



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**ELABORACIÓN DE CERÁMICOS POROSOS A
PARTIR DE MATERIALES ARCILLOSOS Y ROCA:
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DEL PROCESO DE
SINTERIZACIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. LUIS MIGUEL ROMERO GUERRERO

DIRECTOR

DR. RAÚL MORENO TOVAR

CO-DIRECTOR

DR. FIDEL PÉREZ MORENO

Mineral de la Reforma, Hidalgo. Febrero 2019.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de diciembre de 2018

Número de control: ICBI-D/1241/2018
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Luis Miguel Romero Guerrero, alumno del Doctorado en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 246725, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Elaboración de cerámicos porosos a partir de materiales arcillosos caracterización y estudio del proceso de sinterización" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Fidel Pérez Moreno
SECRETARIO	Dr. Felipe Legorreta García
VOCAL	Dr. Raúl Moreno Tovar
SUPLENTE	Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tlaxiangué km 4.5 Colonia
Carboherpe, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2039
Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

DEDICATORIA

Con amor, respeto y admiración, dedico este trabajo a mis padres, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional. A mi padre, a pesar de nuestra distancia física, siento que estás conmigo siempre y aunque nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que este momento hubiera sido tan especial para ti como lo es para mí. A mis hermanos, por compartir momentos significativos conmigo y ayudarme en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Raúl Moreno Tovar, por su valiosa guía y asesoramiento para la realización de este trabajo.

A mis sinodales Dr. Fidel Pérez Moreno, Dr. Felipe Legorreta García, Dr. Edgar Cardoso Legorreta por que con sus aportaciones hicieron posible este proyecto y por la gran calidad humana que me han demostrado con su amistad.

Gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- ANTECEDENTES	5
2.1.- Materiales arcillosos	7
2.2.- Origen de los materiales arcillosos	8
2.3.- Minerales	9
2.4.- Rocas	10
2.5.- Materias primas cerámicas	16
2.6.- Elección de las materias primas cerámicas	17
2.7.- Materiales de partida	17
2.7.1.- Caolín	19
2.7.2.- Crisotilo	20
2.7.3.- Diatomita	21
2.7.4.- Wollastonita	22
3.- JUSTIFICACION	24
4.- HIPÓTESIS	25
5.- OBJETIVO GENERAL	26
5.1.- Objetivos específicos	26
6.- METODOLOGÍA	27
6.1.- Muestreo	27
6.2.- Preparación de la materia prima	27
6.3.- Análisis químico por ICP de materia prima	28
6.4.- Caracterización mineralógica de la materia prima	30
6.4.1.- Microscopía óptica de polarización (MOP-LT, entellán)	30
6.4.2.- Difracción de rayos X (DRX)	31
6.5.- Análisis térmicos para la materia prima	31
6.5.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)	32
6.5.2.- Calcinación con horno convencional (HC), pérdida por ignición (<i>LOI-Loss on ignition</i>)	32
6.6.- Elaboración de cerámicos porosos	34
6.6.1.- Preparación de la materia prima	35
6.6.2.- Preparación del cerámico (mezcla y homogenización)	35
6.6.3.- Conformado de piezas cerámicas	36
6.6.4.- Secado de piezas cerámicas	37

6.6.5.- Sinterizado de piezas cerámicas	37
6.7.- Caracterización mineralógica de cerámicos porosos	38
6.7.1.- Microscopia estereoscópica (ME)	38
6.7.2.- Difracción de rayos X (DRX)	39
6.7.3.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)	39
6.8.- Porcentaje de contracción lineal de los cerámicos	39
6.9.- Porcentaje de contracción volumétrica de los cerámicos	40
6.10.- Propiedades mecánicas de los cerámicos porosos	40
6.10.1.- Resistencia a la compresión	41
6.11.- Evaluación de cerámicos porosos mediante el uso de la Norma ASTM C 373 – 88	42
6.11.1.- Volumen de poros abiertos	42
6.11.2.- Determinación de absorción de agua	42
7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
7.1.- Preparación de la materia prima	43
7.1.1.- Granulometría mecánica	43
7.1.2.- Granulometría láser	44
7.2.- Análisis químico por ICP de la materia prima	46
7.3.- Caracterización mineralógica de materia prima	48
7.3.1.- Microscopia óptica de polarización (MOP-LT, entellán)	48
7.3.2.- Difracción de rayos X (DRX)	50
7.4.- Análisis térmicos de materia prima	53
7.4.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)	53
7.4.2.- Análisis con horno convencional (HC)	56
7.4.2.1.- Calcinación con horno convencional de materia prima, pérdida por ignición (<i>LOI-Loss on ignition</i>)	57
7.4.2.2.- Sinterización con horno convencional de cerámicos	59
7.4.2.3.- Pesaje de cerámicos en verde y sinterizados	61
7.5.- Caracterización mineralógica de cerámicos porosos	62
7.5.1.- Microscopía estereoscópica	62
7.5.1.1.- Cerámicos porosos caolín-calcita	62
7.5.1.2.- Cerámicos porosos crisotilo-calcita	64
7.5.1.3.- Cerámicos porosos diatomita-calcita	65
7.5.1.4.- Cerámicos porosos wollastonita-calcita	66
7.5.2.- Difracción de rayos X (DRX)	67
7.5.3.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)	70
7.5.3.1.- Cerámicos porosos caolín-calcita	72
7.5.3.2.- Cerámicos porosos crisotilo-calcita	73
7.5.3.3.- Cerámicos porosos diatomita-calcita	74
7.5.3.4.- Cerámicos porosos wollastonita-calcita	75
7.6.- Porcentaje de contracción lineal de los cerámicos	76
7.7.- Porcentaje de contracción volumétrica de los cerámicos	77
7.8.- Propiedades mecánicas de los cerámicos porosos	78
7.8.1.- Resistencia a la compresión	78
7.8.1.1.- Cerámicos porosos caolín-calcita	79

7.8.1.2.- Cerámicos porosos crisotilo-calcita	80
7.8.1.3.- Cerámicos porosos diatomita-calcita	80
7.8.1.4.- Cerámicos porosos wollastonita-calcita	81
7.9.- Evaluación de cerámicos porosos por la Norma ASTM C 373 – 88	82
7.9.1.- Volumen de poros abiertos	83
7.9.2.- Determinación de absorción de agua	84
8.- CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Muestra de caolín del municipio de Huayacocotla, Ver., utilizada como materia prima.	19
Figura 2	Muestra de crisotilo del municipio de Cuicatlán, Oax., utilizada como materia prima.	20
Figura 3	Muestra de diatomita del municipio de Acatlán, Hgo., utilizada como materia prima.	21
Figura 4	Muestra de wollastonita del municipio de Nicolás Flores, Hgo., utilizada como materia prima.	22
Figura 5	Rampa de calentamiento de 4 °C/min utilizada para la sinterización de las piezas en verde, temperatura máxima de 1200 °C.	38
Figura 6	Porcentajes retenidos en cada malla para los diferentes materiales arcillosos y roca utilizados como materia prima.	44
Figura 7	Porcentaje de óxidos de elementos mayores y pérdida por ignición (Pxl).	47
Figura 8	Fotomicrografía mostrando caolín como alteración argílica (Ar) y cuarzo (Qz). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicoles paralelos, objetivo 20x, campo horizontal de fotomicrografía 0.45 mm.	48
Figura 9	Fotomicrografía mostrando crisotilo con cuarzo (Qz) y feldespato potásico (FeldK). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicoles paralelos, objetivo 10x, campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.	49
Figura 10	Fotomicrografía mostrando diatomita con abundantes frústulas. Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicoles paralelos, objetivo 10x, campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.	49
Figura 11	Fotomicrografía mostrando wollastonita con presencia de cuarzo (Qz) y plagioclasas (Plag). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicoles paralelos, objetivo 10x,	49

campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.

Figura 12	Difracción de rayos X de los polvos de partida del material de referencia empleados en este estudio. (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.	51
Figura 13	Difracción de rayos X de los polvos de partida calcinados en horno convencional hasta 1200 °C., (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.	53
Figura 14	Termogramas de muestras de materiales arcillosos y roca. Condiciones: 35 °C a 1300 °C, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.	54
Figura 15	DTG de muestras de materiales arcillosos y roca. Condiciones: 35 °C a 1300 °C, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.	56
Figura 16	Evolución de las partículas a través las tres etapas del proceso de sinterización: a) formación de cuellos, b) crecimiento de grano, y c) redondeo de poros.	60
Figura 17	Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.1x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm, profundidad de campo 0.3 μm, b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm, profundidad de campo 10 μm cerámico de caolín-calcita 85:15 %.	63
Figura 18	Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 8.2x, visión de campo 28 mm, resolución 4.0 μm, profundidad de campo 0.3 μm, b) 70x, visión de campo 2.9 mm, resolución 0.7 μm, profundidad de campo 10 μm cerámico de caolín-calcita 80:20 %.	63
Figura 19	Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.0x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm, profundidad de campo 0.3 μm, b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm, profundidad de campo 10 μm cerámico de crisotilo-calcita 85:15 %.	64
Figura 20	Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.2x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm, profundidad de campo 0.3 μm, b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm, profundidad de campo 10 μm cerámico de crisotilo-calcita 80:20 %.	65

Figura 21	Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.1x, visión de campo 29 mm, resolución 4.5 μm , profundidad de campo 0.4 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de diatomita-calcita 85:15 %.	65
Figura 22	Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.7x, visión de campo 26 mm, resolución 4.0 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de diatomita-calcita 80:20 %.	66
Figura 23	Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.6x, visión de campo 27 mm, resolución 4.0 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de wollastonita-calcita 85:15 %.	66
Figura 24	Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 9.0x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de wollastonita-calcita 80:20 %.	67
Figura 25	Difracción de rayos X de los materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 15 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C. (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.	68
Figura 26	Difracción de rayos X de los materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 20 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C. (a) caolín, (b) crisotilo, (b) diatomita, (d) wollastonita.	70
Figura 27	Micrografías al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto caolín-calcita 85:15 %, b) compuesto caolín-calcita 80:20 %.	72
Figura 28	Micrografías al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto crisotilo-calcita 85:15 %, b) compuesto crisotilo-calcita 80:20 %.	73
Figura 29	Micrografías al MEB imágenes frontales de la cerámica porosa tratada térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto diatomita-calcita 85:15 %, b) compuesto diatomita-calcita 80:20 %.	74

Figura 30	Micrografías al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto wollastonita-calcita 85:15 %, b) compuesto wollastonita-calcita 80:20 %.	76
Figura 31	Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compuesto caolín-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.	79
Figura 32	Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compuesto crisotilo-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.	80
Figura 33	Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compuesto diatomita-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.	81
Figura 34	Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compuesto wollastonita-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.	81
Figura 35	Especímenes de diferentes compósitos presentan fractura cónica, patrón común de ruptura en probetas cilíndricas después de haber sido sometidos al esfuerzo a la compresión.	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Principales minerales utilizados como materia prima cerámica.	6
Tabla 2	Principales rocas utilizadas como materia prima cerámica.	7
Tabla 3	Características más relevantes de los minerales arcillosos y roca a utilizar.	18
Tabla 4	Granulometría mecánica de los materiales arcillosos y roca, con los porcentajes retenidos en cada malla molidos con mortero de ágata.	43
Tabla 5	Estudio comparativo de los diferentes materiales arcillosos y roca por el método de granulometría láser.	45
Tabla 6	Porcentaje promedio de óxidos de elementos mayores y pérdida por ignición de la materia prima (triplicado).	46
Tabla 7	Análisis por difracción de rayos X (DRX) de los materiales arcillosos y roca utilizado como materia prima.	50
Tabla 8	Análisis por difracción de rayos X (DRX) de los materiales arcillosos y roca calcinados a 1200 °C.	52
Tabla 9	Pérdida de peso e intervalo de temperatura donde se origina la pérdida más representativa durante el análisis termogravimétrico. Gradiente de calentamiento de 35 °C a 1300 °C, a 10 °C/min en atmosfera de N ₂ .	55
Tabla 10	Pérdida de peso por calcinación y temperatura de estabilidad en horno convencional para las diferentes muestras de materiales arcillosos y roca.	58
Tabla 11	Resultados de la pérdida de peso durante la sinterización en horno convencional para los materiales arcillosos y roca con diferentes porcentajes de calcita en peso	61
Tabla 12	Difracción de rayos X de materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 15 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C.	68
Tabla 13	Difracción de rayos X de materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 20 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C.	69
Tabla 14	Contracción lineal de los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.	76

Tabla 15	Contracción lineal de los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.	77
Tabla 16	Contracción volumétrica de los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.	77
Tabla 17	Contracción volumétrica de los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.	78
Tabla 18	Volumen de poros abiertos (Vop) para los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso.	83
Tabla 19	Volumen de poros abiertos (Vop) para los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso.	83
Tabla 20	Absorción de agua (A) para los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso.	84
Tabla 21	Absorción de agua (A) para los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso.	84

RESUMEN

El presente trabajo consiste en sinterizar materiales cerámicos utilizando materia prima de tipo arcilloso (caolín, crisotilo, wollastonita) y roca (diatomita), con tamaño de partícula 20-40 μm con adición de calcita de 15 y 20 % a una temperatura máxima de 1200 °C. La materia prima obtenida en minas a cielo abierto de la región y los cerámicos sinterizados se caracterizaron mediante técnicas analíticas estándar como ICP. Para el conformado de las piezas se mezcló perfectamente el material arcilloso con la calcita (CaCO_3) en seco, el prensado se realizó en una prensa hidráulica a 6 psi en forma uniaxial y el sinterizado se realizó en un horno convencional a una temperatura máxima de 1200 °C. Posteriormente se determinaron algunas de sus propiedades físicas. Se observaron partículas de arcilla y cuarzo en caolín, cuarzo y feldespato en crisotilo, frústulas silíceas en diatomita y feldespatos con textura acicular en wollastonita por MOP. Se identificaron algunas fases minerales mayoritarias; dickita en caolín, lizardita en crisotilo, tridimita en diatomita y wollastonita en wollastonita por DRX. Se apreció pérdida de masa en la materia prima entre 450-850 °C por deshidratación y descomposición de carbonatos principalmente por ATG. En los cerámicos sinterizados se identificaron modificaciones en la mineralogía por DRX: caolín cambio a ópalo, crisotilo a forsterita, diatomita a cristobalita y wollastonita a rankinita. Los cerámicos sinterizados con matriz de crisotilo y wollastonita presentaron alto grado de porosidad, morfología de poro heterogénea y diámetro de poro $>15 \mu\text{m}$; mientras que los de matriz de caolín y diatomita presentaron bajo porcentaje de porosidad, morfología de poros homogéneos y diámetro $<10 \mu\text{m}$ por MEB. Se concluye que cuando el porcentaje de calcita adicionado es mayor en los compósitos, la porosidad aparente aumenta pero la densidad y las propiedades mecánicas disminuyen, lo que lo hace útil en una amplia gama de aplicaciones.

ABSTRACT

The present work consists of sintering ceramic materials using raw type clay (kaolin, chrysotile, Wollastonite) and rock (diatomite) with particle size of 20-40 μm , and addition from 15 to 20 % of calcite to maximum temperature of 1200 $^{\circ}\text{C}$. The raw material obtained in open cast mines from the region, and the sintered ceramics were characterized by standard analytical techniques like ICP. The ceramic pieces were elaborated by mixing perfectly in dry clay material and calcite (CaCO_3), they were pressed out on a hydraulic press to 6 psi in uniaxial form and sintering was conducted in a conventional oven at a temperature of 1200 $^{\circ}\text{C}$, later some of their physical properties were determined. Particles of clay and quartz in kaolin, quartz and feldspar in chrysotile, silica frustules in diatomite and feldspars with acicular wollastonite texture were observed by POM. Principal mineral phases were Identified; dickite in kaolin, lizardite in chrysotile, tridymite in diatomite and wollastonite in wollastonite by XRD. Loss of mass was appreciated in the raw material between 450–850 $^{\circ}\text{C}$ due dehydration and carbonates decomposition mainly by TGA. In the ceramic sintered some mineralogy changes were identified: kaoline changed to opal, chrysotile to forsterite, diatomite to cristobalite, and wollastonite to rankinite; all this by XRD. The ceramic sintered with chrysotile and wollastonite matrix presented a high degree of porosity, pore heterogeneous morphology and pore diameter $> 15 \mu\text{m}$; while those with kaoline and diatomite matrix, presented low degree porosity, pore homogeneous morphology and pore diameter $< 10 \mu\text{m}$; all this by SEM. In conclusion, when calcite percentage added is high in composites, the apparent porosity increases but the density and mechanical properties decrease, making it useful in a wide range of applications.

1.- INTRODUCCIÓN

Los minerales de arcilla son ampliamente utilizados en muchas facetas de nuestra sociedad, son de gran importancia en las ciencias y tecnologías tanto de geología, agricultura, construcción, ingeniería, aplicaciones ambientales y en la industria cerámica (Murray, 2000).

Estos son utilizados para la elaboración de materiales cerámicos tradicionales, es decir para la fabricación de lozas y elementos estructurales y los cerámicos avanzados para aplicaciones específicas como semiconductores, aislantes térmicos, entre otros, que por sus propiedades físicas y químicas tienen una gran influencia en el comportamiento y aplicación de estos materiales dentro del entorno social e industrial; además, su estructura y los tratamientos térmicos que estos materiales soportan, les permite poseer características óptimas (mecánicas, ópticas, eléctricas, acústicas, térmicas, etc.) para un mejor uso y aprovechamiento y potenciar la competitividad de los materiales cerámicos tradicionales mediante el desarrollo y aplicación de la tecnología (Moya Serafín, y otros, 2007).

En la actualidad, la búsqueda de nuevos materiales también se ve influenciada por la reducción de costos de fabricación sin olvidar la mejora de sus propiedades; para la obtención de materiales con características y propiedades óptimas, es necesario buscar alternativas que permitan el aprovechamiento de los recursos naturales, tal es el caso del uso de minerales arcillosos en la fabricación de materiales cerámicos (Moya Serafín, y otros, 2007). La mejora de las técnicas de procesamiento conducirá al crecimiento continuo de aplicaciones tradicionales y al desarrollo de nuevos e innovadores productos de arcilla (Murray, 2000). La composición mineralógica y el tamaño de partícula de las arcillas son de las propiedades más importantes que influyen directamente en las cualidades físico-mecánicas que presentan los materiales.

Las características de los cerámicos dependen de su composición química y estructura cristalina que posean, la mayoría de las veces el tratamiento térmico modifica esta estructura cristalina sin alterar la composición química (neoformación), proporcionando características concretas respecto a la estructura cristalina deseada.

El efecto que produce la temperatura en los materiales arcillosos es difícil de evaluar, debido a que tienen una composición mineralógica compleja que induce una serie de transformaciones de fases que se producen durante el proceso (Linares & Huertas, 2008); El cambio de fases se presenta con mayor frecuencia cuando se realizan combinaciones entre minerales arcillosos y rocas no carbonatadas, lo que produce estructuras sólidas, ligeras, resistentes a corrosión y que soportan temperaturas elevadas; estos materiales pueden ser utilizados en diversas aplicaciones dentro del entorno industrial y social.

En general la mayoría de los materiales cerámicos tradicionales presentan un tamaño de grano grueso y una alta porosidad; en los cerámicos avanzados el tamaño de grano es fino y la porosidad es variable dependiendo de su aplicación. Un material poroso es un sólido con una estructura macroporosa que le confiere cierta funcionalidad (Ishizaki, Komarneni, & Nanko, 1998); cuando se habla de porosidad, se refiere a la fracción en volumen de poros en relación al volumen total del material (Ortiz Landeros & Pfeiffer, 2010); los materiales porosos son utilizados en diversas aplicaciones como filtros, adsorbentes, absorbentes, membranas de separación, catalizadores, soportes de catalizadores, aislantes térmicos, biomateriales y sensores, entre otras aplicaciones (Ortiz Landeros & Pfeiffer, 2010).

Los materiales cerámicos presentan gran estabilidad fisicoquímica, resistencia al desgaste, elevada dureza, resistencia a la corrosión y alta estabilidad estructural a temperatura elevada; pero presentan desventajas respecto a las propiedades

mecánicas, ya que son frágiles, baja resistencia a la compresión y flexión, lo cual limita sus aplicaciones estructurales (Moya Serafín, y otros, 2007).

La mayoría de los materiales cerámicos de tipo porosos experimentan fracturas antes de llegar a deformarse, por lo que se han desarrollado algunas investigaciones respecto al aumento de la resistencia a la rotura y a la tenacidad mediante una adecuada elección de las materias primas y modificando el proceso de fabricación.

El presente trabajo se enfoca principalmente a evaluar la resistencia de los materiales cerámicos elaborados a partir de materias primas del estado de Hidalgo.

Para la elaboración de los cerámicos se utilizaron minerales arcillosos como: caolín, calcita, crisotilo, wollastonita y una roca (diatomita); caolín proveniente de la región de Huayacocotla Ver., calcita del municipio de San Salvador, wollastonita de Jacala y diatomita de Acatlán, y el crisotilo del municipio de Cuicatlán del estado de Oaxaca.

El trabajo consta de ocho capítulos: el primer capítulo es la introducción, que muestra el contexto general del trabajo planteado.

En el segundo capítulo se presenta una revisión de los antecedentes (trabajos previos) del tema de estudio para tener una mejor referencia del trabajo realizado en esta investigación.

El tercer capítulo justifica a través de argumentos sustentables el trabajo en cuestión.

El cuarto capítulo presenta la hipótesis del trabajo, la cual busca explicar mediante una idea, la aplicación de cerámicos tradicionales de bajo costo en nuevas áreas del entorno industrial y social.

En el capítulo quinto, se plantea el objetivo general del trabajo de investigación.

El capítulo sexto está dedicado a la metodología de trabajo, es decir, las actividades realizadas dentro y fuera de laboratorio, desde la obtención de las muestras hasta su caracterización.

En el capítulo séptimo se redactan los resultados obtenidos a partir de las técnicas analíticas y los métodos de ensayo realizados, así como la interpretación de los mismos.

Finalmente, el capítulo octavo da a conocer las conclusiones del trabajo de investigación realizado y las posibles líneas de investigación a futuro.

2.- ANTECEDENTES

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones de las arcillas en productos nuevos e innovadores requieren especificaciones estrictas en cuanto a su composición química, petrografía, blancura, tamaño y distribución de partícula (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Murray, 2000). Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial figuran entre los recursos minerales más importantes por el volumen explotado y por el valor de la producción. Las aplicaciones son diversas, algunas de las más importantes incluyen cerámica, papel, pintura, plásticos, fluidos de perforación, adhesivos de fundición, portadores químicos, barreras de líquidos, decoloración y catálisis, entre otras (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Murray, 2000).

La caolinita, esméctica, paligorskita y sepiolita son los minerales industriales más importantes y útiles para ser utilizadas en diferentes aplicaciones, varias arcillas de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) se han empleado para preparar materiales cerámicos basándose en mullita; algunos como soporte se utilizan para reforzar elementos frágiles a fin de proporcionar mayor fuerza estructural; generalmente fabricados a partir de alúmina (Al_2O_3), cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) y mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) que tienen un costo relativamente elevado (Murray, 2000).

Las principales materias primas cerámicas utilizadas son silicatos y/o rocas que contienen abundancia de silicatos, los minerales mayoritarios que constituyen los cerámicos son: cuarzo, feldespatos, nefelina, talco, magnesita, olivino, serpentina, sepiolita, vermiculita, wollastonita, cromita, grafito, andalucita/sillimanita/distena, cordierita, pirofilita, minerales de litio, zircón que se muestran en la tabla 1 (Galán Huertos & Aparicio Fernández, 2006). Como rocas se utilizan arcillas comunes, margas, caolines, arcillas caoliníferas, pizarras, bauxitas y lateritas, areniscas y cuarcitas, basaltos, tobas, vidrios volcánicos, granitos y pegmatitas, diatomitas, caliza y dolomías que se muestran en la tabla 2 (Galán Huertos & Aparicio Fernández, 2006).

Tabla 1.- Principales minerales utilizados como materia prima cerámica (Galán Huertos & Aparicio Fernández, 2006).

