

Síntesis directa de wollastonita-2M partiendo de ceniza de cáscara de arroz y caliza, y caracterización del producto obtenido

Daniela Novembre (1) , Domingo Gimeno (2*) , Lucia Marinangeli (1), Anna Chiara Tangari (1), Gianluigi Rosatelli (1), Michele Ciulla (3), Pietro di Profio (3) , Mario Luigi Rainone (1), Monia Calista (1)

(1) Dipartimento di Scienze. Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, 66013, Chieti (Italia)

(2) Dept. Mineralogía, Petrología i Geología Aplicada. Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(3) Dipartimento di Farmacia. Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, Chieti (Italia)

* corresponding author: d.gimeno.torrente@gmail.es, domingo.gimeno@ub.edu

Palabras Clave: Calcinación, Reacción al estado sólido, Espectroscopía IR y Raman, Métodos de difracción de rayos X. **Key Words:** Calcination, Powders solid state reaction, IR and RAMAN Spectroscopy, X-ray diffraction methods.

INTRODUCCIÓN

La wollastonita es un silicato de calcio (CaSiO_3) del grupo de los piroxenoides, denominado así en 1822 en homenaje al pionero de la química y la mineralogía, Sir William Hyde Wollaston. Tiene una composición estequiométrica teórica del 51,7 % de SiO_2 y 48,3 % de CaO , aunque en la naturaleza es normal encontrar que parte de ese calcio está sustituido por otros elementos (en especial el MnO y FeO , en cantidades del orden de hasta 3 %, en el caso del Mn en ocasiones superiores, llegando a coexistir la wollastonita con bustamita). Se trata de un mineral que suele formarse en ambientes metamórficos caracterizados por alta temperatura y baja presión (típicamente en la aureola de contacto más interna desarrollada entre un granitoide, que aporta la sílice, y un carbonato) en el metamorfismo de contacto. Sin embargo, también se encuentra en contextos de skarn y en algunos casos singulares de metamorfismo regional progradante en secuencias carbonatadas con intercalaciones detríticas silíceas. Se encuentra en dos polimorfos, pseudo-wollastonita ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) estable sobre ~ 1150 °C y beta-wollastonita ($\beta\text{-CaSiO}_3$) estable por debajo de esa temperatura. Dentro de la $\beta\text{-CaSiO}_3$ se distinguen politipos referidos como nT y nM (para las simetrías triclinicas y monoclinicas); el politipo 2M es también llamado “parawollastonita”.

Además de su interés científico en el estudio de la petrología metamórfica, el hábito cristalino acicular, y sus características como fundente, color muy blanco (en las variedades sin contenido importante de MnO y FeO), carácter no tóxico, resistencia a la corrosión (tanto a ácidos como a álcalis) y óptimo comportamiento mecánico en términos de dureza, resistencia a la fricción, adhesión, impacto, así como una buena flexibilidad, hacen que este mineral tenga un conjunto de usos industriales y económicos de interés creciente. Otras de sus propiedades industriales de interés son baja absorción de la humedad y los aceites, baja conductividad y buenas propiedades aislantes. Entre los campos industriales donde es más utilizado podemos citar la industria cerámica, la manufactura de papel y vinilos, como carga activa en composites plásticos (automoción, industria eléctrica) donde mejora algunas propiedades como la resistencia térmica, mecánica y a la ignición. Como las perspectivas industriales no dejan de crecer, la demanda de wollastonita se ha expandido; las reservas de wollastonita natural se estiman en unos 100 millones de toneladas, principalmente localizadas en China, Finlandia, India, Mexico, Canadá y USA (U.S. Geological Survey, 2024). En el contexto de la UE, podemos decir que es un mineral deficitario, y por lo tanto las alternativas de síntesis cada vez más buscadas, en especial en países como España e Italia, por el desarrollo de la industria cerámica su demanda es creciente. A diferencia de los datos de producción mineral, no se dispone de datos equivalentes sobre la producción mundial actual de wollastonita sintética fiables.

