam, “Is nano ZrO<sub>2</sub> a better photocatalyst than nano TiO<sub>2</sub> for degradation of plastics?,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 73, pp. 46155–46163, 2017, doi: 10.1039/C7RA08324F.
- [7] Zola Kwela, “Alkali-Fusion processes for the recovery of zirconia and zirconium chemicals from zircon sand,” University of Pretoria, 2006.
- [8] Jose Antonio Badenes March, “Estudio de los sistema Pr-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr-ZrO<sub>2</sub>,” UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ, 2000.
- [9] R. Liu, J. Qu, J. Song, T. Qi, and A. Du, “CERAMICS Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 1431–1438, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.026.
- [10] I. Trisnawati, G. Prameswara, P. Mulyono, A. Prasetya, and H. T. Bayu Murti Petrus’, “Sulfuric Acid Leaching of Heavy Rare Earth Elements (HREEs) from Indonesian Zircon

- Tailing,” *Int. J. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 804–816, 2020, doi: 10.14716/IJTECH.V11I4.4037.
- [11] G. C. Glatzmaier and J. C. Gomez, “Determining the Cost Benefit of High-Temperature Coatings for Concentrating Solar Power Thermal Storage Using Probabilistic Cost Analysis,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 137, no. 4, May 2015, doi: 10.1115/1.4029862.
- [12] E. H. Cadavid-Iglesias *et al.*, “Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales,” *DYNA*, vol. 85. scieloco, pp. 338–347, 2018.
- [13] R. Cardona and F. Vargas, “Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios,” *TecnoLógicas*, vol. 22, no. 44, pp. 98–111, Jan. 2019, doi: 10.22430/22565337.1185.
- [14] P. Ramaswamy, S. Seetharamu, K. B. R. Varma, and K. J. Rao, “Thermal barrier coating application of zircon sand,” *J. Therm. Spray Technol.* 1999 83, vol. 8, no. 3, pp. 447–453, 1999, doi: 10.1361/105996399770350412.
- [15] TWI, “WHAT ARE THE DISADVANTAGES OF PLASMA SPRAYING?,” *Internal website*. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-are-the-disadvantages-of-plasma-spraying#:~:text=The disadvantages associated with plasma,a very high capital cost.> (accessed Jan. 27, 2023).
- [16] E. Cadavid, C. Velásquez, and F. Vargas, “ESTUDIO DE LLAMAS OXIACETILÉNICAS USADAS EN LA PROYECCIÓN TÉRMICA,” *Rev. Colomb. Mater.*, vol. 9, pp. 15–26, 2016.
- [17] F. Vargas, “Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques,” Universidad de Antioquia, L’université de limoges, 2010.
- [18] Y. Li and K. A. Khor, “A study of processing parameters in thermal-sprayed alumina and zircon mixtures,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 186–194, Jun. 2002, doi: 10.1361/105996302770348844/METRICS.
- [19] B. Cyriac, “Zirconia: Synthesis and Characterization,” in *Zirconia - New Advances, Structure, Fabrication and Applications*, U. M. M. B. Al-Naib, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2023.

- [20] S. Yugeswaran, P. V. Ananthapadmanabhan, and L. Lusvarghi, “Zircon dissociation in air plasma through a low power transferred arc plasma torch,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 265–273, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2014.08.068.
- [21] L. B. Chen, “YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA THERMAL BARRIER COATINGS — A REVIEW,” <https://doi.org/10.1142/S0218625X06008670>, vol. 13, no. 5, pp. 535–544, Jan. 2012, doi: 10.1142/S0218625X06008670.
- [22] P. V. Ananthapadmanabhan, S. B. Menon, N. Venkatramani, and V. K. Rohatgi, “Destabilization of calcia stabilized zirconia,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 12, pp. 4432–4436, Dec. 1989, doi: 10.1007/BF00544526/METRICS.
- [23] Q. Li *et al.*, “Effect of microwave heating duration on the stability of the partially stabilised zirconia doped with CaO,” *Ceram. Int.*, vol. 47, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.254.
- [24] A. O. Zhigachev, A. V Umrikhin, and Y. I. Golovin, “The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, Part A, pp. 13804–13809, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.063>.
- [25] I. Žmak, D. Ćorić, V. Mandić, and L. Ćurković, “Hardness and indentation fracture toughness of slip cast alumina and alumina-zirconia ceramics,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/MA13010122.
- [26] A. Kaiser, M. Lobert, and R. Telle, “Thermal stability of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 11, pp. 2199–2211, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.12.040.
- [27] W. C. Buttermann and W. R. Foster, “Zircon Stability and the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Phase Diagram,” *Am. Mineral.*, 1967.
- [28] C. E. CURTIS and H. G. SOWMAN, “Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation, and Synthesis of Zircon,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 6, pp. 190–198, Jun. 1953, doi: 10.1111/J.1151-2916.1953.TB12865.X.
- [29] F. Zhang, M. Chen, S. Zhang, P. Zhou, and Y. Du, “Thermodynamic modeling of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems,” *Calphad*, vol. 72, p. 102248, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.CALPHAD.2020.102248.
- [30] S. Yugeswaran, P. V Ananthapadmanabhan, T. K. Thiyagarajan, and K. Ramachandran,

