



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES**

**Caracterización y simulación de las propiedades térmicas
de arcillas caoliníticas de la zona de Agua Blanca, Hidalgo**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. Macaria Hernández Chávez

DIRECTORES DE TESIS:

**Dra. Marissa Vargas Ramírez
Dr. Alejandro Cruz Ramírez**

Diciembre 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de noviembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2464/2020
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 a la **C. Macaria Hernández Chávez**, alumna del Doctorado en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 123539, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Caracterización y simulación de las propiedades térmicas de arcillas caoliniticas de la zona de Agua Blanca, Hidalgo.", 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. Jesús García Serrano
SECRETARIO	Dr. Alejandro Cruz Ramírez
VOCAL	Dra. Marissa Vargas Ramírez
SUPLENTE	Dr. Juan Hernández Ávila

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carbon
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

*A mis padres, hijas y esposo, por ser mi motivación, por su amor y apoyo
para hacer esto posible.*

A mis directores de tesis por sus enseñanzas.

A mis amigos por su ayuda y solidaridad.

A todos los que contribuyeron para la realización de este trabajo

ÍNDICE

	Pág.
Índice general	I
Índice de figuras	III
Índice de tablas	V
Resumen	VI
Abstract	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	3
Objetivo general	7
Objetivos específicos	7
CAPÍTULO 2. MARCO CONTEXTUAL	8
2.1 Arcillas	8
2.1.1 Composición	8
2.1.2 Estructura de las arcillas	9
2.1.3 Grupos de minerales de arcilla	12
2.1.4 Arcillas industriales	13
2.1.5 Caolín	16
2.2 Reología	20
2.2.1 Esfuerzo y deformación	20
2.2.2 Viscosidad	20
2.2.3 Variables que afectan a la viscosidad	22
2.2.3.1 Efecto de la velocidad de cizalla	22
2.2.3.2 Efecto de la temperatura	23
2.3 Estructura de las escorias	24

2.4 Modelo FactSage	30
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
3.1 Materia prima	32
3.2 Tratamiento térmico de las arcillas caoliníticas	32
3.3 Técnicas de caracterización	32
3.3.1 Espectrometría de plasma por acoplamiento inductivo (ICP)	32
3.3.2 Distribución del tamaño de partícula	33
3.3.3 Fisisorción de nitrógeno (área superficial BET)	33
3.3.4 Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las arcillas caoliníticas como materia prima y con tratamiento térmico	33
3.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersada (EDS)	34
3.3.6 Termogravimetría	34
3.4 Modelado termodinámico	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Materias primas	36
4.2 Tratamiento térmico	41
4.3 Modelado termodinámico	45
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	57
Referencias	59

Índice de figuras

	Página
Figura 1 Representaciones de la red tetraedral del silicio; Izquierda) Modelo de esferas-barras (catión silicio rodeado de 4 aniones de oxígeno); Centro) Modelo que llena el espacio; Derecha) Esbozo geométrico.	10
Figura 2 Estructura de los filosilicatos a) tetraédricos y b) octaédricos.	10
Figura 3 Estructura de una lámina por apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas.	11
Figura 4 Estructura de lámina discontinua típica de minerales con hábito fibroso.	12
Figura 5 Geología del caolín en México.	18
Figura 6 Deformación por cizalla de un cuerpo elástico.	20
Figura 7 Curvas de esfuerzo/deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).	20
Figura 8 Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de baja velocidad de cizalla (1) y alta velocidad de cizalla (2).	22
Figura 9 Esquema de la estructura de la sílice.	25
Figura 10 Modificación de la estructura de la red de silicio por efecto del sodio.	25
Figura 11 Representación de la red modificada de manera aleatoria.	26
Figura 12 Disposición atómica propuesta de unidades discretas de óxido de silicio en silicatos líquidos.	27
Figura 13 Pérdida de la estructura de la red de sílice por: (a) la adición de óxidos alcalinos y (b) óxidos alcalinotérreos.	28
Figura 14 Representación del arreglo atómico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ con fracción molar de 0.375 y 0.625 para el Al_2O_3 y el CaO , respectivamente.	29
Figura 15 Comportamiento del Al_2O_3 como formador de red en los sistemas $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO} / \text{R}_2\text{O}$.	29

Figura 16	Gráficos de la distribución de tamaño de partícula de las muestras de a) arcilla caolinítica A y b) arcilla caolinítica B; como materias primas a temperatura ambiente.	37
Figura 17	Patrones de DRX de las muestras de a) arcilla caolinítica A y b) arcilla caolinítica B; como materias primas a temperatura ambiente.	39
Figura 18	Imagen SEM de la materia prima de caolín para (a) arcilla caolinítica A y, (b) arcilla caolinítica B.	40
Figura 19	Imágenes SEM-EDS de las materias primas analizadas para (a) arcilla caolinítica A y, (b) arcilla caolinítica B.	41
Figura 20	Curvas TGA-DSC de las dos muestras de arcilla caolinítica.	42
Figura 21	Patrones de DRX de las muestras de a) Arcilla de caolín A y b) Arcilla de caolín B tal como se recibieron, y tratadas térmicamente a 500 ° C, 950 ° C y 1100 ° C.	44
Figura 22	Composición mineralógica (% en peso) formada en términos de temperatura y contenido de K ₂ O para la muestra de arcilla caolinítica A. A-andalusita (Al ₂ O ₃ · SiO ₂); K-feldespato potásico (K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂); M-mulita (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂); Q-cuarzo (SiO ₂); T-tridimita (SiO ₂); C-cristobalita (SiO ₂); L-líquido.	48
Figura 23	Composición mineralógica (% en peso) formada en términos de temperatura y contenido de K ₂ O para la muestra de arcilla de caolín B. A-andalusita (Al ₂ O ₃ · SiO ₂); K-feldespato potásico (K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂); M-mulita (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂); Q-cuarzo (SiO ₂); T-tridimita (SiO ₂); C-cristobalita (SiO ₂); L-líquido.	48
Figura 24	Efecto de la adición de K ₂ O sobre la formación de las especies mineralógicas para la muestra de arcilla caolinítica A, a 1100 ° C. K-feldespato potásico (K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂); M-mulita (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂); T-tridimita (SiO ₂).	52
Figura 25	Efecto de la adición de K ₂ O sobre la formación de las especies mineralógicas para la muestra de arcilla caolinítica B a 1100 ° C. K-feldespato potásico (K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂); M-mulita (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂); T-tridimita (SiO ₂).	52
Figura 26	Efecto de la adición de K ₂ O sobre la viscosidad (ln [η, Pa·s]) para la arcilla caolínica A, a 1400, 1500 y 1600 ° C.	53