Formas	Minerales	Fórmulas	Tipos de yacimientos frecuentes
Sílice	Cuarzo	SiO_2	Cuarcitas, areniscas, diques de cuarzo, vidrios volcánicos, sedimentos de precipitación química.
Feldespatos	Ortoclasa Microclina	$\text{KSi}_3\text{O}_3\text{Al}$	Pegmatitas, arenas de descomposición de granitos y gneises.
	Plagioclasas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albita) $\text{CaSi}_2\text{O}_3\text{Al}_2$ (Anortita)	
Nesosilicatos aluminicos y otros minerales de aluminio	Andalucita, Silimanita, Distena	Al_2OSiO_4	Aureolas de metamorfismo de rocas ígneas en sedimentos arcillosos, gneises, esquistos y pegmatitas.
	Corindón	$\text{Y-Al}_2\text{O}_3$	Pegmatitas pobres en sílice, rocas ricas en Aluminio metamorizadas.
	Pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Pizarras aluminicas de metamorfismo regional bajo.
Silicatos Magnésicos y otros minerales de Mg	Olivino	Mg_2SiO_4 (Forsterita)	Rocas ultrabásicas
	Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Dolomías silicificadas, serpentinas y olivinos alterados, ambientes metasomáticos, hidrotermal y de metamorfismo regional.
	Cordierita	$\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{AlO}_{18}\text{Al}_3$	Rocas de Mg y Al fuertemente metamorizadas, esquistos y gneises inyectados por rocas ígneas.
	Magnesita	MgCO_3	Serie carbonatadas metamorizadas, asociada a serpentina, mármoles.
	Vermiculita	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pegmatitas maficas, en serpentinas, alteración de biotitas.
	Sepiolita	$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4\text{Mg}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rocas básicas y serpentinitas alteradas, cuencas sedimentarias continentales básicas.
Otros Minerales	Wollastonita	CaSiO_3	Calizas impuras metamorizadas.
	Grafito	C	Rocas carbonosas metamorizadas por altas temperaturas.
	Zircón	ZrSiO_4	Placeres, accesorios en rocas plutónicas y metamórficas acidas.
	Cromita	FeCr_2O_4	Rocas ultrabásicas, placeres.

Tabla 2.- Principales rocas utilizadas como materia prima cerámica (Galán Huertos & Aparicio Fernández, 2006).

Nombre de la Roca	Mineralogía esencial	Formula mineral
Caolín	Caolinita y metahalloysita Halloysita Feldespato, cuarzo Illita (mica degradada y de tamaño pequeño)	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$
Arcilla refractaria	Caolinita, cuarzo, illita	
Bauxita	Gibbsita Diásporo Bohemita Cuarzo, caolinita, oxidos de Fe	$Al(OH)_3$ $\alpha-AlO(OH)$ $\gamma-AlO(OH)$
Granito	Cuarzo, feldespatos Moscovita Biotita	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ $K(Al, Mg, Fe)_3Si_3AlO_{10}(OH, F)_2$
Pizarra	Cuarzos, feldespatos, illita Clorita	$(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
Caliza	Calcita, aragonito	$CaCO_3$
Dolomía	Dolomita	$(Ca, Mg)(CO_3)_2$
Serpentina	Crisotilo y antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Arenisca, cuarcita	Cuarzo	SiO_2
Arcillas cerámicas	Cuarzo, calcita, dolomita, caolinita, illita, clorita, vermiculita, oxidos de Fe, montmorillonita.	$(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4(OH)_2$ $O_{10}X^{+0.7}nH_2O$

2.1.- Materiales arcillosos

Las arcillas son materiales naturales repartidos en la superficie de la corteza terrestre y en ocasiones pueden formar masas plásticas al ser mezclados con agua para fabricar productos cerámicos mediante el secado o la cocción (Linares & Huertos, 2008; Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Sanfeliu T, 2001).

La Real Academia Española menciona que arcilla se define: “*Substancia mineral, ordinariamente blanca, combinación de sílice y alúmina; empapada en agua, da olor característico y se hace muy plástica, y por la calcinación pierde esta propiedad y se contrae (arcilla figulina: la que contiene caliza, arena, óxidos de hierro, etc., y es de uso corriente en alfarería)*” (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002).

En ocasiones, los minerales de la arcilla o filosilicatos son definidos dentro de la fracción fina de suelo y sedimento que se encuentra en una serie de minerales cristalinos con estructura laminar de filosilicatos que se encuentran constituidos por illita, montmorillonita, clorita, caolinita e interestratificados; parte mayoritaria de dicha fracción; es decir, materiales arcillosos naturales con asociaciones de minerales de tamaño diverso con predominio de fracciones finas; los minerales de grano grueso se encuentran normalmente en cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas, carbonatos, yeso y óxidos de hierro (Barahona, 1974).

La definición más reciente del concepto “arcilla”, según la nomenclatura de los comités de la AIPEA (Asociación internacional para el estudio de arcillas) y de la Clay Minerals Society (CMS) es “*Materia prima natural con una constitución de partida compuesta por minerales de tamaño fino que se comporta plásticamente con el agua y que endurece al ser secada o calentada*” (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002).

2.2.- Origen de los materiales arcillosos

Los materiales arcillosos se originan a partir de los procesos de meteorización que ocurren en el suelo, donde los minerales constitutivos de la roca original son destruidos por un conjunto de agentes climáticos y biológicos que favorecen el fenómeno de hidrólisis de los minerales primarios y originan la neoformación de otros filosilicatos en equilibrio con las condiciones ambientales. El tipo y cantidad de cada uno de los minerales neoformados depende de la naturaleza de la roca

madre y de las condiciones climáticas del lugar, en ocasiones se pueden producir a pequeña escala por alteración hidrotermal de rocas.

Cuando se produce la erosión hídrica, todo el conjunto de materiales procedentes de suelo o de alteraciones son transportados por los ríos a las cuencas sedimentarias; si las condiciones geológicas del área fuente restringen la erosión de partículas gruesas, los sedimentos resultantes en las cuencas de sedimentación serán fundamentalmente arcillosos (Linares & Huertas, 2008; García-Fayos, 2004) .

Las arcillas se pueden considerar como acumulaciones naturales consolidadas o no, de tamaño de grano fino $< 1 \mu\text{m}$ según los químicos que estudian los coloides, $< 2 \mu\text{m}$ según los mineralogistas e investigadores del suelo, y $< 4 \mu\text{m}$, según los sedimentólogos; constituidas por minerales arcillosos variados (silicatos aluminicos hidratados, con iones de Mg, Fe, K y Na) y otros minerales acompañantes como cuarzo, feldespatos, carbonatos, etc., (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002).

2.3.- Minerales

Un mineral es un sólido natural que posee composición química y propiedades físicas definidas, generalmente posee una estructura interna organizada como consecuencia de un ordenamiento sistemático de los átomos que lo constituyen, es decir, son cristalinos, otros minerales carecen de esta propiedad de ordenación y son amorfos tales como vidrio volcánico, ámbar, gel, carbón, asfalto.

A las sustancias amorfas se les denominan mineraloides y no constituyen en realidad especies estables definidas, sino fases intermedias de reestructuración, cuyo estado final son minerales perfectamente cristalinos (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

2.4.- Rocas

Las rocas son agregados naturales formados por uno a más minerales y/o mineraloides que responden a condiciones de formación que se manifiestan con frecuencia y en extensiones importantes en la estructura de la corteza terrestre. Los minerales que forman una roca determinada se distinguen la presencia de minerales esenciales y alternos; los esenciales son los que se presentan de una manera constante en la composición de la roca y la ausencia de uno de ellos hace que la combinación de minerales se clasifique como una roca diferente a la anterior, un mineral es alterno cuando su presencia en una roca no es precisa para la existencia de la misma.

Las rocas entonces se clasifican según su modo de formación u origen en tres grupos: *Ígneas*, *Sedimentarias* y *Metamórficas*; y cada grupo contiene a su vez gran variedad de tipos de roca que difieren entre sí por su composición y textura (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

Algunos trabajos relacionados con este tema de estudio y que han servido como punto de partida, se mencionan a continuación:

Rhee S., (1975), en su trabajo "Porosity-Thermal Conductivity Correlations for Ceramic Materials", considera que la conductividad térmica de los materiales porosos disminuye a medida que la porosidad aumenta, esta porosidad se debe, en especial, a las condiciones del proceso de fabricación empleado. La presencia de poros implica una resistencia mecánica baja; al combinar de forma apropiada las materias primas y las técnicas de proceso es posible obtener cerámicos porosos con alta resistencia mecánica y química, así como una apropiada refractariedad y uniformidad estructural.

Ribero, et al., (2006), en su trabajo denominado "Disminución de la temperatura en la síntesis de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de

hidroxihidrogeles” estudian materiales refractarios por vías convencionales como descomposición térmica de las materias primas, sinterización o fusión, utilizando altas temperaturas y largos periodos de tiempo en el proceso. Logran obtener mullita de buena cristalinidad en un tiempo de procesamiento corto y a menor temperatura con relación a lo referido en la literatura (1700 °C * 96 h vs 1500 °C * 4 h).

Grasselli, et al., (2007), realizaron una comparación de los polimorfos de alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γA) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (αA) como materia prima junto con dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) para obtener materiales refractarios aluminosos, obteniendo la fase espinela como fase mayoritaria (MgAl_2O_4 *in-situ*) con esta fase espinela se mejoran radicalmente las propiedades mecánicas del refractario, se encontró que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a la formación de esta fase a menor temperatura.

Muñoz R., et al., (2007), estudiaron algunas arcillas de la región de Guapi como la materia prima más importante para elaborar cerámica tradicional. Fue necesario caracterizarlas física y químicamente para poder optimizar sus propiedades y potencializar su uso, por medio de espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis térmicos (ATD/TG) y microscopia electrónica de transmisión (MET), además realizaron ensayos de plasticidad, límites líquido y plástico.

Cuichán, et al., (2008), describen la elaboración y diseño de un ladrillo refractario de medidas 22x11x6 cm utilizando materias primas nacionales de Ecuador, empleados en la construcción, mantenimiento y reparación de hornos de crisol y cubilote. La finalidad es obtener un producto de similares características a los exportados de otros países, eliminando de esta manera los costos de adquisición, determinando que el diseño con la materia prima nacional es adecuado para sustituir los ladrillos comerciales.

Ferrer, et al., (2011), en su trabajo denominado “Construcción y caracterización de cerámicas porosas a partir de espumas de poliuretano y barbotinas de arcillas rojas” fabricaron probetas cerámicas porosas de 4x12x 2 cm a partir de espumas de poliuretano inmersas en barbotinas de arcillas rojas con una densidad de 1,5 g/cm³ y tamaño de partícula pasante al tamiz ASTM 325 (45 µm). Con el objetivo de obtener cerámicas con diferentes porosidades utilizando espumas con cuatro tipos de densidades. La fabricación de la probeta, consistió en comprimir y saturar la espuma con barbotina por 24 h; secando a temperatura ambiente por 48 h y 12 h en estufa; posteriormente, se realizó la cocción en mufla eléctrica a una temperatura máxima de 1000 °C durante 4 h. El porcentaje de porosidad por absorción de agua se determinó usando la norma NTC 4321-3, el estudio de la superficie y la densidad de porosidad se halló usando microscopia óptica, mientras que para la resistencia mecánica a la flexión se usó la norma ISO 10545-4.

Rodríguez, et al., (2011), estudian materiales arcillosos que puedan utilizarse en la industria refractaria en hornos rotatorios, la investigación se enfoca en la creación y desarrollo de nuevos y mejores revestimientos refractarios. De acuerdo con las investigaciones, para lograr un mejoramiento en las propiedades de los refractarios se deberá poner atención en la optimización de la matriz refractaria, realizar un cuidadoso diseño de combinación de fases y características microestructurales, por lo que al incrementar la resistencia del enlace microestructural, este mejorará la resistencia mecánica con lo cual soportara diversos tipos de esfuerzos durante el servicio.

Ke, et al., (2012), en su estudio denominado “Dolomita, wollastonita y calcita como diferentes fuentes de CaO en porcelana a base de anortita” estudiaron la elaboración de porcelana basada en anortita, prepararon tres diferentes fuentes de CaO incluida dolomita, wollastonita y calcita. El CaO produce un efecto en la microestructura y en algunas propiedades como el comportamiento de sinterización, resistencia a la flexión, expansión térmica y calidad de apariencia. Los resultados experimentales mostraron que la microestructura y las propiedades

de la porcelana se vieron afectados por las diferentes fuentes de CaO. La anortita fue la fase cristalina principal en todas las muestras sinterizadas a temperaturas de 1200, 1215 y 1230 °C. La resistencia máxima a la flexión alcanzó 110 MPa cuando la fuente de CaO fue wollastonita. Cuando la fuente de CaO wollastonita o calcita, la porcelana basada en anortita tiene coeficiente de expansión térmica baja con la formación de la fase anortita sustancial.

Ticona, et al., (2012), efectuaron la caracterización química, mineralógica y estructural de dos yacimientos de arcillas en La Paz, Bolivia; para saber si cumplía con las condiciones necesarias para la producción de cerámicos. Los métodos utilizados en este estudio fueron, espectroscopía de fluorescencia de rayos X, ICP-plasma, difracción de rayos X, y microscopía electrónica de barrido.

Ptáček, et al., (2012), estudiaron la descomposición térmica de caolín (> 90 % caolinita) en peso, con algunas impurezas como mica, cuarzo y contenido de óxidos colorantes de hematita y rutilo (< 0,85 y 0,2 %), respectivamente y diámetro de grano de 1.2 a 1.4 μm . El polvo compactado se sinterizó a partir de 0.75 hasta 10 °C min^{-1} . El mecanismo de la formación de mullita y cristobalita se cambia a ritmos de calentamiento superior a 6 °C min^{-1} . Los valores de energía de activación aparentes de formaciones de mullita y cristobalita fueron determinados por la ecuación Kissinger y por ecuaciones de tipo integral de este mecanismo y la termodinámica del proceso se evaluaron a través de las leyes Kissinger y Eyring, respectivamente.

Harabi, et al., (2013), en su estudio “Un nuevo y económico enfoque para la fabricación de una membrana porosa resistente utilizando como soporte caolín y CaCO_3 ” fabricaron membranas porosas a partir de caolín (haloysita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3) en lugar de Al_2O_3 . Las cerámicas fueron obtenidas por reacción en estado sólido. Adicionaron diferentes cantidades de calcita en peso (10:28 %) con la finalidad de controlar la distribución y tamaños poros, se utilizaron diferentes temperaturas para el sinterizado así como diversas

presiones para el conformado de las piezas. Los mejores resultados se obtuvieron con un compuesto elaborado a base de 85% de caolín + 15 % en peso de calcita (K15C) donde se obtuvo una porosidad de 45-52 %, un tamaño de poro promedio de 3 μm además de registrar un esfuerzo máximo a la flexión de 87 MPa cuando fueron sinterizados a 1100-1250 °C. Se identificaron como fases minerales mullita y anortita así que, las membranas que contiene este tipo de fases pueden ser usadas incluso para filtración de ácidos.

Simão, et al., (2014), estudiaron la transformación y caracterización de cerámicas porosas a base de materias primas minerales de bajo costo. Donde ensayaron tres formulaciones con carbonato de calcio (CaCO_3) como agente generador de poros y diferentes proporciones de caolín, feldespato potásico, albita, cuarzo y arcilla blanca. Los cuerpos resultantes muestran porosidad aparente de (28-32 %), resistencia a la flexión (7.29 MPa), coeficientes de permeabilidad y tamaño medio de los poros de (0.706-1.137 μm) adecuados para una membrana de separación (filtro). La formulación adecuada contiene 50 % caolín, 20 % de roca caliza, 10 % feldespato potásico, 10 % albita y 10 % de cuarzo (base seca).

Zhang, et al., (2014), estudiaron el compuesto (Ti-Al) para membranas cerámicas por medio del método de oxidación *in-situ*. La temperatura de oxidación tiene un efecto significativo en la microestructura de la membrana cerámica, con espesor y el aumento de tamaño de poro decreciente a medida que la temperatura de oxidación varió de 650 a 900 °C. Este resultado fue confirmado por imágenes al MEB, que mostraron aumento en el espesor de membrana cerámica y mayor oxidación por la temperatura. Los resultados de DRX y (SPX) indicaron que se formó una capa de cerámica que consiste en una mezcla amorfa de Al_2O_3 y TiO_2 después de la oxidación a diferentes temperaturas. Para un tratamiento de oxidación de 750 °C durante 2 h, el tamaño de poro de las membranas fue de 0.44 μm . El peso y flujo de nitrógeno de las membranas no mostró ningún cambio después del tratamiento ultrasónico, lo que indica que las membranas cerámicas/compuesto (Ti-Al) deben mantener una buena estabilidad.

Deng, et al., (2015), prepararon cerámica porosa de mullita a través de espuma *gelcasting* utilizando polvo de mullita grado industrial como las principales materias primas, ISOBAM-104 como el agente dispersante y carboximetil celulosa de sodio como agente estabilizante de espuma y lauril sulfato de trietanolamina gelificante como la formación de espuma agente. Los efectos de los parámetros de procesamiento tales como el tipo y la cantidad de aditivo, nivel de carga sólido, además propiedades y comportamientos de gelificación de las suspensiones fueron investigados. Las muestras en verde se secaron a 100 °C durante 24 h y fueron sinterizadas a 1600 °C durante 2 h, las microestructuras y propiedades de las muestras cerámicas porosas resultantes se caracterizaron por su nivel de porosidad, estructura y el tamaño de poro además de sus propiedades mecánicas.

Lorente-Ayza, et al., (2015), en su trabajo “Comparación de soportes cerámicos de bajo costo extruidos y prensados para membranas de microfiltración” realizaron una comparación entre soportes cerámicos para membranas de microfiltración utilizando la misma composición, mediante compresión y extrusión en términos de la microestructura y las propiedades. Determinado que los soportes extruidos muestran una menor porosidad y tamaño de poro más pequeño que los soportes prensados. Utilizando un alto contenido de arcilla en la composición de partida. En contraste, la diferencia de porosidad tiende a desaparecer cuando se añadió almidón en la composición inicial. La resistencia mecánica y variación decreciente con la porosidad, que fue influenciado por el arranque la composición y el método de conformación. La permeabilidad al agua refleja el fuerte efecto del tamaño medio de poro. Los soportes sintetizados a partir de la composición con el mayor contenido de arcilla mostraron la permeabilidad más baja, mientras que los obtenidos a partir de la composición arcilla incluyendo almidón mostró el valor más alto.

Šaponjić, et al (2015), obtuvieron cerámicas porosas de sílice a partir de tierra de diatomeas como fuente de sílice y ácido bórico como un aditivo de bajo costo. La formación de las piezas se realizó bajo presión y baja temperatura de

sinterización. La materia prima de partida, diatomita de la mina de carbón de Serbia, se purificó de impurezas orgánicas e inorgánicas mediante el uso de tratamiento térmico y químico. El ácido bórico se usó como la unión y sinterización hasta 2 % en peso. El polvo se compactado mediante diferentes presiones de 40, 60 y 80 MPa. Las muestras prensadas se sinterizaron a 850, 1000, 1150 y 1300 °C durante 4 h en atmosfera de aire. Presentaron porosidad relativamente alta en el intervalo de 60-70 % se obtiene para las muestras prensadas en 40, 60 y 80 MPa y sinterizadas a 1000 °C. La mediana del tamaño de los diámetros de poro está en el rango de macro-poros hasta 2 µm en las muestras sinterizadas a 1150 y 1300 °C.

De acuerdo con la información consultada durante la revisión bibliográfica de estudios previos relacionados a cerámicos, se tiene; un panorama para la selección de la materia prima que deberá cumplir con ciertas características para el desarrollo y fabricación de materiales cerámicos, con lo anterior se deberán obtener resultados favorables en el desarrollo de esta investigación.

2.5.- Materias primas cerámicas

La materia prima cerámica es el material de partida con el que se fabrica el producto cerámico tradicional, esencialmente arcillas plásticas o no plásticas que puedan tener una función desgrasante que reducen la plasticidad permitiendo una mejor manipulación y facilitando el secado, también pueden ser considerados elementos fundentes que facilitan la cocción a menor temperatura e introducen los elementos necesarios para la formación de nuevas fases.

Materias primas para cerámicos avanzados.- Además de las arcillas se utilizan polvos de alta pureza a base de óxidos de Al, Si, Zr, Be, nitruros y boruros, con un proceso de producción utilizando materias primas de alta pureza y un control de calidad de la microestructura y propiedades físicas riguroso.

Los materiales cerámicos avanzados o especiales se pueden subdividir en biocerámicos, ferroeléctricos, piezoeléctricos y electroópticos; son materiales compuestos a base de mulita, fibra, metales y cerámica, etc.

2.6.- Elección de las materias primas cerámicas

La elección de una materia prima depende generalmente de su disponibilidad y del producto que se desea, está condicionada por las características de los polvos o de la pasta para el proceso de conformado elegido, y por las propiedades determinadas.

Debido a lo anterior es indispensable conocer la composición química y estructural de un mineral, para comprender sus propiedades y para resolver el problema práctico de dónde y cómo utilizarlo a fin de lograr el mejor impacto técnico-económico-ambiental.

Las arcillas son resistentes a elevadas temperaturas, apropiadas para diversas aplicaciones tales como: material refractario en recubrimientos para hornos, aislantes térmicos, aislantes acústicos, colectores de polvos y membranas porosas para filtros, por mencionar algunas aplicaciones (Alves, Silva, Campos, & Torres, 2016; Chakraborty, 2014).

2.7.- Materiales de partida

Para realizar este trabajo de investigación, se ha planteado evaluar tres materiales arcillosos los cuales son; caolín, crisotilo y wollastonita, y una roca que es la diatomita, en la tabla 3 se presentan sus principales características.

Tabla 3.- Características más relevantes de los minerales arcillosos y roca a utilizar.

Nombre	Calcita	Caolín	Crisotilo	Diatomita	Wollastonita
Clase	Carbonatos	Filosilicatos	Filosilicatos	R. Sedimentaria	Inosilicatos
Formula	CaCO_3	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	CaSiO_3
Composición	CaO= 56.03 % CO ₂ =43.97 %	Al ₂ O ₃ =39.5 % SiO ₂ =46.5 % H ₂ O =14 %	MgO=43 % SiO ₂ =44 % H ₂ O=13 %	SiO ₂ =86.30 % Al ₂ O ₃ =4.50 % Fe ₂ O ₃ =1.57 % CaO=1.43 %	CaO=48.3 % SiO ₂ =51.7 %
Sistema Cristalino	Hexagonal	Triclínico	Monoclínico	Hexagonal	Triclínico
Brillo	Vítreo	Mate	Sedoso	Sedoso o vítreo	Sedoso o vítreo
Color	Blanco a Incoloro	Blanco mate	Verde, gris, amarillo	Blanco	Blanco a Incoloro
Raya	Blanca	Blanca	Blanca	Blanca	Blanca
Densidad (g/cm ³)	2.71	2.6	2.53	1.9 - 2.3	2.8 - 3.1
Dureza (Mohs)	3	1	2.5 - 3.5	4.5 - 5	4.5 - 5.0
P. Molecular (g/mol)	100.08	259.16	554	-	116
P. Fusión	1400 °C	1600 °C	>1500 °C	1750 °C	1540 °C
Aplicaciones	Fabricación de cal y cementos	Cerámica, cemento, farmacéutica, plásticos y pinturas	Asbestos y aislantes térmicos	Filtros, cerámica y pinturas	Cerámica, carga en plásticos, metalurgia y pinturas

A continuación se da una introducción de cada mineral y roca que se caracterizaron en este trabajo.

2.7.1.- Caolín

La caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es el mineral más común dentro de la familia del caolín, y sus propiedades físicas y químicas determinan su uso como mineral industrial en diferentes aplicaciones de acuerdo a su pureza y origen geológico (Ekosse, G., 2010; Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Murray, 2000).

El caolín es de color blanco, aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas de Fe y Ti, brillo generalmente terroso mate, higroscópico, plasticidad baja a moderada, inerte ante agentes químicos, inoloro, aislante eléctrico, moldeable, estable a alta temperatura, no tóxico, no abrasivo, elevada refractariedad y facilidad de dispersión; este mineral se muestra en la figura 1.

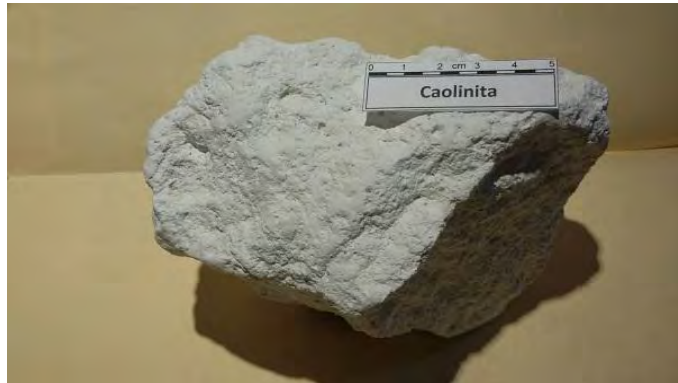


Figura 1.- Muestra de caolín del municipio de Huayacocotla, Ver., utilizada como materia prima.

En el municipio de Huayacocotla, Ver., se tiene yacimientos de caolín con alto contenido de sílice. Las rocas aflorantes en el área son principalmente tobas de composición riolítica, las cuales presentan alteración hidrotermal (silicificación y caolinización).

Esta unidad litológica se encuentra descansando sobre lutitas y areniscas de la formación Huayacocotla y está cubierta parcialmente por basaltos y andesitas.

Las aplicaciones industriales del caolín son en: pinturas, papel, caucho, plásticos, tinta y cerámica.