- “Plasma dissociation of zircon with concurrent in-flight removal of silica,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 9585–9592, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.020.
- [31] P. V Ananthapadmanabhan, K. P. Sreekumar, N. Venkatramani, and K. V. Iyer, “Influence of some process variables on plasma dissociation of zircon,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 1, pp. 15–20, 1994, doi: 10.1016/0254-0584(94)90140-6.
- [32] S. Manikandan *et al.*, “Silica-free zirconia from zircon mineral by thermal plasma processing,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 36, no. 2, pp. 188–199, 2020, doi: 10.1080/10426914.2020.1832681.
- [33] J. L. Havenga and J. T. Nel, “The manufacture of plasma-dissociated zircon (PDZ) via a non-transferred arc process utilizing three 150 kw DC plasma torches,” *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 112, pp. 497–500, 2012, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2225-62532012001500002&nrm=iso](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532012001500002&nrm=iso).
- [34] J. M. Ayala, J. P. Sancho, M. A. Llavona, and L. F. Verdeja, “Obtención del óxido de zirconio por disgregación del silicato de zirconio con óxido de calcio,” *BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR*, vol. 29, pp. 415–418, 1990.
- [35] J. G. Yeo, S. C. Choi, J. W. Kim, J. E. Lee, J. H. Lee, and Y. G. Jung, “Thermal reaction behavior of ZrSiO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> mixtures for high-temperature refractory applications,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 368, no. 1–2, pp. 94–102, Mar. 2004, doi: 10.1016/J.MSEA.2003.09.099.
- [36] S. R. Reddy and G. Mandal, “Studies on the Production of Zirconia from Indian Zircon—Part I: CaCO<sub>3</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> System,” *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 5–6, pp. 63–69, Jan. 2014, doi: 10.1080/0371750X.1974.10840841.
- [37] H. Jodati, B. Yilmaz, and Z. Evis, “Calcium zirconium silicate (baghdadite) ceramic as a biomaterial,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 14, pp. 21902–21909, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.105.
- [38] H. Zhong *et al.*, “Mechanical properties and bioactivity of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ceramics synthesized by spark plasma sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 7, pp. 2459–2465, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2011.03.037.
- [39] J. Liu, J. Song, T. Qi, C. Zhang, and J. Qu, “Controlling the formation of Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> in alkali fusion process for zirconium oxychloride production,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27,

- no. 1, pp. 1–8, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.APT.2015.08.005.
- [40] M. Vijay *et al.*, “Carbothermal reduction of sillimanite in a transferred arc thermal plasma reactor,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 36, pp. 174–178, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.08.012.
- [41] L. J. Kljajević, B. Matović, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Rosić, S. Bosković, and A. Devečerski, “Preparation of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/SiC powders by carbothermal reduction of ZrSiO<sub>4</sub>,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2203–2215, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2010.11.002.
- [42] Z. Yuan, W. Li, J. Liu, M. Luo, and J. Liu, “Production of zirconia from zircon using a plasma-rotating furnace,” *Scand. J. Metall.*, vol. 33, no. 3, pp. 189–192, Jun. 2004, doi: 10.1111/j.1600-0692.2004.00683.x.
- [43] P. Tripathy, D. Bavbande, R. K. Fotedar, and J. M. Juneja, “Carbothermic Reduction of Zircon Under Reduced Pressure,” *High Temp. Mater. Process.*, vol. 24, May 2011, doi: 10.1515/HTMP.2005.24.1.7.
- [44] P. Fauchais, G. Montavon, and G. Bertrand, “From powders to thermally sprayed coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 56–80, Jan. 2010, doi: 10.1007/S11666-009-9435-X/FIGURES/21.
- [45] G. Bonizzoni and E. Vassallo, “Plasma physics and technology; industrial applications,” *Vacuum*, vol. 64, no. 3–4, pp. 327–336, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(01)00341-4.
- [46] H. Bissett, I. J. van der Walt, J. L. Havenga, and J. T. Nel, “Titanium and zirconium metal powder spheroidization by thermal plasma processes,” *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 115, pp. 937–942, 2015, [Online]. Available: [http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2225-62532015001000008&nrm=iso](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532015001000008&nrm=iso).
- [47] K. Suresh, V. Selvarajan, and M. Vijay, “Synthesis of nanophase alumina, and spheroidization of alumina particles, and phase transition studies through DC thermal plasma processing,” *Vacuum*, vol. 82, no. 8, pp. 814–820, 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2007.11.008.
- [48] N. M. Dignard and M. I. Boulos, “Powder Spheroidization Using Induction Plasma Technology,” *Proc. Int. Therm. Spray Conf.*, pp. 887–893, May 2000, doi: 10.31399/ASM.CP.ITSC2000P0887/17273/POWDER-SPHEROIDIZATION-USING-