La wollastonita natural aparece en algunas paragénesis complejas con silicatos propios de altas temperaturas, por lo que tiene que ser separada de los minerales acompañantes. Esto, unido a su contenido natural en MnO y FeO (que afecta al color, p.e., en la industria cerámica) y a que su tamaño de grano beneficiable suele ser superior a la sintética, hace que los esfuerzos en su síntesis en condiciones económicamente ventajosas sean de gran interés industrial. Para proceder a esta, el principal problema (y a la vez, el mayor margen de economía) está en la obtención de una fuente

de sílice amorfa de alta calidad y bajo coste. Se han empleado productos naturales como la diatomita (véase, p.e., Novembre et al., 2018), y recientemente se están buscando desechos industriales, como el humo de sílice o la cáscara de arroz. En este último caso, se trata de un desecho de la industria agroalimentaria que es necesario procesar, cosa que se hace normalmente empleándolo como biocombustible en pequeñas plantas de ámbito local. De este modo se obtiene un beneficio económico, y se reduce sensiblemente el volumen del desecho. Además, la ceniza de cáscara de arroz contiene valores muy elevados de SiO₂, por encima del 80%. Este tipo de residuos, aun calcinados, representan un volumen importante a gestionar en la época de cosechas en zonas como el Levante español, el NE peninsular y el valle del Po en Italia; de modo que su valorización en el contexto de una economía circular ambientalmente amigable es de gran interés.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Este trabajo se ocupa de la síntesis directa en estado sólido de wollastonita-2M usando un desecho agroindustrial, ceniza de cáscara de arroz (fuente de silicio), y una caliza (la muestra L3 de Ruggieri et al., 2008) como reactivos de partida. Para esto se parte de la experiencia de síntesis previamente desarrollada por nuestro equipo (Novembre et al., 2018). La reacción al estado sólido se desarrolló a 1000 °C y presión ambiente, mezclando 3 g de ceniza de cáscara de arroz y 3 g de caliza, según la fórmula $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$. El análisis mediante fluorescencia de rayos X (con una calibración específica para altos contenidos de sílice, véase Novembre et al., 2024) de la ceniza indica un contenido en sílice del 98,79 %. La muestra fue calcinada previamente a 550 °C; en este sentido, es crítico controlar la temperatura de calcinación, no sólo por efectos de economía del proceso, ya que a temperaturas no muy superiores comienza a producirse la cristalización de la sílice, con la consiguiente disminución de la capacidad reactiva de ésta.

La caracterización mediante difracción de rayos X después de 4 h permite la detección de wollastonita-2M como monofase. El reconocimiento mediante microscopio electrónico de barrido revela una matriz con microtextura de malla de cristales aciculares (aprox. 8 µm de largo y ~0,5 µm de ancho). La caracterización por espectroscopía de infrarrojos y raman confirma la obtención de esta monofase. El grado de pureza de la wollastonita-2M sintetizada se evaluó con análisis de fase cuantitativo, usando la estimación de la fase remanente amorfa mediante la combinación entre los métodos Rietveld y de referencia de intensidad de ratios (RIR), lo que dio un producto cristalino final de un 85,2 % de wollastonita-2M.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mejoran sensiblemente todos los reportados previamente para la síntesis de este mineral de tipo industrial, lo que augura una posible transferencia al proceso de producción industrial. Esto es importante en un sector regional de la UE donde el consumo potencial de wollastonita es alto en sectores industriales como el cerámico y el de la automoción, altamente implantados.

REFERENCIAS

- Novembre, D., Pace, C., Gimeno, D. (2018): Synthesis and characterization of wollastonite-2M by using a diatomite precursor. *Mineral. Mag.*, **82** (1), 95-110. DOI: 10.1180/minmag.2017.081.025.
- , Gimeno, D., Marinangeli, L., Tangari, A.C., Rosatelli, G.L., Ciulla, M., Di Profio, P. (2024): Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using rice husk. *Molecules*, **29** (23), 5596. DOI: 10.3390/molecules29235596.
- , —, —, —, —, —, — (2025): Single-step solid-state synthesis and characterization of Wollastonite-2M by Rice Husk Ash. *Ceram. Int.*, **51** (28), Part B, 57541-57547. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.458.
- Ruggieri, F., Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno, D., Valero, F., Garcia, J.C., Medina, M.E. (2008): Limestone selection criteria for EDr water remineralization. *Desalination*, **227**, 314–326. DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.020.
- U.S. Geological Survey (2024): Wollastonite. En “Mineral commodity summaries 2024”, U.S. Geological Survey, 196-197. DOI: 10.3133/mcs2025.