Trabajos previos sobre la utilización del caolín como materia prima principal para elaboración de materiales cerámicos se consideraron para este trabajo de investigación.

2.7.2.- Crisotilo

El crisotilo ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) es un silicato de magnesio fibroso que se encuentra en la naturaleza de color verde, el cual no se quema ni se corroe, es resistente a la mayoría de sustancias químicas, es flexible y posee una alta resistencia a la tensión, se muestra en la figura 2.



Figura 2.- Muestra de crisotilo del municipio de Cuicatlán, Oax., utilizada como materia prima.

Esta combinación especial de sus propiedades hace al crisotilo un material extremadamente útil por lo que se ha comercializado durante muchas décadas para diferentes aplicaciones, cabe mencionar que cuando es convertido a fibras asbesto es cancerígeno, causando muertes por cáncer ocupacional (International Agency for Research on Cancer, 2012; Environmental Health Criteria, 1998).

En el municipio de Cuicatlán, Oaxaca., se presentan grandes cuerpos de rocas ultrabásicas en proceso de serpentización en las cuales se presentan varios afloramientos de asbestos de calidad crisotilo.

Este mineral se ha utilizado como un componente principal en la fabricación de cementos ligeros y reforzados, en materiales de fricción y selladores de alta temperatura, como los que se usan en juntas, aislantes de sonido, textiles, filtros, laminas, balatas, etc.

2.7.3.- Diatomita

La diatomita ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es una roca sedimentaria silíceo formada por microfósiles de diatomeas que son algas marinas unicelulares que secretan un esqueleto silíceo llamado frústula (Coordinación General de Minería, 2013; Cabrera La Rosa, 1963)., se presenta de color blanco generalmente como se muestra en la figura 3.



Figura 3.- Muestra de diatomita del municipio de Acatlán, Hgo., utilizada como materia prima.

Dado que la diatomita se forma de los restos flotantes de las diatomeas, se encuentra cerca del agua superficial y se divide en dos categorías basadas según la fuente de procedencia: agua dulce y agua salada; la tierra de diatomeas de agua dulce tiene bajo contenido de sílice cristalina y las de agua salada contienen

alto contenido de sílice, haciéndole un material útil para los filtros debido a las características tamizantes de los cristales.

En el estado de Hidalgo la diatomita se localiza en el municipio de Acatlán, con fragmentos de restos fósiles, en afloramientos ligeramente deleznable, con poco o escasas impurezas. La estructura mineralizada presenta forma de manto alargado, por lo general se usa en todo el mundo para variadas aplicaciones dependiendo de su pureza.

La diatomita de alta pureza se usa principalmente como material filtrante y la de menor grado de pureza, se usa en la producción de materiales aislantes, pinturas, barnices, lacas, papel, insecticidas, plásticos, composiciones asfálticas, fertilizantes y una extensa variedad de productos térmicos, etc., (Coordinación General de Minería, 2013).

2.7.4.- Wollastonita

El mineral wollastonita (CaSiO_3) es un silicato de calcio que se muestra en la figura 4, se forma por metamorfismo de contacto o metasomatismo de calizas silíceas o cualquier otra roca calcárea, mediante formación de Skarn: cuarzo-calcita-wollastonita-granate-diopsido.

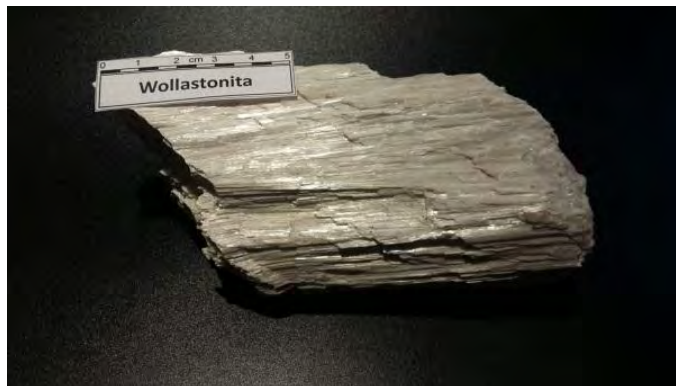


Figura 4.- Muestra de wollastonita del municipio de Nicolás Flores, Hgo., utilizada como materia prima.

De forma artificial se puede obtener a partir de óxido de calcio (CaO) y cuarzo (SiO₂), la wollastonita es estable a baja temperatura, y se transforma en pseudowollastonita a 1125 °C; existen varios polimorfos de baja temperatura, wollastonita-1T de simetría triclinica y wollastonita-2M monoclinica (Sandoval & Ibáñez, 1998).

En Villa de Juárez, municipio de Nicolás Flores, Hgo., la wollastonita se sitúa en afloramientos de composición granodioritica en el que se describe petrología granítica y yacimientos de formación tipo Skarn.

El principal uso de la wollastonita se centra en la industria cerámica, a la que se destina un 40 % de la producción para remoción de impurezas a bajas temperaturas (fritas) y esmaltes; también se utiliza como soporte en pinturas anticorrosión, metalurgia y sustituto de los asbestos por su carácter no carcinógeno, en plásticos y resinas (Fernández Callani & Galán, 1996; Roskill Information Services, 1996).

3.- JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas, los cerámicos porosos han sido de gran importancia por sus propiedades térmicas, físicas, químicas y mecánicas, ya que se pueden aplicar en muchas áreas de la industria, tales como aislantes térmicos y acústicos, sensores, paneles, hornos, filtros para fundición de metales, catalizadores, membranas y soportes para diversos usos, etc.

El estado de Hidalgo, siendo uno de los estados más importantes en minerales arcillosos, sobre todo en caolín, calcita, diatomita y wollastonita; que son los materiales necesarios para la producción de cerámicos. Por lo que se considera relevante evaluar sus características para elaborar materiales cerámicos de uso especial. Lo que permitirá reducir en lo posible la importación de productos y la dependencia de tecnología extranjera.

4.- HIPOTESIS

La hipótesis del presente trabajo es la posibilidad de elaborar materiales cerámicos porosos con los materiales de caolín, crisotilo, diatomita y wollastonita adicionando diferentes proporciones de calcita como aditivo, mediante un proceso de sinterización a diferentes temperaturas.

5.- OBJETIVO GENERAL

Caracterizar y sinterizar materiales inorgánicos naturales para la fabricación de cerámicos porosos a partir de minerales y roca adicionando diferentes porcentajes en peso de calcita; para obtener materiales de calidad con distintos grados de porosidad.

5.1.- Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar los materiales de partida: caolín, crisotilo, diatomita y wollastonita, a través de técnicas analíticas convencionales como: espectrofotometría de plasma por acoplamiento inductivo (ICP) y difracción de rayos X (DRX); para determinar su composición química y mineralógica; relaciones intertexturales por microscopía óptica de polarización (MOP-LT); análisis termogravimétrico (ATG) para variación de masa y estabilidad térmica, pérdida por ignición y temperatura de ablandamiento mediante calcinación en horno convencional.
- ✓ Realizar diferentes mezclas con materia prima y calcita para la elaboración y desarrollo de cerámicos.
- ✓ Caracterizar los cerámicos porosos a través de técnicas convencionales como: microscopía estereoscópica (ME), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ✓ Determinar contracción lineal, volumétrica, resistencia a la compresión y evaluar conforme a la norma ASTM C 373-88 los cerámicos porosos.

6.- METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en el presente estudio vislumbrará desde una descripción de los diferentes métodos experimentales y técnicas analíticas aplicadas, así como una breve explicación del fundamento teórico de las mismas.

6.1.- Muestreo

El muestreo se realizó de manera aleatoria en una superficie de 3.25 has aproximadamente, directamente en los depósitos del material que actualmente están en explotación, utilizando medios mecánicos convencionales.

La calcita proviene de la localidad Xuchitlán, municipio de San Salvador, Hgo., entre las coordenadas geográficas 20°28'46" de latitud norte y 99°01'59" de longitud oeste.

El caolín fue colectado de la mina "La Esperanza", en el poblado de Huayacocotla, Ver., entre las coordenadas geográficas 20°25'28" de latitud norte y 98°29'25" de longitud oeste.

La diatomita corresponde a la localidad de Loma Larga, municipio de Acatlán, Hgo., se encuentra entre las coordenadas geográficas 20°16'36" de latitud norte y 98°27'24" de longitud oeste.

La muestra del crisotilo se colectó a 10 km aproximadamente del municipio de Cuicatlán, Oaxaca., en la localidad llamada Pápalo que se encuentra entre las coordenadas geográficas 17°50'32" de latitud norte y 96°52'54" de longitud oeste.

Finalmente el depósito de wollastonita se encuentra próximo a Villa de Juárez, municipio de Nicolás Flores, Hgo., situado en las coordenadas geográficas 20°52'47" de latitud norte y 99°11'52" de longitud oeste.

6.2.- Preparación de la materia prima

La preparación de la materia prima (materiales arcillosos de minerales y roca) empleada en los diferentes análisis consistió en:

- ✓ Secado de las muestras, se colocaron en recipientes de plástico, para su secado a temperatura ambiente entre 22-25 °C durante cinco días para eliminar todo rastro de humedad.
- ✓ Triturado, con la finalidad de reducir el tamaño de las rocas utilizando herramientas como plancha de acero y mazo, a fin de obtener un tamaño adecuado para continuar con su preparación, se mezclaron para su homogeneización.
- ✓ Cuarteo, se realizó para obtener muestras representativas de cada material obteniendo 1 kg.
- ✓ Molienda, se realizó en seco, utilizando mortero de ágata para evitar contaminación y obtener un tamaño de partícula homogéneo en la materia prima.
- ✓ Tamizado, este se efectuó para 100 g de muestra, durante diez minutos para cada muestra en un *Ro-Tap marca Tyler RX-29*, para clasificar las partículas del material y separar aquellas de un tamaño igual o mayor a 74 μm (malla # 200), para este fin se utilizó una columna con cinco diferentes tamices de diversos diámetros serie ASTM.

Con los pasos anteriores se obtuvo material representativo de cada una de las muestras (materia prima), ideal para los diferentes análisis a realizar (Fernández, 2002; Srodon, Drits, McCarty, Hsieh, & Eberl, 2001).

6.3.- Análisis químico por ICP de materia prima

En el análisis de espectrofotometría de plasma por acoplamiento inductivo (ICP) se introduce una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones Ar^+ puede generar temperaturas de hasta 8000 °C. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra. Donde se pueden determinar concentraciones medibles de ng/l a mg/l.

Esta técnica (ICP) permitió conocer la composición química de los elementos mayores de la materia prima (material arcilloso y roca). Para este estudio se analizaron los siguientes elementos mayores calculados en base a óxidos: Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO , MnO , FeO , Na_2O , TiO_2 , SiO_2 y P_2O_5 . Dichos elementos son los principales constituyentes de los minerales y roca que constituyen la materia prima en estudio y por otra parte, muestran el posible origen del protolito.

El procedimiento de la digestión de las muestras en cuestión, se realizó por triplicado para cada una de las muestras, se pesó 0.2 gr de cada muestra de material, se digesto con una mezcla de ácidos $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) y 7 ml de HF, se utilizó un horno de microondas marca *CEM modelo MARS_{LX}*, la temperatura y presión se incrementaron hasta 170 °C y 170 Psi en 25 min., mantenido estas condiciones durante 15 min., las muestras se enfriaron, y se agregó 35 ml de H_3BO_3 (4 %) para realizar una segunda digestión mantenido las condiciones, (Muller, Mesko, Moraes, Korn, & Flores, 2014; EPA, 2004).

El análisis químico se realizó en un espectrofotómetro de plasma por acoplamiento inductivo (ICP), marca *Perkin Elmer, modelo Optima 8300 XL*, utilizando un estándar multielemental de alta pureza *Perkin Elmer Pure, part No. N9300224* certificado, para determinar la composición química de elementos mayores en base a óxidos en las muestras (Walsh & Howie, 1980). Los límites de detección para las muestras analizadas en (mg/L) fueron: Mg (0.4), Mn (0.012), Na (0.04), Al (0.16), Ti (0.04), Ca (0.4), K (0.4), Fe (0.08) y Si (4.0).

El cálculo del porcentaje a óxidos se llevó acabo de la siguiente manera. La conversión de mg L^{-1} proporcionados por el equipo de ICP a porcentaje de óxidos se realizó conociendo el peso molecular del compuesto respectivo y utilizando la ecuación 1:

$$\% O_m = \frac{C_L \times V_{af} \times F_d \times F_g}{P_m \times 10} \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

O_m = Óxido metálico

C_L = Concentración leída en el ICP (mg L^{-1})

V_{af} = Volumen de aforo (L)

F_d = Factor de dilución

P_m = Peso de la muestra (g)

F_g = Factor gravimétrico

6.4.- Caracterización mineralógica de la materia prima

La materia prima está constituida por diversos minerales y polimorfos de sílice que condicionan su uso. Por lo anterior se realizó una caracterización mineralógica por: microscopia óptica de polarización (MOP) y difracción de rayos X (DRX).

6.4.1.- Microscopia óptica de polarización (MOP-LT, entellán)

Esta técnica facilita la investigación de las propiedades ópticas de algunos especímenes, además es ideal para observar y obtener imágenes de aquellos elementos que son visibles gracias a la anisotropía de allí su uso en cristalografía; sin embargo, esta técnica con el uso de la luz polarizada es la más efectiva en el estudio de muestras ricas en materiales birrefringentes (Romero Guerrero, 2013; Moreno Tovar, 2006).

Para este estudio, se elaboraron láminas delgadas en entellán lo cual permitió observar las relaciones inter-texturales de los minerales transparentes.

La técnica de entellán consistió en colocar una cantidad mínima de muestra seca (<1 gr) en un porta objeto, adicionando 2 gotas de resina de xileno que ayudo a mejorar las propiedades ópticas, se colocó un cubre objetos para obtener una superficie uniforme para su posterior identificación (Pirard, 2004; Murphy, 2001).

Se utilizó un microscopio óptico polarización, marca *Olympus modelo BX4*, con los objetivos de 10x y 20x en luz transmitida y nicoles paralelos (NP).

6.4.2.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) permite identificar a los minerales por su estructura cristalina. Lo anterior es posible gracias a que la mayor parte de los minerales son cristalinos y la distribución regular en el espacio de sus componentes se describe por medio de las redes cristalinas que manifiestan la repetición periódica de la celda del mineral, esta repetición es captada por un detector y es convertida en impulsos eléctricos que se traducen en un patrón de difracción (Pecharsky & Zavalij, 2005).

La DRX sirvió en este estudio para identificar las fases minerales cristalinas mayoritarias, minoritarias e indicios de la materia prima.

Se pesó aproximadamente 2 g de muestra molida y tamizada en malla <325, esta se extendió en un porta muestras de aluminio y se montó sobre un goniómetro giratorio, acoplado a un detector. El porta muestras situado en posición, giró respecto a la trayectoria del haz colimado de rayos X, mientras que el detector de estos rayos captó las señales difractadas de los mismos. Para este análisis se empleó un difractómetro de rayos X marca *INEL*, modelo *EQUINOX 2000* con detector simultáneo en 2θ de 0-110° y cátodo de Co $K\alpha_1$ 220 V ($\lambda=1.78901$), el tiempo de barrido para cada muestras fue por 30 min con la finalidad de obtener patrones de difracción lo mejor definidos.

6.5.- Análisis térmicos para la materia prima

La materia prima que se utiliza en este estudio contiene diferentes minerales asociados como el cuarzo, feldespatos, carbonatos, plagioclasas y ciertas fases asociadas no cristalinas que generalmente suelen actuar como fundentes y en

otros casos como pigmentos; por lo anterior se realizó análisis termogravimétrico (ATG) y calcinación con horno convencional (HC) para observar y estudiar el efecto que produce la temperatura sobre la materia prima y con ello poder determinar la funcionalidad de cada material en el aspecto térmico.

6.5.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG, mide la cantidad y rapidez del cambio en masa de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. Además permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas próximas a 1400 °C. Este análisis puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación. El resultado de estas medidas son los termogramas (curvas, señales, discontinuidades, cambios de pendiente) que se relacionan con los eventos térmicos de la muestra.

El ATG sirvió para observar la pérdida de masa (contenido de humedad y/o volátiles) y determinar la estabilidad térmica.

Para este estudio se pesó de 3 ± 0.5 mg por muestra de materia prima, esta se dispersó y calentó en un crisol de alúmina de 50 μ L, se empleó una rampa de calentamiento de 35 a 1300 °C a la velocidad de 10 °C/min, atmósfera de N₂ a un flujo de 100 ml/min. Se utilizó un analizador termogravimétrico de la marca *METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851^e*.

6.5.2.- Calcinación con horno convencional (HC), pérdida por ignición (LOI-Loss on ignition)

El horno convencional, es un horno eléctrico donde el calor es generado por la inducción eléctrica de un medio conductor generalmente un metal. El calor generado se mantiene dentro de un compartimiento completamente hermético

llamado cámara elaborada de material refractario capaz de soportar altas temperaturas, están equipados con termopares calibrados para medir dicha temperatura y poder monitorearla. Este tipo de horno se utiliza normalmente para secar, calentar, calcinar, sinterizar, realizar tratamientos térmicos y fundir diversos materiales.

La calcinación es el proceso de calentar una sustancia a temperatura elevada, pero por debajo de su entalpía o punto de fusión, se utiliza en química analítica inorgánica particularmente para estudio de minerales. Este proceso permite que las sustancias volátiles como humedad, agua de hidratación, carbonatos, etc., se escapen hasta que la masa deje de cambiar.

La sinterización se utiliza para producir formas cerámicas mediante coalescencia por difusión, las partículas continúan en estado sólido a pesar de la alta temperatura (temperatura por debajo del punto de fusión). En el proceso, existe una eliminación de poros entre las partículas de partida y una ligera contracción del elemento, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas adyacentes para que resulten unidas químicamente, formando un solo bloque (Richerson, D., 2005).

El tratamiento térmico es el proceso que comprende el calentamiento de materiales en estado sólido a temperaturas definidas, manteniéndolas a esa temperatura por determinado tiempo, seguido de un enfriamiento a velocidades adecuadas con el fin de mejorar propiedades físicas y mecánicas, especialmente la dureza, la resistencia y la elasticidad.

La calcinación en horno convencional, se utilizó para determinar la temperatura de ablandamiento y la pérdida de masa por ignición (PXI) que presenta la materia prima, la (PXI) considera también la cantidad quemada de compuestos orgánicos presentes en la materia prima, es decir a mayor cantidad de compuestos orgánicos mayor será la pérdida por ignición (Demir, 2008). Además este ensayo

también sirvió para comparar los resultados de pérdida de masa que se obtuvieron en el (ATG) que se desarrolló en atmosfera de N₂.

Para el ensayo se pesaron 5 g de materia prima, esta fue colocada en crisoles de alúmina y puestas dentro de la cámara del horno marca *BRITEG I C*, equipado con un controlador de temperatura *YUDIAN*, resistencias de di-siliciuro de molibdeno (MoSi₂) y termopares calibrados para medir temperatura. Se calcinaron a diferentes temperaturas entre los 1200-1600 °C utilizando una rampa de precalentamiento y calcinación de 4 °C/min., manteniendo durante 3 h la temperatura máxima en una atmósfera de aire. El enfriamiento se realizó a la velocidad normal del horno cerrado.

El punto de ablandamiento se determinó de forma física, mientras la pérdida por ignición se expresó en porcentaje y se calculó con la ecuación 2:

$$PxI = \left(\frac{Wd - Wf}{Wd} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde:

PxI = Pérdida por ignición

Wd = Peso seco de la pieza en verde (g)

Wf = Peso seco de la pieza sinterizada (g)

6.6.- Elaboración de cerámicos porosos

El proceso para preparación de materiales cerámicos en general consta de cinco etapas:

- ✓ Preparación de materia prima mediante molienda y tamizado.
- ✓ Elaboración del cuerpo cerámico, que consiste en preparación de la mezcla y homogenización de los precursores.

- ✓ Conformado de la pieza cerámica por prensado, aunque existen otros tipos de moldeo como extrusión, vaciado de suspensión, etc.
- ✓ Secado de la pieza cerámica también llamada en algunos casos probeta, espécimen, ejemplar, y
- ✓ Cocción o sinterización de la pieza cerámica para obtener un cuerpo más ligero y resistente.

Todas las etapas antes mencionadas son sumamente importantes, pero es sin duda; la sinterización la más crítica e interesante del proceso, ya que durante esta etapa se consigue realmente el producto cerámico final.

6.6.1.- Preparación de la materia prima

La molienda de la materia prima se realizó en seco, se utilizó un molino horizontal de acero inoxidable con esferas metálicas a diferentes diámetros 1/4, 3/8, 1/2", se trabajó a 80 rpm durante un tiempo de 120 min, bajo estas condiciones se obtuvo un tamaño de partícula inferior a 38 μm . Fue necesario tamizar las partículas del material durante 10 min, y separar aquellas de un tamaño mayor por medio de una columna de diferentes tamices # 50, 100, 200, 325, 400 y 500 serie *Taylor* de acuerdo a la ASTM. El tamaño de las partículas que resulta de la molienda es importante, este influye directamente en las características de la pieza final.

6.6.2.- Preparación del cerámico (mezcla y homogenización)

Las mezclas para la elaboración de los cerámicos comprende de cuatro diferentes combinaciones: caolín-calcita, crisotilo-calcita, diatomita-calcita y wollastonita-calcita, cada una de estas combinaciones a dos diferentes composiciones en peso 85:15 y 80:20 % respectivamente, obteniendo 8 mezclas diferentes para su estudio. La mezcla de los polvos se realizó en un mortero de ágata por más de 30 min hasta obtener un material completamente homogéneo, se añadió acetona como lubricante deslizante para facilitar la mezcla entre los polvos. La adición del

CaCO₃ a la materia prima fue con la finalidad de generar porosidad, evitar contracción y mejorar las propiedades mecánicas en los cuerpos cerámicos.

6.6.3.- Conformado de piezas cerámicas

El conformado o moldeado para la consolidación de polvos en este trabajo se realizó por prensado uniaxial; la finalidad de utilizar el prensado es obtener un compactado uniforme entre las partículas y con ello poder manipular la pieza en verde para los procesos de secado y sinterizado. Es importante considerar que a medida que el compactado se realiza a mayores presiones, la densidad de la pieza obtenida es mayor, la resistencia en verde de la pieza aumenta y la resistencia de la pieza sinterizada también aumenta. Para el conformado se utilizó una prensa hidráulica marca *BUEHLER LTD*, se aplicó una presión uniaxial de 6 psi sobre el polvo del material contenido en un dado de acero con forma circular obteniendo probetas cilíndricas de 20 mm de diámetro y 18 mm de espesor, no se añadió ningún tipo de enlazante para conseguir mayor resistencia en la pieza en verde; ya que, con la presión aplicada se consiguió que el contacto entre partículas fuera suficiente para poder manipular la pieza en verde para el secado y la sinterización.

Para la consolidación de polvos por prensado es sumamente importante la dispersión granulométrica ya que favorece a la compactación de la pieza durante el proceso, como es lógico, los granos de tamaño más fino rellenan los espacios vacíos que dejan los más gruesos. Sin embargo si se tiene exceso de material fino se produce una escamación que dificulta la compactación del material; por el contrario si existe un predominio del material grueso, origina una falta de uniformidad en la densidad del material, provocando un prensado desigual y por tanto una resistencia mecánica diferencial. De ahí la importancia de los procesos anteriores como la molienda y el tamizado.

6.6.4.- Secado de piezas cerámicas

El secado de las piezas en verde, es el proceso que precede al sinterizado y es la parte esencial para obtener piezas de buena calidad. La materia prima utilizada por naturaleza es capaz de hidratarse con la humedad ambiental por lo que es trascendental el secado, este proceso se consideró cuando se estableció la rampa de calentamiento para la sinterización a 4 °C/min, se procuró primeramente un secado lento, pero constante, pues si se acelera el secado en esta fase, las piezas quedarían debilitadas por grietas y/o fracturas. Cabe mencionar que durante el calentamiento, cuando la temperatura alcanzo los 300 °C se mantuvo constante durante 10 min para eliminar agua de hidratación. El secado se efectuó en un horno marca *BRITEG I C* equipado con un controlador de temperatura *YUDIAN*.

6.6.5.- Sinterizado de piezas cerámicas

La sinterización para conformar los materiales en base de polvos secos consiste exponer un cuerpo de polvo a un proceso de alta temperatura por debajo del punto de fusión del material, con la finalidad de obtener un cuerpo más ligero y resistente a partir de una pieza en verde.

Existen dos procesos principales de sinterización: en fase líquida y sólida. La sinterización que se lleva a cabo en este trabajo es en fase sólida. Las piezas en verde se colocaron dentro de la cámara del horno, la temperatura máxima de sinterización que se utilizó fue de 1200 °C en atmósfera de aire, esta temperatura se mantuvo durante 3 h suficiente para lograr que los cerámicos alcanzaran estabilización y fortalecimiento en su estructura interna, se utilizó una rampa de calentamiento de 4 °C/min (Figura 5), en un horno marca *BRITEG I C* equipado con un controlador de temperatura *YUDIAN* con resistencias de disiliciuro de molibdeno (MoSi_2) y termopares calibrados para tener una medición controlada de la temperatura.