## INDUCTION-PLASMA.

- [49] Z. Károly and J. Szépvölgyi, “Plasma spheroidization of ceramic particles,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 2, pp. 221–224, Feb. 2005, doi: 10.1016/J.CEP.2004.02.015.
- [50] H. Jin, L. Xu, and S. Hou, “Preparation of spherical silica powder by oxygen–acetylene flame spheroidization process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 1, pp. 81–84, 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2009.08.009.
- [51] T. Poirier and G. Quercia, “Formation of hollow vitreous and semi-crystalline microspheres in slag flame spraying,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, Part A, pp. 369–377, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.080.
- [52] Catalogue Linde, “Acetylene. There is no better one.”
- [53] J. David. Holguín; F. Hurtado; E. Lopez; F. Vargas, “Flame spraying as alternative for sintering spray dried AT-13 granules,” in *Engineering for transformation*, 2022, pp. 215–222.
- [54] B. Liu *et al.*, “A review of high shear wet granulation for better process understanding, control and product development,” *Powder Technol.*, vol. 381, pp. 204–223, 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2020.11.051.
- [55] A. Kumar, K. V. Gernaey, T. De Beer, and I. Nopens, “Model-based analysis of high shear wet granulation from batch to continuous processes in pharmaceutical production – A critical review,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 85, no. 3, pp. 814–832, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.EJPB.2013.09.013.
- [56] J. A. Árias *et al.*, “Pelletisation by tumbling as an alternative method of agglomerating nanometric particles for use as feedstock in bi-modal structured flame-sprayed ceramic coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20936–20944, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.083.
- [57] J. Litster and B. Ennis, “The Science and Engineering of Granulation Processes,” vol. 15, 2004, doi: 10.1007/978-94-017-0546-2.
- [58] K. T. Lee, “Continuous granulation of pharmaceutical powder using a twin screw granulator,” 2012.
- [59] G. M. Walker, “Chapter 4 Drum Granulation Processes,” in *Granulation*, vol. 11, A. D. Salman, M. J. Hounslow, and J. P. K. Seville, Eds. Elsevier Science B.V., 2007, pp. 219–

254.

- [60] J. Ayala Espina, J. P. Sancho Martínez, M. A. Llavona Uribebarrea, and L. F. Verdeja González, "Obtención de ZrO<sub>2</sub> por descomposición del silicato de zirconio con carbonato sódico," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr. ISSN 0366-3175, Vol. 29, N<sup>o</sup>. 5, 1990, págs. 339-343*, vol. 29, no. 5, pp. 339–343, 1990, Accessed: Nov. 21, 2022. [Online]. Available:  
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7504183&info=resumen&idioma=ENG>.
- [61] J. A. Arias, "Aglomeración de partículas cerámicas nanométricas mediante peletización en disco para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilenica," Universidad de Antioquia, 2012.
- [62] R. N. Muñoz; S. Marín; N. S. Puentes; J. A. Arias; F Vargas., "Effect of the binder type on the yield of 3-YSZ nanoparticles pelletized to their use as feedstock in thermally sprayed coatings," in *Engineering for transformation*, Medellín, 2022, pp. 223–229.
- [63] K. A. El-Barawy, S. Z. El-Tawil, and A. A. Francis, "Production of zirconia from zircon by thermal reaction with calcium oxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 107, no. 2, pp. 97–102, 1999, doi: 10.2109/JCERSJ.107.97.
- [64] C. L. R. M. P. I. R. Selley Richard C., "Beach Placers," *Encyclopedia of Geology, Volumes 1 - 5*. Elsevier, 2005, [Online]. Available:  
<https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt004OM17C/encyclopedia-geology/beach-placers>.
- [65] A. D. Burnham, "Zircon," *Ref. Modul. Earth Syst. Environ. Sci.*, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10911-X.
- [66] J.-G. Yeo, S.-C. Choi, J.-W. Kim, J.-E. Lee, J.-H. Lee, and Y.-G. Jung, "Thermal reaction behavior of ZrSiO<sub>4</sub> and CaCO<sub>3</sub> mixtures for high-temperature refractory applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 368, no. 1, pp. 94–102, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.099>.
- [67] L. Fu *et al.*, "Microstructure of rapidly-quenched ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics fabricated by container-less aerodynamic levitation technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 106, no. 4, pp. 2635–2651, Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.18925>.