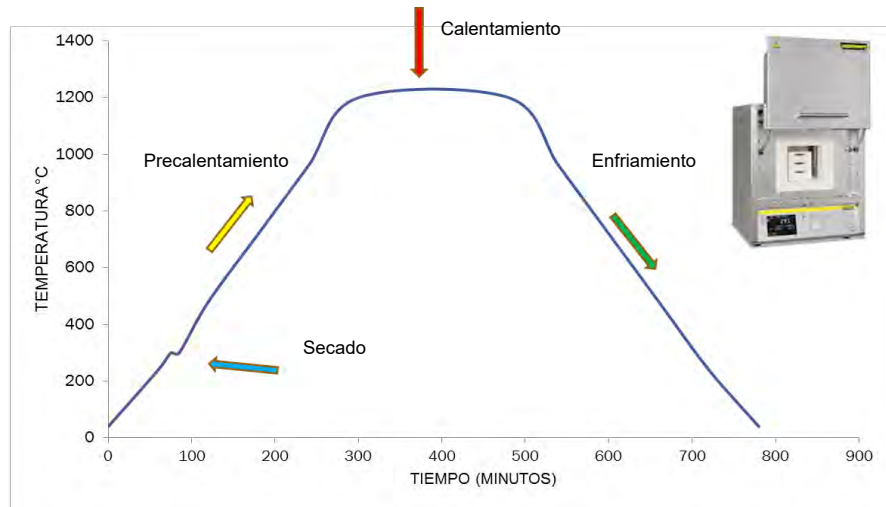


Figura 5.- Rampa de calentamiento de 4 °C/min utilizada para la sinterización de las piezas en verde, temperatura máxima de 1200 °C.

6.7.- Caracterización mineralógica de cerámicos porosos

La caracterización mineralógica de los cerámicos porosos se efectuó por medio de: microscopía estereoscópica (ME), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

6.7.1.- Microscopía estereoscópica (ME)

El microscopio estereoscópico es utilizado en campos donde deben manipularse las muestras mientras se observan y estudian. Este análisis permitió observar por medio de un microscopio, imágenes representativas de la superficie del producto cerámico, distribución de poros, imperfecciones en forma de grietas y fracturas o algún otro tipo de defecto que pudiera afectar las propiedades mecánicas. El análisis se efectuó con un microscopio híbrido de la marca *Axio Zoom* modelo *V16* con un lente *PLAN NEO FLUAR Z1X/0.25 FWD 56 mm ZEISS*, la rutina de trabajo se realizó a diferentes magnificaciones (x), visión de campo (mm), resolución (μm) y profundidad de campo (μm) para la obtención de las imágenes.

6.7.2.- Difracción de rayos X (DRX)

La DRX se utilizó para determinar la neoformación mineral en los productos cerámicos. Las muestras se colocaron en un porta muestras de aluminio para su análisis, se utilizó un difractómetro de rayos X marca *INEL*, modelo *EQUINOX 2000* con detector simultáneo en 2θ de $0-110^\circ$ y fuente de $\text{Co } k\alpha_1$ ($\lambda=1.78901 \text{ \AA}$), a 220 V, el tiempo de barrido para cada muestras fue de 30 min con la finalidad de obtener difractogramas lo mejor definidos.

6.7.3.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La MEB sirvió para observar la morfología y realizar análisis químico puntual semicuantitativo de los cerámicos porosos; los materiales se recubrieron con una capa delgada de oro durante 10 s para darles mayor conductividad y se barrieron con un haz de electrones secundarios. Se realizó un análisis químico puntual para conocer la composición del cerámico. Se utilizó un equipo de la marca *JEOL* modelo *JSM-6701* ubicado en la Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN).

6.8.- Porcentaje de contracción lineal de los cerámicos

Todas las pastas y polvos horneados a temperaturas mayores de 1200°C , tienden a encogen (contracción). Es importante tener esto en cuenta cuando se necesita hacer una pieza de dimensiones precisas. Se midió el diámetro de los cerámicos en verde y sinterizados por triplicado utilizando un Vernier calibrado; con la finalidad de conocer la contracción de cada pieza mediante la ecuación 3.

$$\% \text{ contracción lineal} = \left(\frac{D_i - D_f}{D_i} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

D_i = Dimensión inicial

D_f = Dimensión final

El resultado reportado es el promedio de las probetas elaboradas bajo las mismas condiciones de proceso.

6.9.- Porcentaje de contracción volumétrica de los cerámicos

Conociendo las dimensiones de los cerámicos en verde y sinterizados se calculó el volumen de cada uno; con la finalidad de conocer la contracción volumétrica de cada pieza mediante la ecuación 4.

$$\% \text{ contracción volumétrica} = \left(\frac{V_v - V_c}{V_v} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

V_v = Volumen en verde

V_c = Volumen del cerámico

6.10.- Propiedades mecánicas de los cerámicos porosos

Generalmente los materiales en condiciones de servicio, están sometidos a fuerzas o cargas, en tales situaciones es necesario conocer las características del material y diseñar la pieza de tal manera que cualquier deformación resultante no sea excesiva y no produzca rotura. Algunas de las propiedades mecánicas más importantes son resistencia, dureza, ductilidad, tenacidad y rigidez; tales propiedades determinan sus aplicaciones o limitaciones. La propiedad mecánica que se ensaya en este estudio es la resistencia a la compresión.

6.10.1.- Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión es la medida más común de desempeño que se ocupa para diseñar piezas y/o estructuras. Se mide ensayando probetas cilíndricas o cúbicas en una máquina de ensayos de compresión, la resistencia a la compresión se calcula a partir de la carga de ruptura dividida entre el área de la sección que resiste la carga y se puede reportar en MPa o kg/cm².

Las probetas cilíndricas en este caso se someten al ensayo de acuerdo a la norma ASTM C39, “Método estándar de prueba de resistencia a la compresión de probetas cilíndricas de concreto”, se compararon con las normas ASTM C31 y ASTM C170. La preparación para este ensayo consistió básicamente en cubrir ambas caras de la probeta que estarán en contacto con los platos de la máquina de fatiga *INSTRON modelo 8802* para obtener una superficie de contacto uniforme y evitar puntos concentradores de esfuerzos que pudieran afectar los resultados durante el ensayo, los ensayos se realizaron por triplicado y se utilizó la ecuación 5 para determinar la resistencia a la compresión.

$$C = \left(\frac{W}{A}\right) \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

Dónde:

C = Resistencia a la compresión en, $\frac{\text{lb}}{\text{in}^2}$ o $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ también expresada por Pa 10^4

A = Área promedio superficial de la probeta in² o cm²

W = Carga máxima, lb o N reportada en los ensayos

6.11.- Evaluación de cerámicos porosos mediante el uso de la Norma ASTM C373 – 88

6. 11.1.- Volumen de poros abiertos

La norma ASTM C373–88 permite realizar una medición de la densidad, porosidad abierta, absorción de agua, entre otras. El procedimiento implica medir el peso de la pieza en seco (D), posteriormente la pieza se hierve en agua destilada durante 5 hrs y se deja enfriar durante 24 hrs. Se mide el peso de la pieza húmeda en aire (M) secando el exceso de humedad con un paño, para posteriormente calcular el volumen de poros abiertos mediante la ecuación 6.

$$V_{op} = M - D \quad \text{Ec. 6}$$

Dónde:

V_{op} = volumen de poros abiertos

M = peso húmedo muestra

D = peso seco muestra

6.11.2.- Determinación de absorción de agua

La porosidad en los materiales conformados se define como la relación que existe entre la suma de volúmenes de poros abiertos y cerrados con el volumen total. La absorción de agua (A), es expresada como un porcentaje de la relación de la masa de agua absorbida con la masa de la pieza en seco, esta propiedad fue determinada a partir de la ecuación 7.

$$A = \left(\frac{M - D}{D} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:

A = Absorción de agua

7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1.- Preparación de la materia prima

7.1.1.- Granulometría mecánica

Los resultados de granulometría mecánica obtenidos a partir de la molienda con mortero de ágata de los materiales arcillosos y roca por el método de tamizado en seco se muestran en la tabla 4, esto, permite determinar la distribución de tamaños de partícula y el porcentaje de cada una de ellas.

Tabla 4.- Granulometría mecánica de los materiales arcillosos y roca, con los porcentajes retenidos en cada malla molidos con mortero de ágata.

Muestra	# malla / (mm)							%
	50/0.30	100/0.15	200/0.075	325/0.045	400/0.038	500/0.025	500/<0.025	
Caolín	38.50	10.28	21.36	22.89	3.73	0.70	0.91	98.37
Crisotilo	39.02	22.06	18.47	14.92	3.16	0.35	0.26	98.24
Diatomita	36.95	33.42	18.56	7.57	1.82	0.14	0.13	98.60
Wollastonita	13.24	25.21	40.61	14.24	3.48	1.51	0.10	98.38

Por otra parte, las muestras analizadas presentan un porcentaje de retención mínimo y máximo de 10.28 y 39.02 % entre la malla # 50 y # 100, es decir el tamaño de partícula más representativo de las muestras oscila entre 0.30 y 0.15 mm, mientras que para las mallas # 200 y # 325 se retiene un mínimo y un máximo de 7.57 y 40.61 %, siendo la wollastonita la que registra el máximo porcentaje retenido en la malla # 200 que se muestra en la figura 6. Para las mallas # 400 y # 500 se alcanza como máximo en algunas muestras del 4 % de muestra retenida, con esto se puede observar que con el mortero de ágata no se logra obtener un porcentaje aceptable de material con tamaño de partícula igual o inferior a la malla # 325, con este método de molienda los porcentajes más altos se concentran en las mallas # 50 y # 200.

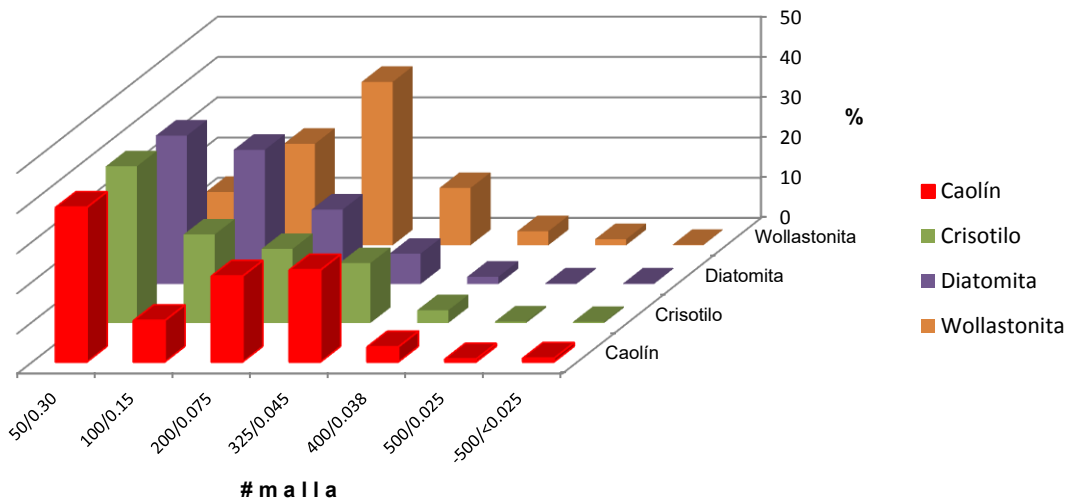


Figura 6.- Porcentajes retenidos en cada malla para los diferentes materiales arcillosos y roca utilizados como materia prima.

7.1.2.- Granulometría láser

La técnica de granulometría láser por medio de dispersión de luz, sirvió para la medición precisa de la distribución de los tamaños de partícula contenidos en la materia prima, se obtuvieron resultados heterogéneos en el tamaño de partícula entre 7-20 μm cuando la molienda se realizó en molino de bolas, este material sirvió para la elaboración de los cuerpos cerámicos (Tabla 5).

Para el caolín y la diatomita se tiene que el tamaño promedio de partículas oscila entre las 20 μm , mientras que el tamaño máximo de partícula detectado para el primero no supera las 50 μm , para la diatomita este valor es mayor a las 100 μm . Respecto a la muestra de crisotilo este material tiene un tamaño de partícula promedio de 18.3 μm ., y presenta tamaños de partícula hasta de 133.7 μm , esto pudiera atribuirse a una aglomeración del material por el dispersante utilizado en el análisis y por la morfología del material en forma de fibras.

Por otra parte la wollastonita es el material que registra el menor tamaño promedio de partícula con 15.12 μm ., pero también registra el tamaño máximo de partícula entre las muestras analizadas con 133.7 μm , al igual que la muestra del crisotilo. Este tamaño puede ser producto de una aglomeración del material por el dispersante que se utilizó, concluyendo que si este fuera el caso sería el factor principal de los tamaños máximos obtenidos.

Tabla 5.- Estudio comparativo de los diferentes materiales arcillosos y roca por el método de granulometría láser.

Muestra	Media (μm)	Mediana (μm)	Moda (μm)	D. S.	Varianza (μm^2)	Tamaño máximo (μm)
Caolín	20.18	22.57	26.14	11.10	123.1	47.94
Crisotilo	18.31	10.43	23.81	19.99	399.4	133.7
Diatomita	20.23	18.68	34.58	15.75	248.2	101.1
Wollastonita	15.12	7.272	7.775	19.69	387.7	133.7

Los resultados obtenidos de la granulometría láser de los diferentes materiales se analizan y comparan por qué es necesario un tamaño de partícula fino y lo más homogéneo posible para la elaboración de los cuerpos cerámicos. Además, se observa que cada material a utilizar presenta diferentes características megascópicas y estructurales de su morfología, el caolín está estructurado por un apilamiento de pequeñas láminas, la diatomita está formada por microfósiles marinos unicelulares (frústulas), el crisotilo presenta morfología en forma de fibras y finalmente la wollastonita presenta morfología en forma de pequeñas agujas.

Debido a que todos los materiales fueron tratados bajo las mismas condiciones de molienda, se pudo obtener tamaño de partícula más fina y homogénea de cada material.

7.2.- Análisis químico por ICP de la materia prima

Con el análisis químico por ICP, realizado a la materia prima se determinó la composición química de elementos mayores y se transformaron a sus óxidos respectivos. Con ello se pudo constatar que las concentraciones de SiO_2 y Al_2O_3 en la materia prima son las más elevadas, con lo cual se confirmó las características petrológicas de las rocas generadoras de estos materiales (protolitos). Estas concentraciones fueron un indicio favorable para la elaboración de piezas cerámicas con características apropiadas para diferentes aplicaciones; en la tabla 6 se presentan los resultados promedio de estos análisis y pérdida por ignición.

Tabla 6.- Porcentaje promedio de óxidos de elementos mayores y pérdida por ignición de la materia prima (triplicado).

Muestra	Porcentaje promedio de óxidos										P x I
	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	MnO	FeO (T)	Na_2O	TiO_2	SiO_2	SO_4^{2-}	
Caolín	15.34	0.02	0.17	nd	nd	0.07	0.12	0.18	78.84	0.08	7.74
Crisotilo	8.84	0.02	0.67	8.39	0.02	1.99	1.66	1.76	74.67	0.02	19.04
Diatomita	10.68	0.01	1.18	0.13	nd	0.34	1.57	2.22	81.88	nd	21.08
Wollastonita	10.34	13.26	2.64	nd	nd	0.06	12.00	2.54	57.23	nd	6.13

nd = no detectados; (T) Total

Los resultados obtenidos (Figura 7) muestran que la materia prima en general presenta altos porcentajes de SiO_2 , por ejemplo el caolín contiene alrededor del 79 %, ya que pertenecen a rocas que son tobas de composición riolítica, las cuales presentan alteración hidrotermal (silicificación).

El crisotilo contiene alrededor del 75 % de SiO_2 , este porcentaje debe ser principalmente producto de las rocas ultrabásicas en proceso de serpentización; mientras que la roca diatomita presenta los mayores contenidos al aproximarse a 82 %, este valor se puede atribuir a que es una roca sedimentaria silíceo formada por microfósiles de diatomeas que presentan un esqueleto silíceo llamado frústula.

Finalmente, la wollastonita presenta un contenido de SiO_2 del 57 %, este porcentaje es atribuido al metamorfismo de contacto o metasomatismo de calizas silíceas o cualquier otra roca calcárea de formación de Skarn.

Es importante mencionar que los contenidos de alúmina son relativamente bajos en casi todos los casos si estos se comparan con minerales de alta pureza, solo la roca diatomita presenta valores similares.

Los CaO y Na_2O se presentan en porcentajes mayores en la wollastonita por la composición química del mineral; las concentraciones del FeO son relativamente bajas en todas las muestras, sin embargo el crisotilo presenta la concentración más elevada.

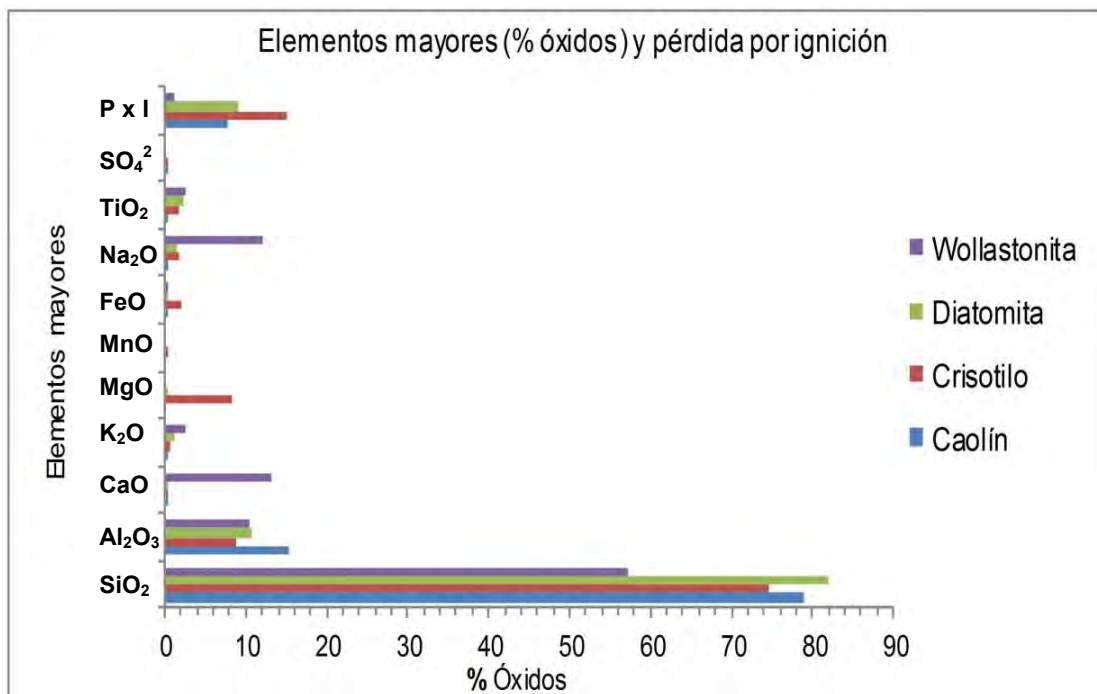


Figura 7.- Porcentaje de óxidos de elementos mayores y pérdida por ignición (Pxl).

7.3.- Caracterización mineralógica de materia prima

7.3.1.- Microscopía óptica de polarización (MOP-LT, entellán)

El análisis por microscopía óptica de polarización permitió definir las relaciones intertextuales y asociaciones de fases minerales.

En el caolín se determinó la presencia de abundante arcilla con posible contenido de clorita, asociada a minerales de alto relieve, de los cuales, algunos presentan intercrecimiento con minerales como el cuarzo (Figura 8).

El crisotilo presenta una gran cantidad de minerales de alto relieve y de hábito de tipo cristalino que va de anhedral a subhedral, están representados por cuarzo y feldespato potásico (Figura 9).

En el caso de las diatomitas se observa que la morfología característica de estos en donde las frústulas fueron completamente remplazadas por sílice (Figura 10). Finalmente, para la wollastonita (Figura 11) se observan abundantes cristales de cuarzo, minerales con hábito de tipo cristalino acicular y presencia de plagioclasas.



Figura 8.- Fotomicrografía mostrando caolín como alteración argílica (Ar) y cuarzo (Qz). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicoles paralelos, objetivo 20x, campo horizontal de fotomicrografía 0.45 mm.

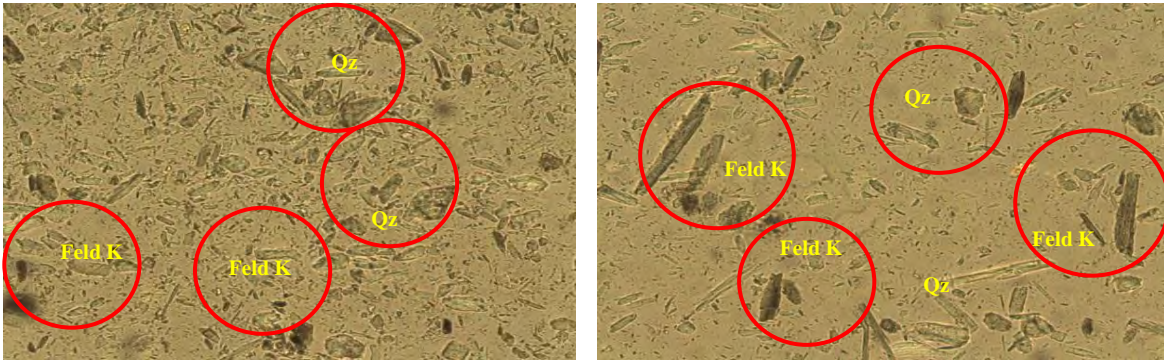


Figura 9.- Fotomicrografía mostrando crisotilo con cuarzo (Qz) y feldespato potásico (FeldK). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicols paralelos, objetivo 10x, campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.



Figura 10.- Fotomicrografía mostrando diatomita con abundantes frústulas. Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicols paralelos, objetivo 10x, campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.

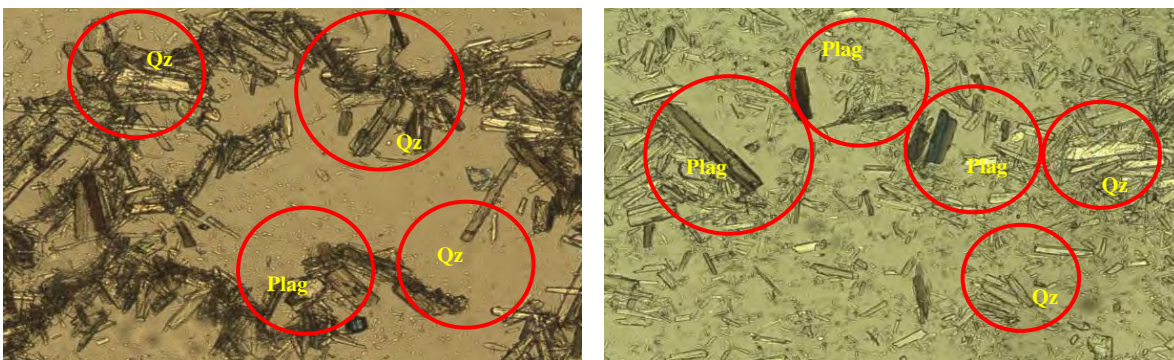


Figura 11.- Fotomicrografía mostrando wollastonita con presencia de cuarzo (Qz) y plagioclasas (Plag). Fotomicrografía tomada al microscopio de polarización, luz transmitida con falso color para el realce de minerales, nicols paralelos, objetivo 10x, campo horizontal de la fotomicrografía 0.98 mm.

Estos minerales arcillosos y roca fueron seleccionadas en función de su mineralogía la cual está constituida por una gran cantidad de silicatos que corresponden a plagioclasas Na/Ca y feldespatos potásico (Feld K).

7.3.2.- Difracción de rayos X (DRX)

Por medio del análisis de DRX se pudo realizar un análisis cualitativo de los polvos de partida, determinando las fases minerales mayoritarias que se muestran en la tabla 7. La presencia de las fases minerales se determinó mediante el análisis de los difractogramas donde se representan las relaciones de intensidad en función del ángulo de difracción.

Para la caolinita se presenta como fase mineral mayoritaria la dickita, para el crisotilo se identificó la presencia de la lizardita, que es un polimorfo del mineral crisotilo. En la diatomita se identificó la fase mineral de sílice por medio de la tridimita, la cual es un polimorfo del grupo del cuarzo y finalmente en la wollastonita se observa como única fase mineral mayoritaria a wollastonita.

Por otra parte se identificó caolinita como fase mineral minoritaria en el caolín, en el crisotilo otra especie mineral de lizardita y cuarzo en la diatomita.

Tabla 7.- Análisis por difracción de rayos X (DRX) de los materiales arcillosos y roca utilizado como materia prima.

Muestra	Fase mineral mayoritaria (>50 %)	Fase mineral minoritaria (10-40 %)	Indicios (<5 %)
Caolín	Dck	Kln	-
Crisotilo	Lz	Lz	-
Diatomita	Trd	Qz	-
Wollastonita	Woll	-	-

Simbología: Dck=dickita, Lz=Lizardita, Trd= Tridimita, Woll= wollastonita, Kln=caolinita, Qz=cuarzo.

Analizando e interpretando las distancias interplanares versus relaciones de intensidad, se determinaron las fases minerales mayoritarias, minoritarias e indicios de la materia prima, en donde se constata la mineralogía primaria del posible protolito de los materiales utilizados en este estudio (Figura 12).

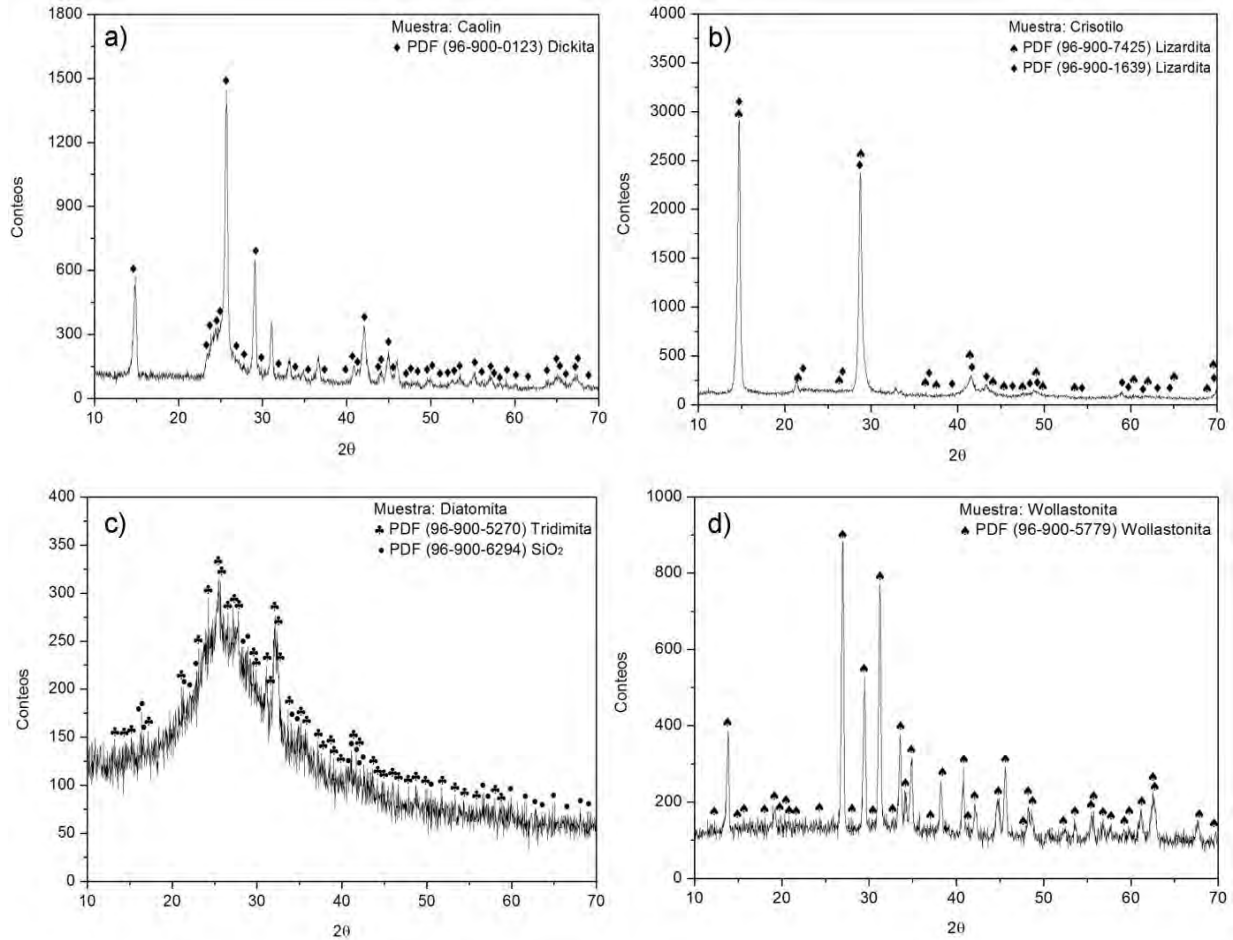


Figura 12.- Difracción de rayos X de los polvos de partida del material de referencia empleados en este estudio. (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.

La materia prima se calcino a 1200 °C y se pudo identificar por medio de DRX neoformación mineral generada por la temperatura, como se observa en la tabla 8. Se obtuvo fases minerales diferentes, para la caolinita se presenta como fase mineral mayoritaria la moganita, mientras para el crisotilo se observa la dolomita. En el caso de la diatomita se identificó la presencia de cristobalita y en la wollastonita se identificó como fase única a la pseudowollastonita (Figura 13).

Además se identificó mulita y cristobalita como fase mineral minoritaria en el caolín, en el crisotilo forsterita, anortoclasa y protoestantita, tridimita en la diatomita y en la wollastonita se identificó wollastonita+opalo.

Finalmente como fases de indicio, tridimita en el caolín y akermanita en el crisotilo. Para poder determinar las fases minerales mediante difracción de rayos X se utiliza el programa diffrac.EVA Versión 3.2 (Bruker) y base de datos *PDF-2/reléase 2010* de la ICDD.

Tabla 8.- Análisis por difracción de rayos X (DRX) de los materiales arcillosos y roca calcinados a 1200 °C.

Muestra	Fase mineral Mayoritaria (>50 %)	Fase mineral Minoritaria (10-40 %)	Indicios (<5 %)
Caolín	Mog	Crs-Mul	Trd
Crisotilo	Dol	Frs-Anrc-Prt	Aker
Diatomita	Crs	Trd	-
Wollastonita	Psw	Woll+O	-

Simbología: Mog=moganita, Crs=cristobalita, Dol=dolomita, Frs=forsterita, Psw=pseudowollastonita, Mul=mulita, Anrc=anortoclasa, Prt=protoestantita, Trd=tridimita, Woll+O=wollastonita+opalo, Aker=akermanita.

En todos los materiales es posible identificar los picos para los ángulos de difracción que corresponden a las fases tetragonal, ortorrómbica y triclínica de estos materiales. Los picos coinciden en su mayoría con los ángulos de difracción del material de referencia y con sus intensidades.

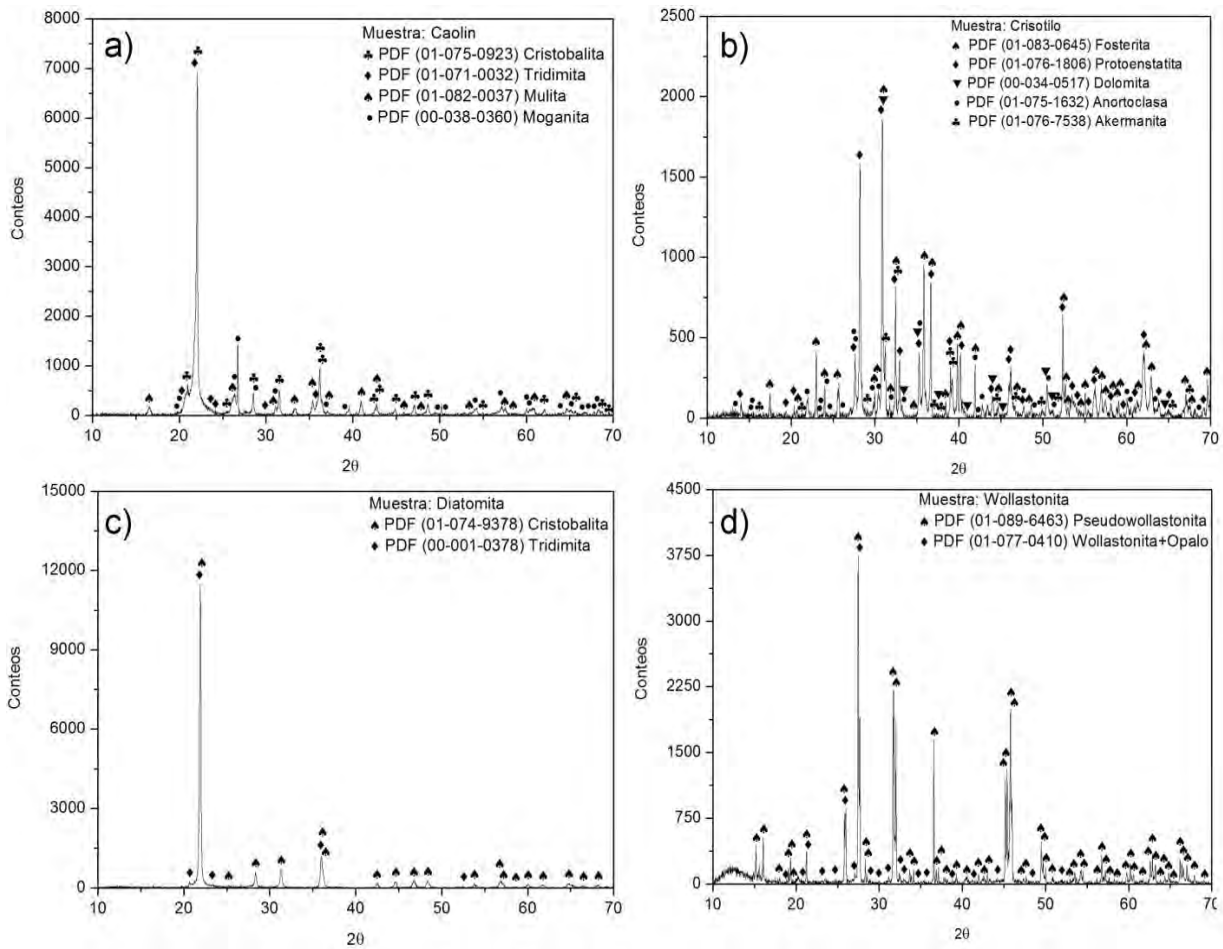


Figura 13.- Difracción de rayos X de los polvos de partida calcinados en horno convencional hasta 1200 °C., (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.

7.4.- Análisis térmicos de materia prima

7.4.1.- Análisis termogravimétrico (ATG)

Los termogramas obtenidos en este análisis exhiben una única pérdida de peso significativa, la cual se inicia entre 400 y 450 °C para concluir entre 800 y 850 °C aproximadamente, como se muestra en la figura 14.

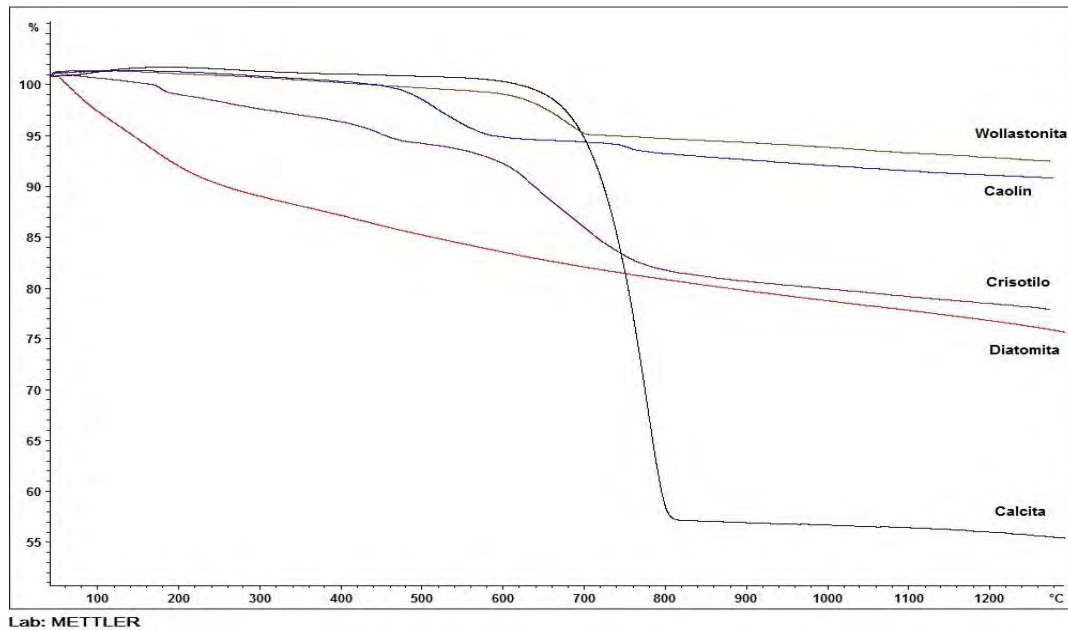


Figura 14.- Termogramas de muestras de materiales arcillosos y roca. Condiciones: 35 °C a 1300 °C, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

El análisis termogravimétrico comienza a 35 °C, la primera etapa donde se observa una variación en las curvas termogravimétricas inicia a 56.64 °C, para finalizar hacia los 102.14 °C; en esta etapa se observa que los termogramas de calcita, diatomita y crisotilo presentan pérdida de masa por eliminación de agua de hidratación, fenómeno que para algunos autores se produce desde temperatura ambiente hasta 110 °C, otros autores extienden este fenómeno hasta 288 °C.

La segunda etapa posee una temperatura inicial de 108.35 °C y otra final que se extiende hasta 228.31 °C que corresponde a la deshidroxilación de la red cristalina del mineral. En algunas ocasiones el agua combinada es eliminada gradualmente desde la temperatura ambiente hasta 480 °C según algunos autores. Para el crisotilo esta etapa inicia a 159.13 y finaliza a 198.07 °C a estas temperaturas se alcanza la deshidratación de cada fase mineral hidratada. En el caso de la diatomita la deshidratación de sílice ocurre hacia los 300 °C además de que existe una combustión de materia orgánica a 450 °C.

En el caso del crisotilo existe otra etapa que posee una temperatura inicial de 388.55 y una temperatura final de 486.84 °C se atribuye a la deshidratación y eliminación de las serpentinas y cloritas las cuales desaparecen antes de 600 °C.

En la tercera etapa que se presenta incluye aquella gran pérdida de peso que caracteriza a las curvas termogravimétricas, producida por la descomposición de carbonatos y sulfatos, para el crisotilo esto ocurre de 584.27 a 791.24 °C dentro de este intervalo de temperatura existe también deshidratación de anfíboles, para la wollastonita de 601.34 a 710.40 °C ocurre también deshidratación de silicatos cálcicos a 650 °C aproximadamente, para la calcita de 684.30 a 812.46 °C, en el caso de la diatomita la descomposición de carbonatos ocurre hacia 690 °C, además ocurren reacciones endotérmicas de silicatos de magnesio y calcio hacia los 770 °C.

Mientras que en la cuarta etapa, se presenta a partir de 850 °C, y se observa en los termogramas que todavía existe pérdida de peso, sin embargo está es a un ritmo cada vez menor. Esta pérdida de peso ha sido atribuida generalmente al mismo proceso de deshidroxilación, el cual concluiría aproximadamente cuando la temperatura alcance los 1000 °C. Esta descripción de etapas es en general para casi todos los materiales utilizados como materia prima (Tabla 9).

Tabla 9.- Pérdida de peso e intervalo de temperatura donde se origina la pérdida más representativa durante el análisis termogravimétrico. Gradiente de calentamiento de 35 °C a 1300 °C, a 10 °C/min en atmosfera de N₂.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)
Calcita	45.0	684.30 a 812.46
Caolín	9.0	456.71 a 576.05
Crisotilo	22.0	584.27 a 791.24
Diatomita	24.0	150.15 a 1200.05
Wollastonita	7.0	601.34 a 710.40

En la figura 15 es posible identificar la primera derivada de las 5 muestras utilizadas como materia prima, las cuales presentan picos endotérmicos bien definidos y pronunciados a diferentes rangos de temperatura que corresponden a diferentes reacciones y pérdidas siendo las más representativas la eliminación de agua, deshidroxilación de la red cristalina del mineral y descomposición de carbonatos.

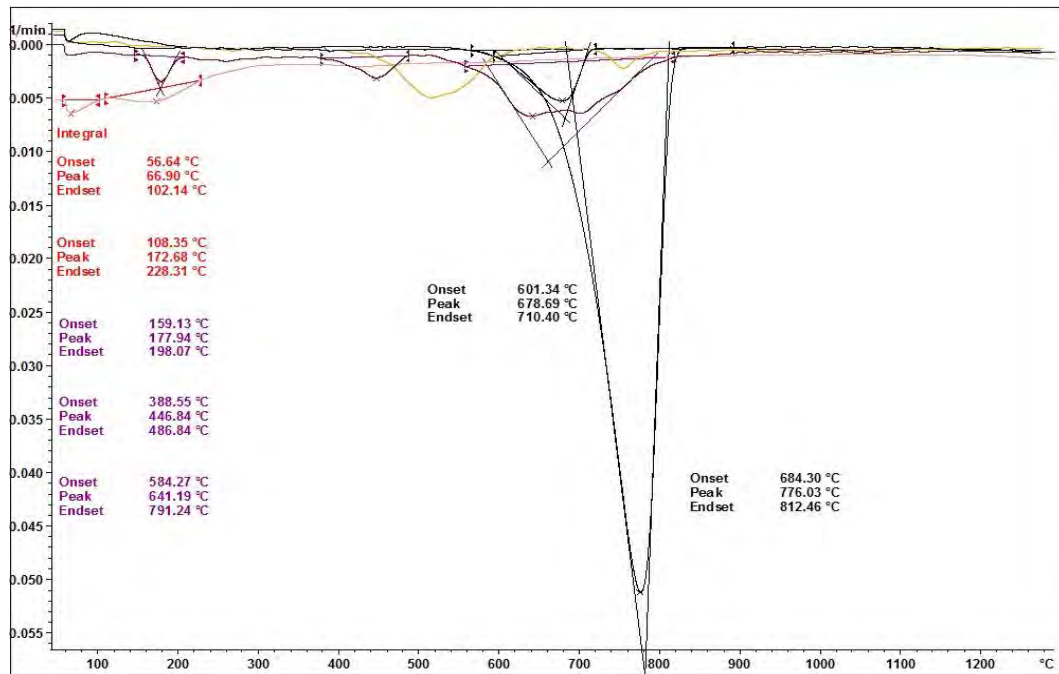


Figura 15.- DTG de muestras de materiales arcillosos y roca. Condiciones: 35 °C a 1300 °C, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

7.4.2.- Análisis con horno convencional (HC)

El análisis con horno convencional se utilizó para establecer de forma general en la materia prima una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. Mientras que para las piezas en verde se empleó principalmente para encontrar la temperatura ideal para consolidar el cuerpo cerámico.

7.4.2.1.- Calcinación con horno convencional (HC) de la materia prima, pérdida por ignición (*LOI-Loss on ignition*)

Con este ensayo realizado en el horno convencional se pudo identificar primeramente las temperaturas de ablandamiento, estabilidad de cada material y se determinó la pérdida de masa por calcinación atribuida principalmente a factores como humedad, agua químicamente enlazada, carbonatos, entre otros como se puede observar en la tabla 10.

Durante la operación en este análisis se liberó energía térmica que se transfiere al material, mediante transferencia por conducción de una parte del cuerpo a otra parte del mismo. Se puede determinar que por arriba de 100 °C se produce la eliminación de agua higroscópica.

Cuando la temperatura alcanza los 200 °C ocurre la eliminación del agua de cristalización, cuyas moléculas están ligadas por absorción a las estructuras cristalinas.

Entre los 350 y 650 °C se produce una combustión de las sustancias orgánicas, que pueden estar presentes en diferentes proporciones dentro de las arcillas; en el rango entre 450 °C y 650 °C, se elimina del agua de constitución (deshidroxilación) y por consiguiente la destrucción del retículo cristalino arcilloso.

A una temperatura de 573 °C aproximadamente se produce una transformación alotrópica del cuarzo α en β , que pudiera generar un aumento de volumen, y a partir de los 700 °C se forman nuevas fases cristalinas constituidas por el SiO_2 de los silicatos y silicoaluminatos complejos; aproximadamente a 900 °C disociación térmica de las otras sales presentes, como los sulfatos y fluoruros.

En algunos casos entre 800 y 950 °C ocurre la descarbonatación de la caliza y la dolomita con liberación de CO_2 .

En el caso de la wollastonita la mayoría de los silicatos cálcicos hidratados se descomponen topotácticamente, esto es, de forma que un monocristal del material de partida se convierte en algo que se aproxima a un monocristal del producto. Los procesos de esta clase ocurren porque las estructuras cristalinas de ambos están relacionadas de tal modo que no se produce una destrucción completa y una recristalización.

Tabla 10.- Pérdida de peso por calcinación y temperatura de estabilidad en horno convencional para las diferentes muestras de materiales arcillosos y roca.

Muestra	Pérdida de peso (%)	Temperatura ablandamiento (°C)
Calcita	42.56	> 1 200
Caolín	7.74	> 1 600
Crisotilo	19.04	> 1 500
Diatomita	21.08	> 1 500
Wollastonita	6.13	> 1 500

Es necesario mencionar que las muestras calcinadas no se les realizó análisis químico y por lo tanto no se pudo utilizar estos resultados para comparar las relaciones de alúmina: sílice y el contenido de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) y óxidos divalentes (CaO , MgO y FeO) por lo que no se puede predecir el rendimiento refractario.

La estabilidad térmica de estos materiales arcillosos y roca es superior a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo esta mejoraría sí el contenido de Al_2O_3 fuera mayor en porcentaje, alcanzando una temperatura incluso por encima de $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Por el contrario, el alto contenido de SiO_2 , la adición de CaCO_3 y la presencia de óxidos alcalinos como K_2O y Na_2O disminuyen la estabilidad de estos materiales vitrificándolos y propiciando un ablandamiento del material a una temperatura menor.

7.4.2.2.- Sinterización con horno convencional de cerámicos

Este proceso de sinterización en estado sólido es el que proporciona realmente estabilización y fortalecimiento en la estructura interna del producto cerámico, para este estudio la temperatura máxima de sinterizado fue de 1200 °C.

El proceso de sinterización para las piezas en verde se realizó a temperaturas superiores a los 900 °C, cuando la mayoría de los minerales comunes que forman la pieza son inestables. A estas temperaturas unos minerales se transforman en polimorfos y otros funden parcial o totalmente y se producen reacciones entre los distintos fundidos o reaccionan con los más resistentes, y se neoforman fases estables ante las nuevas condiciones termodinámicas. Mientras que con el enfriamiento, más o menos rápido, se produce por lo general una congelación del equilibrio alcanzado a alta temperatura y coexisten antiguos minerales que soportan la temperatura elevada, junto con otros neoformados (metaestables) y fases vítreas que no llegan a cristalizar (Galán Huertos & Aparicio Fernández, 2006).

Los principales mecanismos que ocurren durante la sinterización son:

- ✓ difusión superficial,
- ✓ evaporación-condensación,
- ✓ difusión por borde de grano,
- ✓ difusión volumétrica y
- ✓ difusión por flujo.

La difusión superficial y la evaporación-condensación producen el crecimiento de cuellos entre las partículas, mientras que el resto de los mecanismos genera una contracción del material y por lo tanto una densificación del mismo (Ikegami, Kitami, & Tsutsumi, 1999). La sinterización en estado sólido puede dividirse en tres etapas (Coble, 1961):

- a) Inicial: los mecanismos de transporte comienzan a ocurrir, dando lugar a la formación de cuellos entre las partículas (Figura 16a).
- b) Intermedia: en esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. Durante esta etapa se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Al final de esta etapa los poros son aislados y los bordes de grano forman una red continua (Figura 16 b).
- c) Final: la última etapa del proceso es la más decisiva ya que determina las propiedades que el material tendrá. Los poros aislados se localizan en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien pueden quedar atrapados dentro de los mismos (Figura 16c).

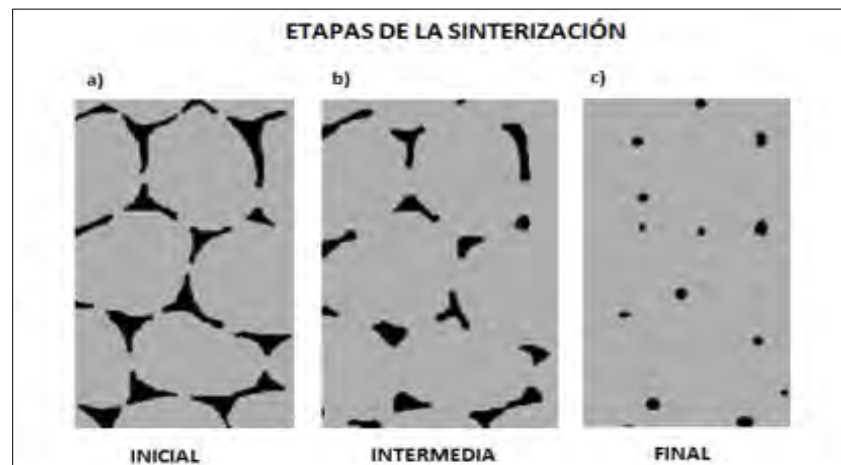


Figura 16.- Evolución de las partículas a través las tres etapas del proceso de sinterización: a) formación de cuellos, b) crecimiento de grano, y c) redondeo de poros.

Algunos aspectos físico-químicos que se presentaron durante la sinterización fueron: contracción y dilatación en algunas piezas, reacciones químicas entre los minerales de los precursores, sinterización de piezas, algunas piezas presentaron fisuras finas durante el calentamiento o enfriamiento derivado de “choques térmicos” originados por cambios bruscos de temperatura, las cuales se desecharon por no servir para los ensayos mecánicos.

Además, se manifestaron algunos fenómenos durante la sinterización del cerámico como reacciones químicas, deshidratación de las arcillas y roca, desprendimiento de CO₂ del carbonato de calcio, cambios estructurales del cuarzo y sus polimorfos, unión de partículas por transferencia de masa y cambios de tamaño; unos debidos a los cambios de temperatura y otros a cambios cristalográficos además de la formación de liga vítrea por la fusión de feldespato.

7.4.2.3.- Pesaje de cerámicos en verde y sinterizados

Posterior al prensado y antes del proceso de sinterizado los cuerpos cerámicos en verde fueron pesados en una balanza de precisión con la finalidad de que fuera analizada la pérdida de materiales volátiles durante la sinterización. Con este ensayo se pudo identificar la pérdida de peso atribuida principalmente a materiales volátiles y a la presencia de (OH) entre otros.

En la tabla 11 se muestran los diferentes porcentajes de material utilizado como matriz y el porcentaje en peso de calcita en cada cuerpo cerámico, así como el peso final del cerámico y la pérdida de peso generada durante el proceso de sinterización.

Tabla 11.- Resultados de la pérdida de peso durante la sinterización en horno convencional para los materiales arcillosos y roca con diferentes porcentajes de calcita en peso.

Matriz %	Calcita %	Peso cerámico en verde %	Peso cerámico Sinterizado %	Pérdida peso por sinterizado %
Caolín 85	15.00	100.00	87.37	12.63
Caolín 80	20.00	100.00	85.32	14.68
Crisotilo 85	15.00	100.00	81.07	18.93
Crisotilo 80	20.00	100.00	79.18	20.82
Diatomea 85	15.00	100.00	86.14	13.86
Diatomea 80	20.00	100.00	83.52	16.48
Wollastonita 85	15.00	100.00	91.12	8.88
Wollastonita 80	20.00	100.00	89.24	10.76

Existe una relación coherente entre la pérdida de peso de los materiales cerámicos y la cantidad agregada de calcita, se pudo determinar que a mayores concentraciones de calcita en peso, mayor es la pérdida en peso del cerámico.

Otro aspecto que se determinó fue que las mezclas se elaboraron correctamente ya que estadísticamente la pérdida de peso del cerámico es acorde a los porcentajes adicionados de matriz y calcita. Se puede observar que el cerámico con matriz de crisotilo es el que presenta mayor pérdida de peso debido a las diversas reacciones como deshidratación, descomposición de carbonatos y fases minerales como anfíboles y serpentinas.

7.5.- Caracterización mineralógica de cerámicos porosos

7.5.1.- Microscopía estereoscópica

La técnica de microscopía estereoscópica fue utilizada para observar la superficie magnificada de los cuerpos cerámicos sin necesidad de llevar a cabo un proceso de preparación de la muestra.

Esto hace muy útil esta técnica en diversos campos y aplicaciones incluyendo el control de calidad de materiales, en nuestro caso sirvió para identificar fracturas o imperfecciones en la superficie de los cerámicos que pudieran afectar los ensayos mecánicos.

7.5.1.1- Cerámicos porosos caolín- calcita

Para el compuesto caolín-calcita 85:15 % que se muestra en la figura 17, se observó una superficie completamente plana, la textura es ligeramente porosa, siendo este espécimen el que menor porosidad y menor tamaño de poro presentó, no se observaron grietas o fracturas sobre la superficie o en los costados. El color blanco que presenta impidió de alguna manera que se pudiera observar con mayor claridad la porosidad en las imágenes. El cerámico al tacto no es terroso,

es decir la temperatura utilizada es ideal para el sinterizado de piezas con esta proporción de precursores utilizados.

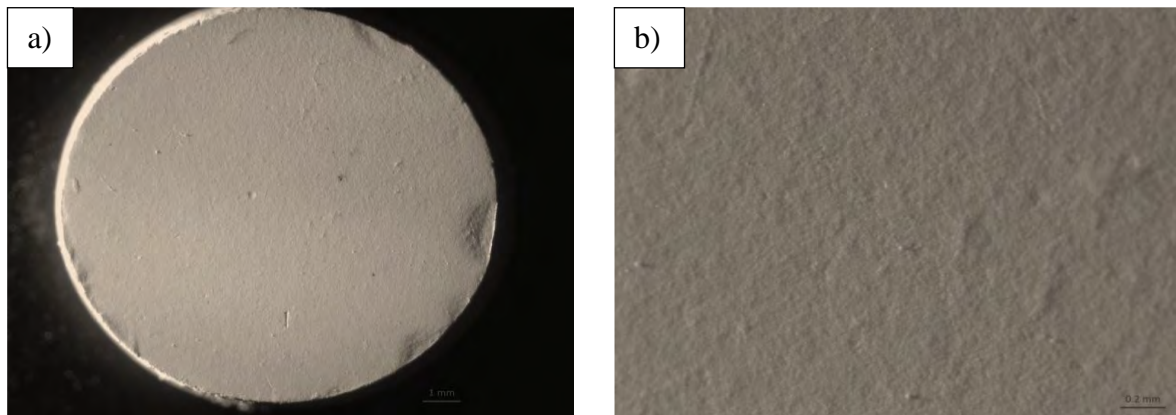


Figura 17.- Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 9.1x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de caolín-calcita 85:15 %.

Para el compuesto 80:20 % también se observa una superficie completamente plana, se puede apreciar que la textura es poco ondulada debido a un mayor porcentaje de porosidad sobre la superficie y las paredes (Figura 18). No se observan grietas o fracturas en el cerámico, en la superficie y en las paredes laterales. El color observado para este espécimen es blanco, que de igual forma impide se distinga en una imagen la porosidad de los cerámicos analizados.

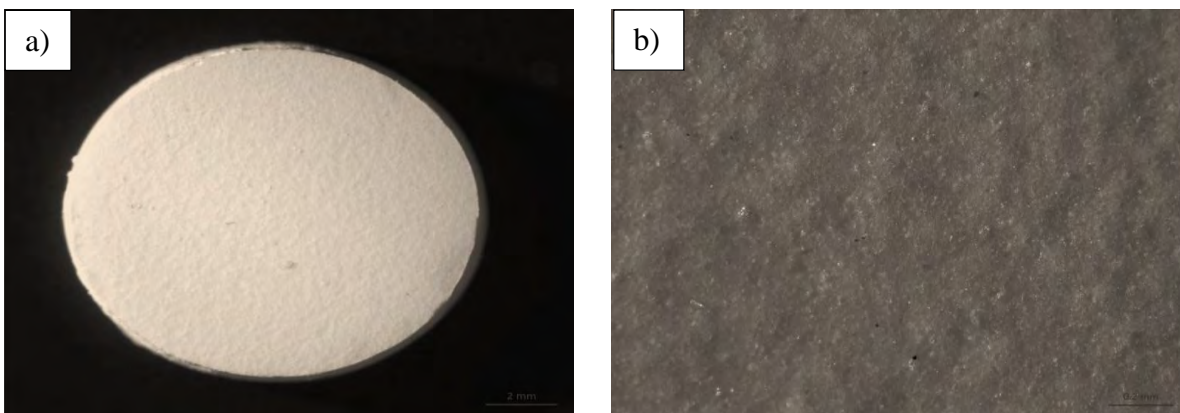


Figura 18.- Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.2x, visión de campo 28 mm, resolución 4.0 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 2.9 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de caolín-calcita 80:20 %.

7.5.1.2- Cerámicos porosos crisotilo-calcita

Para el espécimen con 85:15 % se observó la superficie plana (Figura 19). La textura al ser observada al microscopio estereoscópico es ligeramente porosa, terrosa y se observan algunos granos de la materia prima sobre la superficie. Este espécimen presentó menor porcentaje de porosidad y menor tamaño de poro, no se observaron grietas o fracturas sobre la superficie o los costados, la coloración es ligeramente oscura.

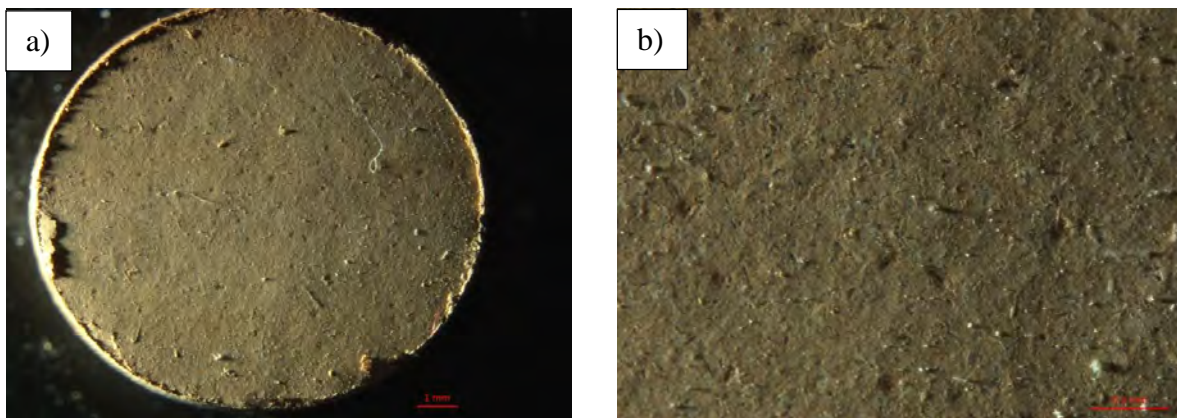


Figura 19.- Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.0x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de crisotilo-calcita 85:15 %.

Para el espécimen 80:20 % se observa una superficie completamente plana, poca cantidad de granos de materia prima en relación a la anterior (Figura 20). La textura es irregular es debido a un mayor porcentaje de porosidad, además se puede observar la liga vítrea que une las partículas sobre la superficie y las paredes, no se observan grietas o fracturas en alguna área del espécimen.

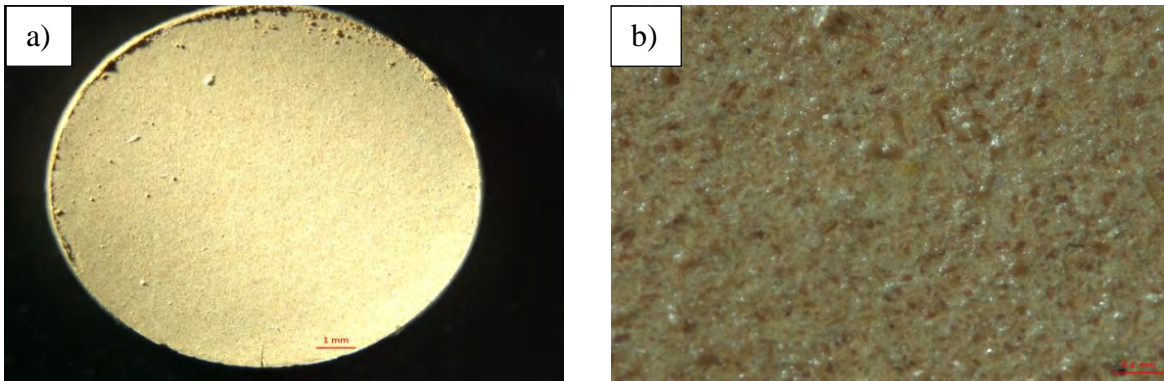


Figura 20.- Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.2x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de crisotilo-calcita 80:20 %.

7.5.1.3- Cerámicos porosos diatomita-calcita

En el espécimen 85:15 % se observó una superficie plana como se observa en la figura 21; la textura es ligeramente porosa, terrosa y se observan algunos granos de la materia prima sobre la superficie, este espécimen presento menor porcentaje de porosidad y tamaño de poro que los presentados con anterioridad, no se observaron grietas y/o fracturas sobre la superficie y en los costados del espécimen.

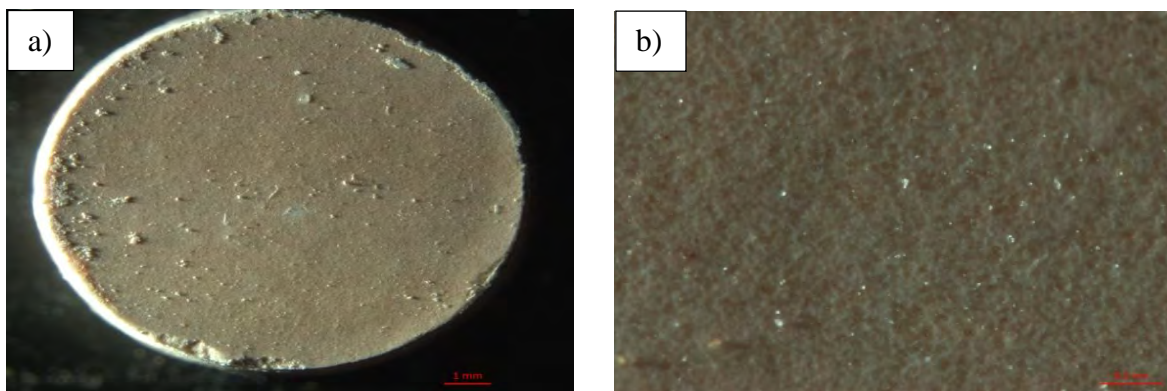


Figura 21.- Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 8.1x, visión de campo 29 mm, resolución 4.5 μm , profundidad de campo 0.4 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de diatomita-calcita 85:15 %.

Para el espécimen 80:20 % se observa una superficie completamente plana, poca cantidad de granos de materia prima en relación a la anterior (Figura 22). La

textura es casi lisa debido a que el tamaño de poro es pequeño sobre la superficie y las paredes, no se observan grietas o fracturas en alguna área del espécimen.

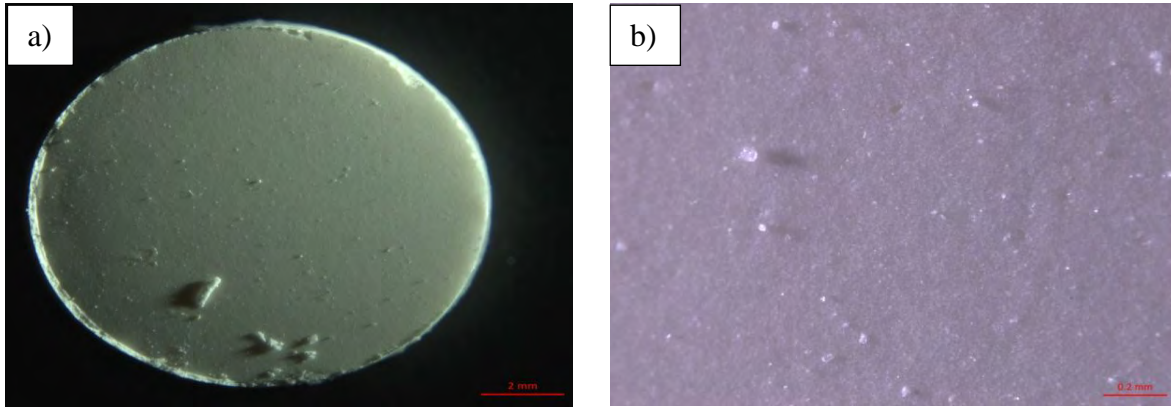


Figura 22.- Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.7x, visión de campo 26 mm, resolución 4.0 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de diatomita-calcita 80:20 %.

7.5.1.4.- Cerámicos porosos wollastonita-calcita

En el espécimen 85:15 % se observó una superficie plana, la textura al ser observada al microscopio estereoscópico es ligeramente porosa, irregular y se observan algunos granos de la materia prima sobre la superficie (Figura 23). Este espécimen presento bajo porcentaje de porosidad y tamaño de poro, no se observaron grietas o fracturas sobre la superficie ni a los costados del espécimen.

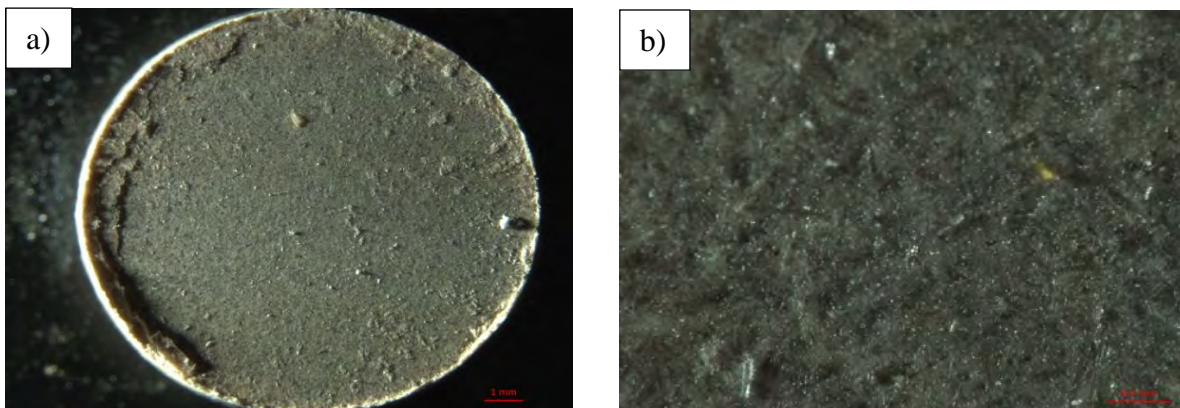


Figura 23.- Imágenes frontales obtenidas por microscopia estereoscópica a) 8.6x, visión de campo 27 mm, resolución 4.0 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de wollastonita-calcita 85:15 %.

Para el espécimen 80:20 % (Figura 24), se observó una superficie completamente plana, poca cantidad de granos de materia prima en relación a la anterior. La textura es casi lisa debido a que el tamaño de poro es pequeño sobre la superficie y las paredes, no se observan grietas ni fracturas en alguna área del espécimen.

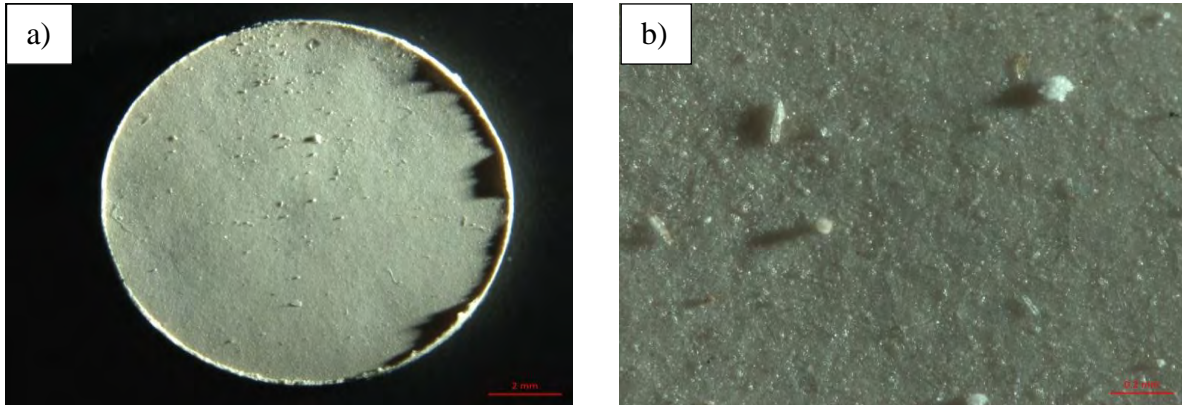


Figura 24.- Imágenes frontales obtenidas por microscopía estereoscópica a) 9.0x, visión de campo 25 mm, resolución 3.9 μm , profundidad de campo 0.3 μm , b) 70x, visión de campo 3.3 mm, resolución 0.7 μm , profundidad de campo 10 μm cerámico de wollastonita-calcita 80:20 %.

7.5.2.- Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 25 se presentan los difractogramas para los cerámicos obtenidos a partir de los materiales arcillosos y roca como matriz con la adición de carbonato de calcio al 15 % en peso, tratados térmicamente a 1200 °C. En estos difractogramas se comprueba efectivamente, que a la temperatura antes mencionada se presenta neoformación mineral en algunos de los compósitos. El caolín cambio de moganita a cristobalita, el crisotilo de dolomita a forsterita, la diatomita y wollastonita se mantuvieron como cristobalita y pseudowollastonita respectivamente, que se reportan en la tabla 12.

También se determinaron sus fases minerales minoritarias, para el caolín se identificó plagioclasa (labradorita) y albita, en el crisotilo a la hedenbergita y augita, para la diatomita a la albita y en la wollastonita a la ciclowollastonita, pseudowollastonita-4 y larnita.

Como fases minerales indicio se identificó microclina en el caolín, wuestita en el crisotilo, tridimita-mullita-siderita en la diatomita.

Tabla 12.- Difracción de rayos X de materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 15 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C.

Matriz 85:15 %	Fase mineral mayoritaria (>50 %)	Fase mineral minoritaria (10-40 %)	Indicios (<5 %)
Caolín	Crs	Pcl-Alb	Mcr
Crisotilo	Frs	Hed-Aug	Wue
Diatomita	Crs	Alb-Cwo	Trd-Mul-Sid
Wollastonita	Psewo	Psewo.4-Lar	-

Simbología: Crs=cristobalita, Pcl=plagioclasas labradorita, For=forsterita, Hed=hedenbergita, Psewo=pseudo-wollastonita, Alb=albita, Aug=augita, Cwo=ciclowollastonita, Psewo.4=pseudo-wollastonita-4^a, Lar=larnita, Mcr=microclina, Wue=wuestita, Trd=tridimita, Mul=mullita, Sid=siderita.

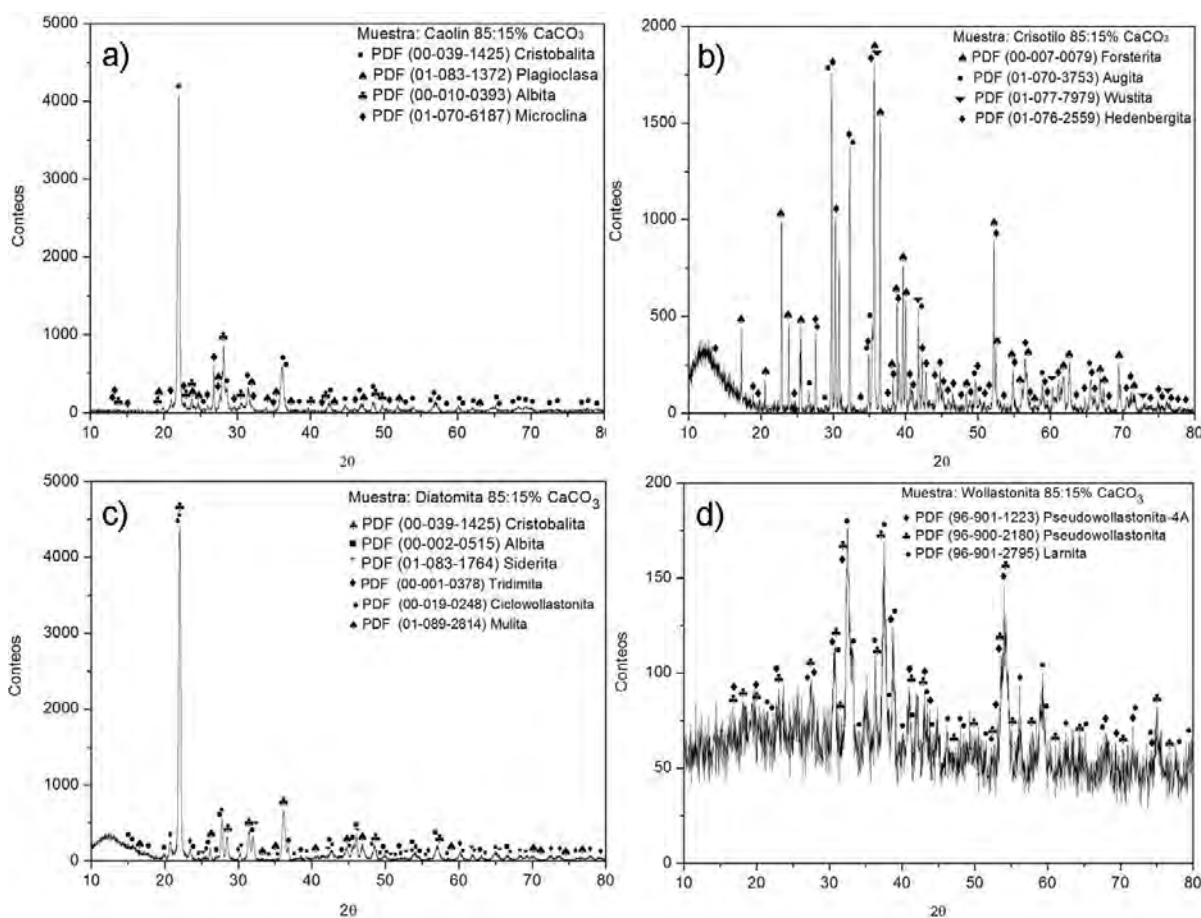


Figura 25.- Difracción de rayos X de los materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 15 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C. (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.

En la difracción de rayos X de los compósitos con adición del 20 % de calcita que se muestra en la figura 26, no se observa ningún indicio de la presencia de los materiales de partida, sino hasta esta etapa del procesamiento. Se identifica neoformación de los agentes precursores; el caolín cambio de cristobalita a ópalo, el crisotilo y la diatomita se mantuvieron en forsterita y cristobalita respectivamente, la wollastonita de pseudowollastonita a rankinita como se observa en la tabla 13.

Las fases minerales minoritarias fueron, para el caolín la anortita, para crisotilo la akermanita, para diatomita la albita y tridimita, para wollastonita pseudowollastonita. Como fases minerales indicio se identificó albita en caolín, dióxido en crisotilo, ciclowollastonita-espínela-siderita en diatomita, y cristobalita-esrebrodolskita en wollastonita.

Tabla 13.- Difracción de rayos X de materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 20 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C.

Matriz 85:20 %	Fase mineral mayoritaria (>50 %)	Fase mineral minoritaria (10-40 %)	Indicios (<5 %)
Caolín	Opa	Anr	Alb
Crisotilo	Frs	Ake	Diop
Diatomita	Crs	Alb-Trd	Cwoll-Esp-Sid
Wollastonita	Rank	Psewoll	Esre-Crs

Simbología: Opa=ópalo, Frs=forsterita, Crs=cristobalita, Rank=rankinita, Anr=anortita Ake=akermanita, Alb=albita, Trd=tridimita, Psewoll=pseudo-wollastonita, Diop=dióxido, Cwoll=ciclowollastonita, Esp=espínela, Sid=siderita, Esre=esrebrodolskita.

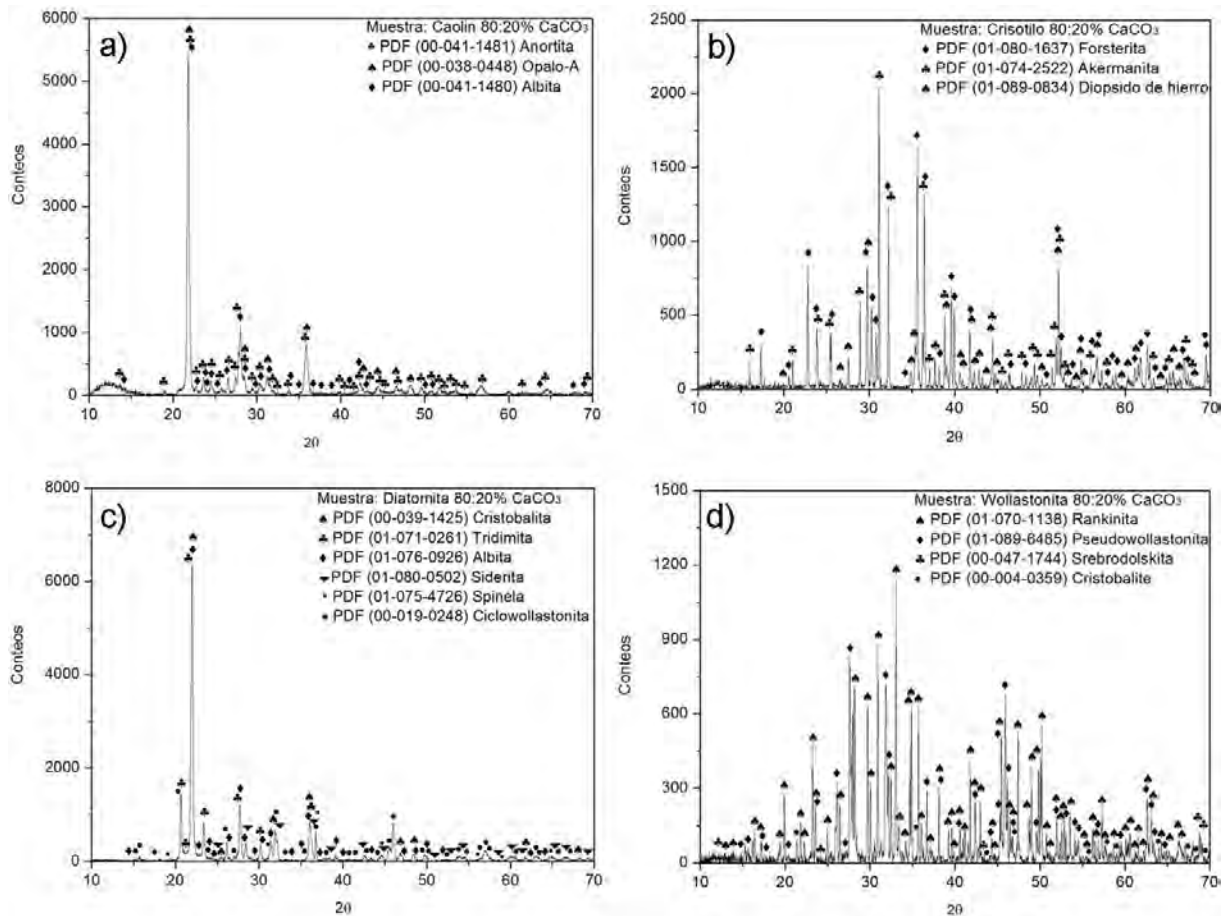


Figura 26.- Difracción de rayos X de los materiales arcillosos y roca mezclados con calcita al 20 % en peso, con tratamiento térmico a 1200 °C. (a) caolín, (b) crisotilo, (c) diatomita, (d) wollastonita.

Las fases minerales obtenidas de este análisis presentan mejores propiedades térmicas y mecánicas como la mulita, dolomita, ópalo, anortita y espinela. Algunos de estos cerámicos que presentan este tipo de fases minerales pueden ser usados para filtración de algunos ácidos. Por consiguiente, estas características pudieran ser un factor para ser consideradas como un remplazo de algunas cerámicas a base de alúmina según sea la necesidad y obtener un beneficio costo producción ya que estos materiales utilizados son de bajo costo.

7.5.3.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis al MEB permitió identificar morfología, tamaño, distribución y porcentaje de porosidad, justificada por los contenidos de calcita adicionada. Se confirmó en

algunos casos que existen fracturas en los cuerpos cerámicos no identificados en el microscopio estereoscópico. La clasificación de los materiales porosos en relación al tamaño de poro establecida según la International Union of Pure and Applied Chemistry (por sus siglas IUPAC), considera el diámetro interno del poro asumiendo que éste es cilíndrico, o bien, la distancia entre las paredes internas y opuestas de un poro con diferente configuración. Con base en estas condiciones los materiales se pueden clasificar como materiales microporosos (diámetro de poro ≤ 2 nm), materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y materiales macroporosos (diámetro de poro ≥ 50 nm). Obviamente, cada uno de los tres diferentes tipos de poro no se pueden presentar en cualquier material. Por ejemplo, los materiales microporosos normalmente son generados desde la estructura cristalina de los materiales y se extienden a lo largo de todo el cristal formando canales.

En otras palabras, los microporos son parte de la estructura cristalina del material y, por lo tanto, son inherentes al mismo, un clásico ejemplo de este tipo de materiales son las zeolitas. Por el contrario, en los materiales mesoporosos y macroporosos, este tipo de poros no son generados dentro de la estructura cristalina del material, si no que los meso y/o macroporos se forman por la interconexión entre cristales o partículas. En este caso, los meso y macroporos no son inherentes al material. Por ejemplo, en un óxido metálico los cristales son totalmente densos y éstos se aglomeran para formar partículas. Es aquí, en el conglomerado de los cristales y partículas donde se puede dar la generación de meso y/o macroporos, nuevamente mediante la generación de volúmenes vacíos. En muchos casos, la generación de los poros es inducida mediante la adición de agentes estructurantes (también llamados templantes o agentes formadores de poro), los cuales son posteriormente eliminados por algún proceso térmico o químico.

7.5.3.1- Cerámicos porosos caolín-calcita

La figura 27a muestra la imagen al microscopio electrónico de barrido del cerámico caolín-calcita (85:15 %), obtenida posterior al sinterizado a 1200 °C. En esta figura puede apreciarse que las partículas que resistieron la temperatura están completamente atrapadas por una liga vítrea a lo largo y ancho de toda la pieza formando una red continua.

Este cerámico presenta bajo porcentaje de porosidad, en cuanto a la morfología, los poros se aprecian bien definidos, los diámetros de los poros son de tamaño micrométrico que oscilan entre 1 a 5 μm , los cuales presentan un espaciamiento considerable entre ellos sobre la superficie.

La figura 27b muestra la imagen al microscopio electrónico de barrido del cerámico caolín-calcita (80:20 %) en peso. El cual se analizó después del sinterizado a 1200 °C. En esta figura las partículas también están completamente cubiertas por la liga vítrea a lo largo de toda la superficie, debido a la alta temperatura utilizada durante el sinterizado, además se observa que algunos granos se aglomeran y crecen.

Este cerámico muestra un porcentaje de porosidad mayor en comparación con el cerámico anterior, el tamaño de los diámetros de poros es mayor en relación al anterior superando en muchos de los casos, las 10 μm de diámetro.

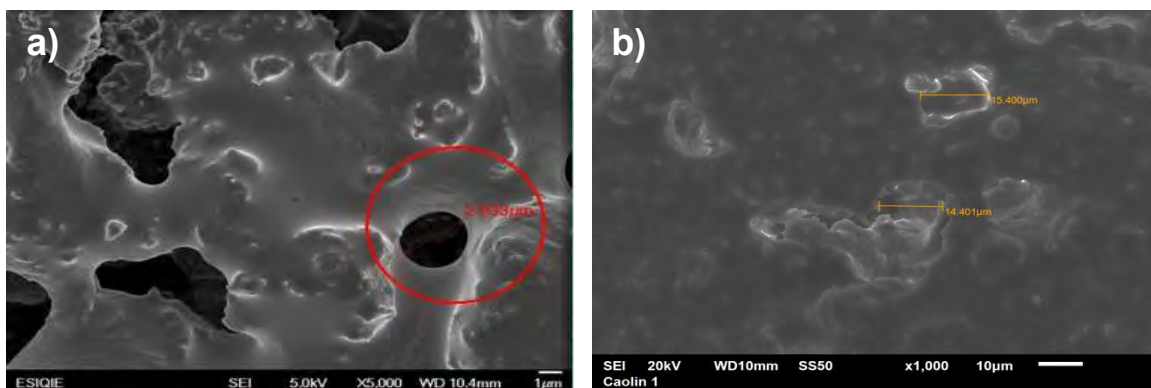


Figura 27.- Micrografías al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto caolín-calcita 85:15 %, b) compuesto caolín-calcita 80:20 %.

7.5.3.2- Cerámicos porosos crisotilo-calcita

La Figura 28a muestra la imagen obtenida del microscopio electrónico de barrido del cerámico producido a partir de crisotilo-calcio (85:15 %) en peso, tratado térmicamente hasta 1200 °C. En esta figura aún puede apreciarse la forma típica de las partículas de crisotilo, mostrando la morfología monoclinica que la caracteriza. Este cerámico presenta alto grado de porosidad, la morfología es heterogénea en los poros, la mayoría de los poros se encuentran en un intervalo de tamaño entre 2 a 8 μm .

La Figura 28b muestra las imágenes al microscopio electrónico de barrido de los compósitos producidos con diferente porcentaje en peso de crisotilo-calcita (80:20 %) en peso. En estas figuras puede apreciarse en ambos materiales que el crisotilo y la calcita aparecen fusionados uniformemente, a pesar de que ésta última aparece en menor proporción. Asimismo, la forma y tamaño de la de los poros en estas imágenes son similares a la sintetizada con presencia del 15 % de calcita, lo cual vuelve a poner de manifiesto que la calcita tiene una interacción en la síntesis de estos cerámicos en todos los compósitos, los diámetros de poro superan las 12 μm .

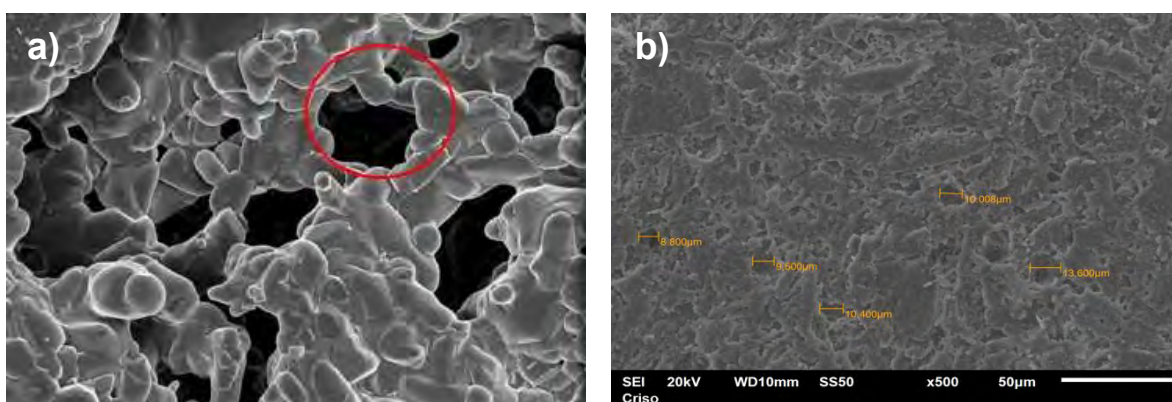


Figura 28.- Micrografías al MEB imágenes frontales de la cerámica porosa tratada térmicamente hasta 1200 °C, a) compósito crisotilo-calcita 85:15 %, b) compósito crisotilo-calcita 80:20 %.

7.5.3.3- Cerámicos porosos diatomita-calcita

La Figura 29a muestra con la misma técnica, la cerámica porosa producida con diatomita-calcita (85:15 %) en peso. En esta se observa que la liga vítrea está distribuida uniformemente sobre las partículas de los precursores, poniendo de manifiesto la directa y eficiente integración de ambas fases durante el proceso de síntesis de estos compósitos. Presenta un bajo porcentaje de porosidad, los poros se presentan relativamente bien definidos y los diámetros de poro son homogéneos donde se presentan tamaños de 1 a 5 μm aproximadamente. Por otra parte los poros son aislados y los bordes de grano forman una red continua sobre la superficie total del cerámico.

La Figura 29b muestra la imagen al microscopio electrónico de barrido obtenida después del sinterizado del cerámico poroso a base de diatomita-calcita (80:20 %) en peso, en la cual no se muestran los elementos que componen este cerámico. En la superficie se puede observar un mayor porcentaje de porosidad respecto al cerámico anterior, los diámetros que se pudieron observar en los poros van de 5 μm y logran alcanzar las 14 μm .

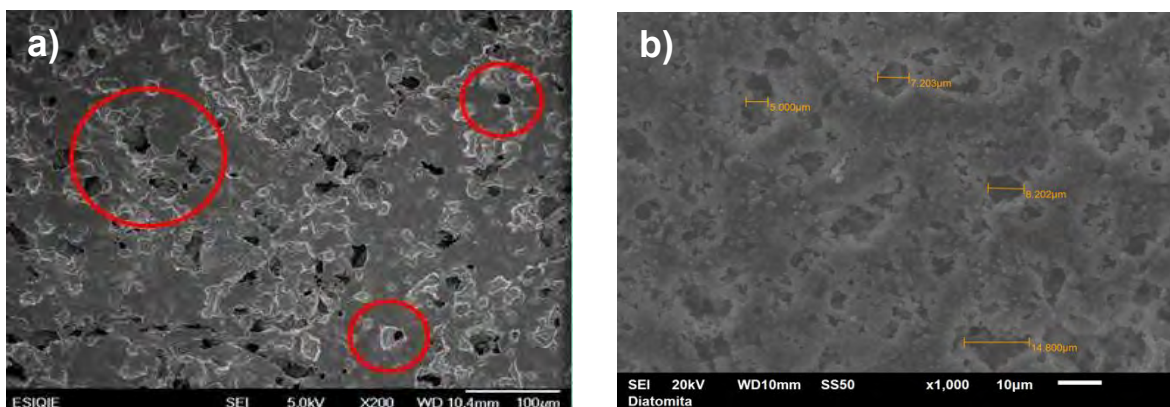


Figura 29.- Micrográficas al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto diatomita-calcita 85:15 %, b) compuesto diatomita-calcita 80:20 %.

7.5.3.4- Cerámicos porosos wollastonita-calcita

La Figura 30a muestra la imagen obtenida al microscopio electrónico de barrido del cerámico producido a partir de wollastonita-calcio (85:15 %) en peso, tratado térmicamente hasta 1200 °C. En esta figura no se puede apreciar la forma típica de las partículas de wollastonita, sin embargo, estas se aprecian fundidas con la calcita. Por la forma de las partículas, es posible que se establezcan canales entre las partículas fundidas, los poros son aislados y los bordes de grano forman una red continua en la superficie. Se puede decir que se produce mayor densificación y cambio micro-estructural en este cerámico. Por consiguiente esta pieza presenta en su superficie un alto grado de porosidad, la morfología es heterogénea en los poros, y los diámetros de los poros van de 3 a 8 μm .

La Figura 30b muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido del compuesto producido con wollastonita y calcita (80:20 %) en peso. En esta figura puede apreciarse en la matriz que la wollastonita aparece fusionada uniformemente con la calcita, a pesar de que la calcita aparece en menor proporción. Asimismo, la forma y tamaño de la de los poros en estas imágenes son similares a la sintetizada con presencia del 15 % de calcita, lo cual vuelve a poner de manifiesto que la calcita tiene una interacción en la síntesis de estos cerámicos en todos los compósitos.

Los granos crecen, se establecen poros y como se comentó anteriormente, probablemente en esta etapa se produce la mayor densificación y cambio micro-estructural. Al final de esta etapa los poros son aislados y los bordes de grano forman una red continua, la mayoría de los poros presentan tamaños que superan las 9 μm .

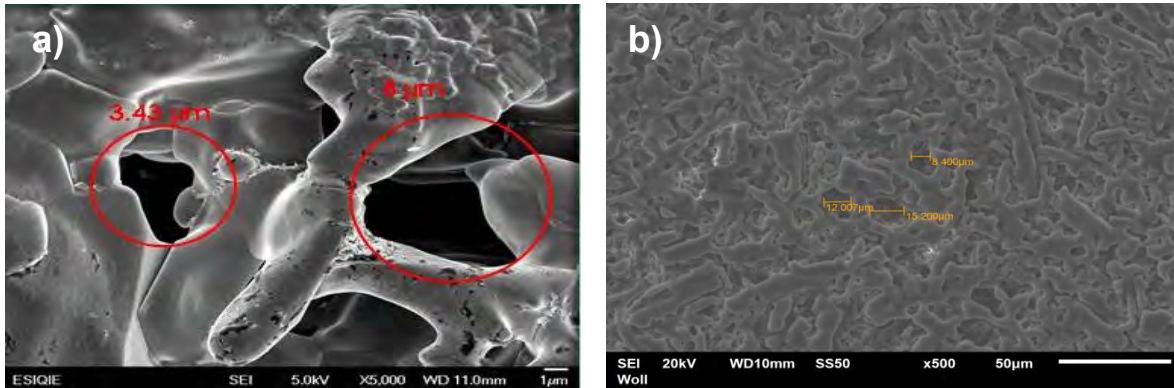


Figura 30.- Micrografías al MEB imágenes frontales de cerámicas porosas tratado térmicamente hasta 1200 °C, a) compuesto wollastonita-calcita 85:15 %, b) compuesto wollastonita-calcita 80:20 %.

En las micrografías de los compósitos con adición de calcita del 20 %, no muestran casi ningún indicio de la presencia de los materiales de partida, únicamente se identifica neoformación y un poco de remanente de calcio, producto de la reacción entre los agentes precursores.

7.6.- Porcentaje de contracción lineal de los cerámicos

En los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso, se determinó el porcentaje de contracción lineal como se muestra en la tabla 14. Se puede observar que el cerámico con matriz de crisotilo presenta mayor contracción lineal principalmente por eliminación de agua y deshidroxilación, además de la descomposición de minerales hidratados como anfíboles y serpentinas.

Tabla 14.- Contracción lineal de los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.

Cerámico 85-15 %	Dimensión inicial (mm)	Dimensión final (mm)	Contracción lineal %
Caolín-Calcita	20.00	19.90	0.50
Crisotilo-Calcita	20.00	18.85	5.75
Diatomita-Calcita	20.00	19.05	4.75
Wollastonita-Calcita	20.00	19.70	1.50

En la tabla 15 se presentan los resultados de contracción lineal para los cerámicos elaborados con la adición de calcita al 20 % en peso. Se puede apreciar que los cerámicos con matriz de diatomita y crisotilo presentan el mayor porcentaje de contracción lineal debido a eliminación de agua principalmente.

Tabla 15.- Contracción lineal de los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.

Cerámico 80-20 %	Dimensión inicial (mm)	Dimensión final (mm)	Contracción lineal %
Caolín-Calcita	20.00	19.95	0.25
Crisotilo-Calcita	20.00	19.35	3.25
Diatomita-Calcita	20.00	19.10	4.50
Wollastonita-Calcita	20.00	19.85	0.75

7.7.- Porcentaje de contracción volumétrica de los cerámicos

La contracción volumétrica de los cerámicos porosos obtenidos, se ve influenciada directamente por el porcentaje de humedad y (OH) presentes en la red cristalina del material utilizado tabla 16. La cantidad y tamaño de partícula de la materia prima utilizada como matriz para la formación estructural del cerámico es importante considerarla.

Tabla 16.- Contracción volumétrica de los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.

Cerámico 85-15 %	Volumen en verde (cm³)	Volumen del cerámico (cm³)	Contracción volumétrica %
Caolín-Calcita	5.65	5.54	1.99
Crisotilo-Calcita	5.65	4.55	19.49
Diatomita-Calcita	5.65	4.85	14.26
Wollastonita-Calcita	5.65	5.27	6.89

En la tabla 17 se presentan los resultados de contracción volumétrica para los cerámicos elaborados con la adición de calcita al 20 % en peso. Los cerámicos

con matriz de crisotilo y diatomita presentan el mayor porcentaje de contracción volumétrica producto de una mayor deshidratación que provoca una aproximación de las partículas y al mismo tiempo reduce el volumen del cerámico.

Tabla 17.- Contracción volumétrica de los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso, tratamiento térmico a 1200 °C.

Cerámico 85-15 %	Volumen en verde (cm³)	Volumen del cerámico (cm³)	Contracción volumétrica %
Caolín-Calcita	5.65	5.48	3.08
Crisotilo-Calcita	5.65	4.88	13.75
Diatomita-Calcita	5.65	4.95	12.45
Wollastonita-Calcita	5.65	5.39	4.71

Bajo este contexto se puede observar que, la contracción lineal y volumétrica es menor adicionando el 20 % de calcita en peso a la matriz cerámica con respecto a una adición del 15 %. Por otra parte la densidad de los cerámicos disminuye conforme aumenta la cantidad de calcita en la matriz del cerámico. Esto se debe a que a mayor cantidad de calcita, mayor cantidad de porosidad.

7.8.- Propiedades mecánicas de los cerámicos porosos

7.8.1.- Resistencia a la compresión

El comportamiento mecánico o las propiedades mecánicas de un material reflejan la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (o sea, su deformación). La mala respuesta mecánica de estos materiales cerámicos, está relacionada con la porosidad y grietas, generadas en la preparación del material. Al no haber procesos internos que puedan absorber energía, la propagación de las grietas es muy rápida. Aunque la importancia del volumen de poro, distribución de tamaños y forma ha sido reconocida desde hace mucho tiempo, la evaluación cuantitativa de su influencia ofrece grandes incertidumbres.

Como resultado de cierta incertidumbre en las técnicas de medida de esos parámetros antes mencionados y la dificultad de desarrollar modelos geométricos realistas para la forma compleja de los poros en materiales heterogéneos, la literatura muestra exhaustivamente que la porosidad tiene un efecto sustancial en la mayoría de las propiedades mecánicas.

Por otra parte, es bien sabido que la porosidad de un material cerámico incide directamente en su resistencia mecánica (disminuye al aumentar la porosidad).

7.8.1.1- Cerámicos porosos caolín-calcita

Respecto a los compósitos con matriz a base de caolín, el que registra la mejor respuesta al ensayo de resistencia a la compresión es aquel que fue elaborado a base de un porcentaje 80:20 % de CaCO_3 , seguido del compósito 85:15 % con un esfuerzo a la compresión mayor a 10 y 8.5 MPa respectivamente (Figura 31). Sin embargo, las propiedades mecánicas resultan ser menores debido al alto porcentaje de porosidad por la adición de CaCO_3 .

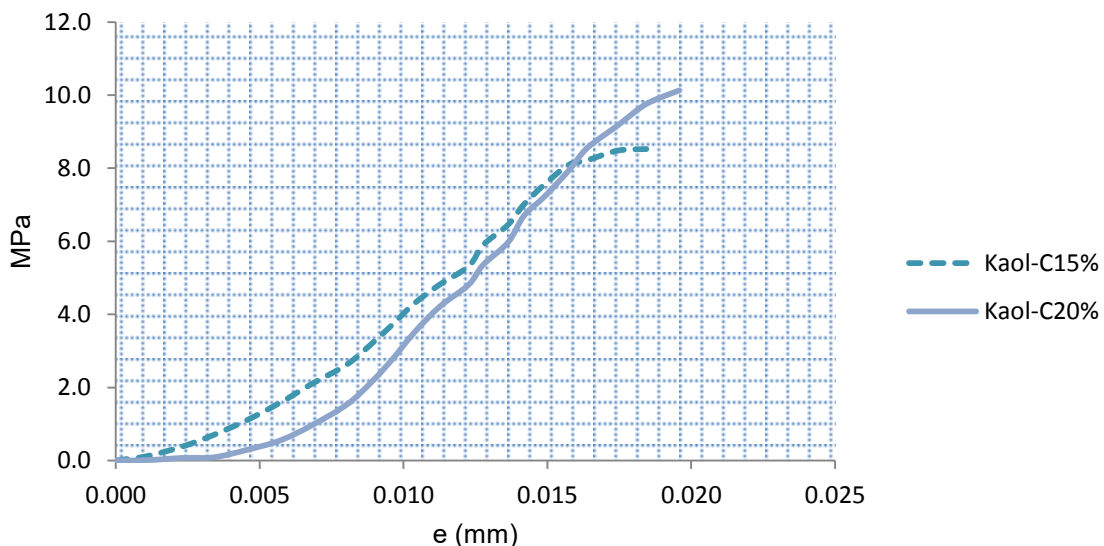


Figura 31.- Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compósito caolín-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.

7.8.1.2- Cerámicos porosos crisotilo-calcita

Los compósitos con matriz a base de crisotilo presentaron diferente comportamiento que los de caolín, el compósito con la menor adición de CaCO_3 presento las mejores propiedades mecánicas alcanzando una resistencia a la compresión mayor a 10 MPa, mientras que el compósito con 20 % de CaCO_3 superó los 8.5 MPa (Figura 32).

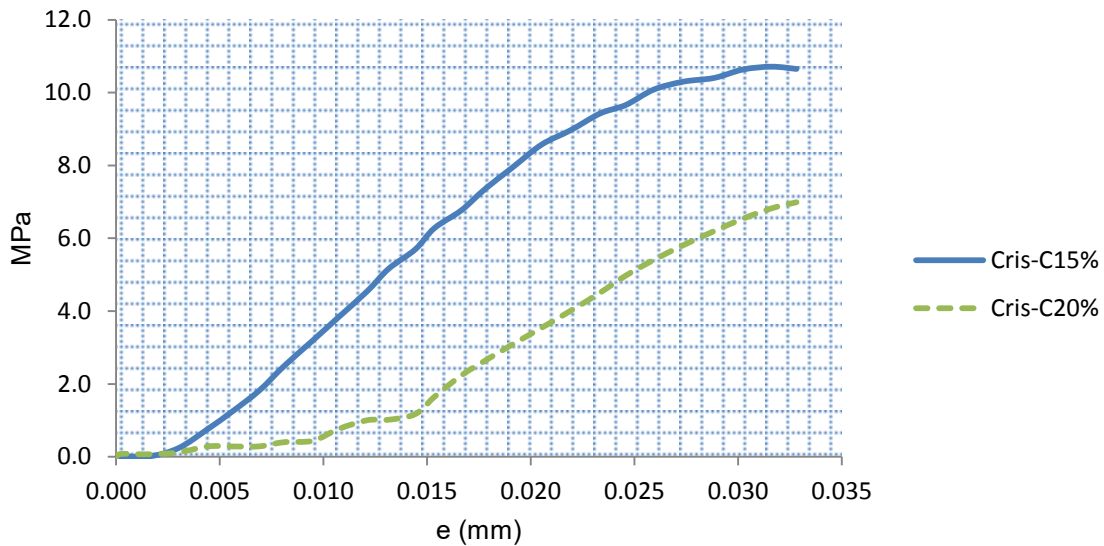


Figura 32.- Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compósito crisotilo-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.

7.8.1.3- Cerámicos porosos diatomita-calcita

Los compósitos con matriz a base de diatomita presentaron un comportamiento similar a los compósitos a base de crisotilo pero con mejores propiedades mecánicas. El compósito con la menor adición de CaCO_3 presento las mejores propiedades mecánicas alcanzando una resistencia a la compresión mayor a 50 MPa, mientras que el compósito con 20 % de CaCO_3 supero los 36 MPa (Figura 33).

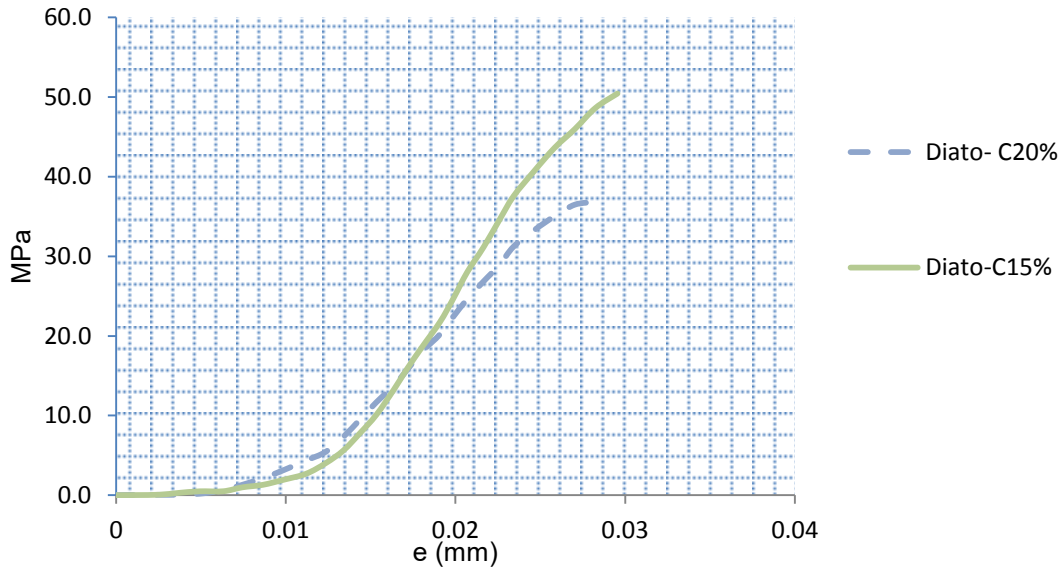


Figura 33.- Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compósito diatomita-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.

7.8.1.4- Cerámicos porosos wollastonita-calcita

Los compósitos con matriz a base de wollastonita presentaron un comportamiento similar a los compósitos a base de diatomita con propiedades mecánicas incluso similares, el compósito con la menor adición de CaCO_3 presento las mejores propiedades mecánicas alcanzando una resistencia mayor a 54 MPa, mientras que el compósito con 20 % de CaCO_3 supero los 31 MPa (Figura 34).

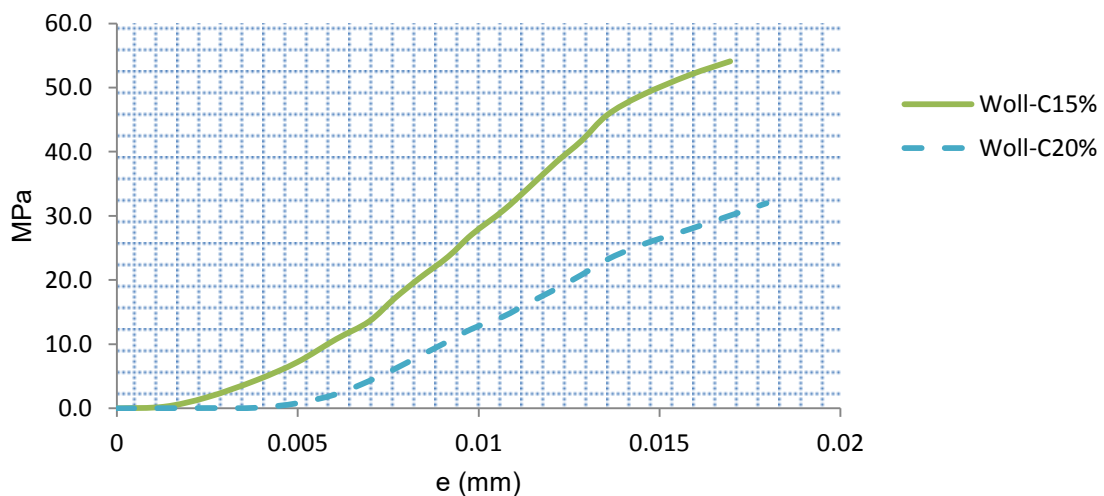


Figura 34.- Resistencia a la compresión de cerámicos porosos compósito wollastonita-calcita 85-15 % y 80-20 % respectivamente.

Durante el ensayo a compresión de las piezas cerámicas (diferentes compósitos) se pudo observar fracturas verticales y generalmente todos los especímenes presentaron fractura cónica el cual es un patrón común de ruptura (Figura 35).



Figura 35.- Especímenes de diferentes compósitos presentan fractura cónica, patrón común de ruptura en probetas cilíndricas después de haber sido sometidos al esfuerzo a la compresión.

Existe relación directa entre el grado de porosidad abierta y la resistencia a la compresión de los cerámicos ya que entre mayor porosidad menor resistencia. A pesar de ser elementos porosos, sobre la superficie no se presentaron fallas o fracturas durante los ensayos mecánicos que pudieran afectar directamente los resultados.

7.9.- Evaluación de cerámicos porosos mediante el uso de la Norma ASTM C373 – 88

Antes de sinterizar, la porosidad de las piezas en verde es ligeramente inferior a la de los cuerpos sinterizados a partir de la misma composición, esta diferencia se atribuye principalmente al carbonato de calcio, que aproximadamente entre los 650 y 700 °C se descompone en óxido de calcio CO_2 generando poros en la estructura del producto cerámico.

7.9.1.- Volumen de poros abiertos

Durante la sinterización, mucha de esta porosidad es eliminada; sin embargo a menudo ocurre que este proceso de eliminación de poros es incompleto y permanece alguna porosidad permanente. A continuación en las tablas 18 y 19 se da el porcentaje de volumen de poros abiertos para los cerámicos con adición del 15 y 20 % de calcita en peso respectivamente.

Tabla 18.- Volumen de poros abiertos (Vop) para los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso.

Cerámico 85-15 %	Peso seco g	Peso húmedo g	Vop %
Caolín-Calcita	7.060	10.171	3.111
Crisotilo-Calcita	7.225	9.303	2.077
Diatomita-Calcita	5.795	8.266	2.471
Wollastonita-Calcita	9.047	11.241	2.193

Tabla 19.- Volumen de poros abiertos (Vop) para los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso.

Cerámico 80-20 %	Peso seco g	Peso húmedo g	Vop %
Caolín-Calcita	7.055	9.929	2.875
Crisotilo-Calcita	7.150	9.516	2.366
Diatomita-Calcita	5.715	8.196	2.481
Wollastonita-Calcita	9.051	11.614	2.563

Teniendo en cuenta el porcentaje adicionado de calcita y bajo este contexto se observa que, el porcentaje de poros abiertos es mayor adicionando el 20 % de calcita en peso a la matriz cerámica con respecto a una adición del 15 %. Esto se debe a que a mayor cantidad de calcita, mayor cantidad de porosidad. Sin embargo el caolín presenta un mayor porcentaje de volumen de poros abiertos cuando se adiciona el 15 % en calcita, producto de una reacción entre los agentes precursores.

7.9.2.- Determinación de absorción de agua

La determinación de absorción de agua está relacionada directamente con el volumen de porosidad abierta, ya que entre mayor porosidad exista mayor porcentaje de absorción de agua se tendrá. En las tablas 20 y 21 se dan los resultados del porcentaje de absorción de agua para los cerámicos con adición del 15 y 20 % de calcita en peso respectivamente.

Tabla 20.- Absorción de agua (A) para los cerámicos con adición del 15 % de calcita en peso.

Cerámico 85-15 %	Peso seco g	Peso húmedo g	A %
Caolín-Calcita	7.060	10.171	44.067
Crisotilo-Calcita	7.225	9.303	28.752
Diatomita-Calcita	5.795	8.266	42.633
Wollastonita-Calcita	9.047	11.241	24.244

Tabla 21.- Absorción de agua (A) para los cerámicos con adición del 20 % de calcita en peso.

Cerámico 80-20 %	Peso seco g	Peso húmedo g	A %
Caolín-Calcita	7.055	9.929	40.746
Crisotilo-Calcita	7.150	9.516	33.090
Diatomita-Calcita	5.715	8.196	43.415
Wollastonita-Calcita	9.051	11.614	28.322

Se determina que las características físicas como densidad, contracción lineal, contracción volumétrica, volumen de poros, tamaño de poro, absorción de agua y resistencia a la compresión de los cerámicos porosos obtenidos en este estudio de investigación se ven influenciadas directamente por el porcentaje utilizado de calcita, la cual sirve de matriz para la formación estructural del cerámico. Finalmente una ventaja de haber utilizado calcita es que disminuye las contracciones y aumenta la resistencia a la compresión.

8.- CONCLUSIONES

- Se concluye que los materiales de arcilla y roca seleccionados son apropiados para la elaboración de cerámicos con diversas características para diferentes aplicaciones, esto es, debido a sus altos contenidos de sílice y aluminosilicatos que les confieren propiedades termoestables.
- Al adicionar calcita, los cerámicos presentan propiedades de densidad, porosidad y tamaño de poro diferente que varían de acuerdo al contenido de esta, mejorando la resistencia a la compresión, la cual es una propiedad mecánica importante para diversas aplicaciones.
- Cuando se adiciona 20 % de CaCO_3 existe menor contracción lineal y volumétrica, se genera mayor porosidad debido al desprendimiento de CO_2 ; el peso y la densidad del cerámico sinterizado disminuye considerablemente, así como la resistencia a la compresión. Sin embargo cuando el contenido de calcita es menor, algunos cuerpos cerámicos presentan una resistencia superior al del concreto pobre ($f'c=150$) y al de los ladrillos artesanales.
- Se pudo apreciar la formación de nuevas fases minerales por DRX al someter los materiales a tratamiento térmico a elevada temperatura, tales como la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], ópalo (SiO_2), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y espinela ($\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$), entre otras.
- Los cerámicos con matriz de crisotilo y caolín son apropiados para ser utilizados como aislantes térmicos hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$, la porosidad con la que cuentan estos cerámicos favorece la disipación de calor; los cerámicos con matriz de diatomita y de wollastonita presentaron propiedades aceptables como soportes para óxidos metálicos en pruebas de sensado, ya que al aplicarles temperatura reflejaron pulsaciones eléctricas durante este proceso.

- Por tal motivo, estos cerámicos presentan diferentes tipos de aplicaciones: soportes para membranas de ultra y nano filtración, filtros, aislantes térmicos, acústicos colectores de partículas finas y cerámica convencional, entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

- Alves, H. P., Silva, J., Campos, L., & Torres, S. (2016). Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures. *Ceramics International*, doi:org/10.1016/j.ceramint.2016.09.068, 19086–19090.
- ASTM International. (2006). *C373 Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of fired Whitheware Products*. West Conshohocken, United States: En Glass and Ceramics.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillera de la provincia de Granada. Evaluacion de algunos ensayos de materias primas. *Tesis doctoral, Universidad de Granada*, 398.
- Cabrera La Rosa, A. (1963). *Minerales no Metálicos. I. Bentonitas. II. Diatomitas. Ministerio de fomento y obras publicas*. Lima- Perú: Serie Memorandum No. 7.
- Chakraborty, A. (2014). *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. India: Springer.
- Coble, R. (1961). Sintering crystalline solids. II. Experimental tests of diffusion models in powder compacts. *Journal of Applied Physics*, 32 (5), 793-799.
- Coordinación General de Minería. (2013). Perfil de mercado de la diotomita. *Dirrección de desarrollo minero*, 1-33.
- Cuichán, A., Llano, M., & Guasumba, J. (2008). Diseño y elaboración de ladrillo refractario (22x11x6cm) empleando materias primas nacionales, utilizados en la construcción, mantenimiento y reparaciones de hornos de crisol y cubilote. *Universidad de las Fuerzas Armadas, ESPE Sangolqui-Ecuador*, 9.
- Demir, I. (2008). Effect of organic residues addition on the technological. *Waste Management*, 622-627.
- Deng , X., Wang , J., Liu , J., Zhang , H., Li , F., Duan , H., y otros. (2015). Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting. *Ceramics International Vol. 41*, 9009–9017.
- Díaz Rodríguez, L., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, Vol. 41, Núm. 5., 459-470.
- Ekosse, G., I. (2010). Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science*, 50, 212-236.

- Environmental Health Criteria, 2. (1998). Chrysotile asbestos. *Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety*;
- EPA. (2004). *Method 3052 Microwave Assisted Acid Digestion of Silicious*. Washington, DC, USA.: EPA SW-846, Revision 3, Environmental Protection Agency.
- Fernández Callani, J., & Galán, E. (1996). Influencia de la molienda en el grado de acicularidad de la wollastonita. *GEOGACETA*, 20 (7), 1514-1516.
- Fernández, C. (2002). NORMA Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. *Diario Oficial*, 85.
- Ferrer, M., Peña Rodríguez, G., & Dulce, H. J. (2011). Construcción y caracterización de cerámicas porosas a partir de espumas de poliuretano y barbotinas de arcillas rojas. *Revista Colombiana de Física*, 43(2), 446-450.
- Galán Huertos, E., & Aparicio Fernández, P. (2006). Utilización de rocas y minerales industriales: Materias primas para la industria cerámica. *Universidad de Sevilla*, 31-48.
- García-Fayos, P. (2004). Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante. *García-Fayos, Patricio., (2004). Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante. Ministerio de Medio Ambiente, EGRAF, S. A., 309-334 Madrid. ISBN: 84-8014-552-8.*
- Grasselli M., C., & Lavat A., E. (2007). Efecto de los polimorfos α y γ alúmina en la obtención de cementos refractarios, con fase espinela generada in-situ. *Congreso SAM/CONAMET*, 944-949.
- Harabi, A., Zenikheri, F., Boudairaa, B., Bouzerara, F., Guechia, A., & Foughali, L. (2014). A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and CaCO_3 . *Elsevier, Science Direct, Journal of the European Ceramic Society Vol.34*, 1329–1340.
- Ikegami, R., Kitami, Y., & Tsutsumi, M. (1999). Reduction in specific surface area of an alumina powder at a relatively low temperature. *Ceramics International*, 25, 183-190.
- International Agency for Research on Cancer. (2012). Asbestos (chrysotile, amosite, crocidolite, tremolite, actinolite, and anthophyllite). *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.*, 219-309.
- Ishizaki, K., Komarneni, S., & Nanko, M. (1998). *Porous Materials: Process technology and applications*. Kluwer Academic Publishers.

- Ke, S., Cheng, X., Wang, Y., Wang, Q., & Wang, H. (2013). Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. *Elsevier, Ceramics International* No.39, 4953–4960.
- Linares, J., & Huertas, F. (2008). La arcilla como material cerámico, características y comportamiento. *Granada, Universidad de Granada*.
- Lorente-Ayza, M. M., Mestre, S., Menéndez, M., & Sánchez, E. (2015). Comparison of extruded and pressed low cost ceramic supports for microfiltration membranes. *Elsevier, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35*, 3681–3691.
- Moreno Tovar, R. (2006). Evaluación geoquímica ambiental de residuos (jales) de mineralizaciones polimetálicas del Estado de Hidalgo, México. *Tesis doctoral*, 198.
- Moya Serafín, J., Mijangos, C., Bartolomé, F., de Danborenea, J., Fierro G, J., Figueras, A., y otros. (2007). Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI. *Consejo superior de investigaciones científicas*, 11-20.
- Muller, E., Mesko, M., Moraes, D., Korn, M., & Flores, E. (2014). "Wet digestion using microwave heating," Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination., *Elsevier*, 99-142.
- Muñoz, R., A., Muñoz, J., A., Mancilla, P., & Rodríguez Páez, J. (2007). Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi - Costa Pacífica Cauca (Colombia). *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Vol. 31, No.121.*, 8.
- Murphy, D. (2001). Fundamentals of light microscopy and electronic imaging. *Wiley, London, UK*.
- Murray, H. H. (2000). "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview". *Elsevier, Applied Clay Science.*, Vol.17. 207–221.
- Ortiz Landeros, J., & Pfeiffer, H. (2010). Métodos de síntesis de microesferas poliméricas y su uso en el proceso de síntesis de materiales cerámicos macroporosos. *Revista especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 13(2), 113-120.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2005). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Nueva York, EUA: Springer.
- Pirard, E. (2004). Multispectral imaging of ore minerals in optical microscopy. *Mineral Magazine, Vol. 68 no. 2*, 323–333.

- Ptáček, P., Křečková, M., Šoukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandštetr, J. (2012). The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Elsevier, Powder Technology* 232, 24-30.
- Rhee, S. , K. (1975). Porosity-Thermal conductivity correlations for ceramic materials. *Materials Science and Engineering*, Vol. 20. P. 89-93.
- Ribero, D., Restrepo, R., Paucar , C., & García C. , P. (2006). Disminución de la temperatura en la síntesis de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles. *CONAMET/SAM.*, 6.
- Richerson, D., W. (2005). *Moder Ceramic Engineering*. Florida, Estados Unidos: Taylor y Francis group, 3ra edición.
- Rodríguez, E., Castillo, G. A., Contreras, J., Aguilar Martínez, J., González, Y., Guzmán , A., y otros. (2011). Desarrollo de un refractario MgO-CaZrO₃ dopado con MgAl₂O₄ para la industria cementera. *Redalyc, ciencia UANL*, Vol. XIV, No. 1, 31-38.
- Romero Guerrero, L. M. (2013). Caracterización química, mineralógica y térmica de caolín (región Huayacocotla, Ver., Alumbres, Hgo.) para su aplicación como material refractario. *Tesis de maestría*, 87.
- Roskill Information Services. (1996). The economics of wollastonite. *The Minerals Metals & Materials Society*.
- Sandoval, F., & Ibáñez, A. (1998). Síntesis de wollastonita por reacción en estado sólido a partir de diatomitas Españolas. Estudio Cinético. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 38, 382-389.
- Sanfeliu T, C. (2001). Arcillas de uso cerámico. Curso de materias primas y métodos de producción de materiales cerámicos. *Unidad de mineralogía aplicada y ambiental. Universidad Jaume I. Castellón, España*.
- Šaponjić, A., Stanković, M., Majstorović, J., Matović , B., Ilić, S., Egelja , A., y otros. (2015). Porous ceramic monoliths based on diatomite. *Ceramics International* Vol. 41., 9745-9752.
- Servicio Geologico Mexicano. (2017). *Servicio Geologico Mexicano*. Recuperado el 5 de diciembre de 2018, del Servicio Geologico Mexicano.
- Simão, L., Caldato , R., Innocentini M., D., & Montedo O, R. (2014). Permeability of porous ceramic based on calcium carbonate as pore generating agent. *Ceramics International* Vol. 41, 4782–4788.

- Srodon, J., Drits, V., McCarty, D., Hsieh, J., & Eberl, D. (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and clay minerals*, 49(6), 514-528.
- Ticona, W., Blanco, M., Ticona, J., & Cabrera, S. (2012). Investigación y desarrollo de materiales arcillosos parte I: caracterización química, mineralógica y estructural de arcillas de viacha y kellani. *Revista Boliviana de química Vol. 29, No.2.*, 8.
- Vieira, C., Sánchez, R., & Monteiro, S. (2008). Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Elsevier*, 22, 781-787.
- Walsh, J., & Howie, R. (1980). An evaluation of the performance of an inductively coupled plasma source spectrometer for the determination of the major and trace constituents of silicate rocks and minerals. *Mineralogical Magazine*, 43, 967-974.
- Zhang, D., Wu, J., Li, B., & Fan, Y. (2014). Preparation of ceramic membranes on porous Ti–Al alloy supports by an in-situ oxidation method. *Elsevier, Journal of Membrane Science Vol. 476*, 554–560.