Figura 27	Efecto de la adición de K_2O sobre la viscosidad ($\ln [\eta, Pa \cdot s]$) para la arcilla caolinítica B a 1400, 1500 y 1600 ° C.	54
Figura 28	Figura 27. Comparación entre los datos calculados para la viscosidad en el sistema $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ a 1400 ° C.	56

Índice de tablas

		Página
Tabla 1	Tipos de minerales del sedimento atendiendo a su tamaño (granulometría).	8
Tabla 2	Volumen de la producción de colín por entidad federativa, 2014-2018 (Toneladas).	17
Tabla 3	Velocidades de cizalla típicas de diferentes procesos de conformado cerámico.	23
Tabla 4	Características de la composición de las arcillas caoliníticas como materias primas (% en masa).	36
Tabla 5	Composición mineralógica (% de masa global) de las muestras de arcilla caolinítica tratadas térmicamente a 1100 ° C.	45
Tabla 6	Compuestos químicos formados en % en peso a diferentes temperaturas y contenido de K_2O para la muestra de caolín A.	45
Tabla 7	Compuestos químicos formados en % en peso a diferentes temperaturas y contenidos de K_2O para la muestra de caolín B	46

Resumen

Las arcillas caoliníticas de coloración beige y blanca (arcilla de caolín A y B) se obtuvieron de la mina “El Recreo”, perteneciente al Ejido “El Palizar” del Municipio de Agua Blanca de Iturbide, Estado de Hidalgo.

La caracterización física de las arcillas caoliníticas incluyó: granulometría por difracción láser para la distribución de tamaño de partícula, área superficial específica por el método BET y la morfología de las arcillas caoliníticas por MEB. Para la caracterización química-mineralógica se utilizaron las siguientes técnicas: MED-EDS y análisis químico por ICP para la caracterización química, y DRX y análisis por el método de Rietveld para la caracterización mineralógica. Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA-DSC) y tratamientos térmicos para ambas muestras para identificar metacaolinita, mulita y las fases alotrópicas del SiO₂ por DRX.

La arcilla de caolín A contiene una mayor cantidad de Al₂O₃ y una menor cantidad de impurezas (K₂O, TiO₂, Fe₂O₃) que la arcilla de caolín B, mientras que la cantidad de SiO₂ es similar para ambas arcillas de caolín. Se realizó un análisis termodinámico del efecto que tiene incrementar la temperatura en la formación de especies mineralógicas considerando al óxido de potasio como la principal impureza para ambas muestras de arcilla caolinítica con el software FactSage 7.3 a partir de la composición química original de las arcillas. Se obtuvieron diagramas de fase de estabilidad para diferentes contenidos de K₂O de 0.1 a 3% en peso y temperaturas en el rango de 600 a 1600 ° C. Los principales compuestos mineralógicos que el software predice son: andalucita (Al₂O₃·SiO₂), feldespato potásico (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂) y los polimorfos de SiO₂ (cuarzo, tridimita y cristobalita) con pequeñas cantidades de pseudobrokita férrica (Fe₂O₅Ti) y rutilo (TiO₂). A medida que aumenta el contenido de K₂O, las cantidades de mulita y tridimita disminuyen mientras que el feldespato potásico aumenta. A elevadas temperaturas se forma una fase líquida, a aproximadamente 1350 y 1400 ° C para las muestras de arcilla de caolín A y B, respectivamente. La viscosidad de la masa fundida aumenta para las adiciones de K₂O evaluadas a 1400, 1500 y 1600 ° C.

Abstract

The beige and white kaolinitic clays (kaolin clay A and B) were obtained from deposits of the mina “El Recreo” in Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo.

The physical characterization of the kaolinitic clays included: particle size distribution using granulometry by laser diffractometry, specific surface area by the BET method and the morphology of the kaolinitic clays by SEM. For the chemical-mineralogical characterization, the following techniques were used: SEM-EDS and chemical analysis by ICP for chemical characterization, and XRD and analysis by the Rietveld Method for mineralogical characterization. Thermogravimetric analyzes (TGA-DSC) and heat treatments were performed for both samples to identify metakaolinite, mullite and the allotropic phases of SiO_2 by XRD.

Kaolin clay A contains a higher Al_2O_3 and lower impurities (K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3) amount than kaolin clay B, while the SiO_2 amount is similar for both kaolin clays. A theoretical approach was carried out by a thermodynamic analysis considering the chemical composition of both kaolin clay samples with the FactSage 7.3 software. Stability phase diagrams were obtained to different K_2O content from 0.1 to 3 wt % and temperatures in the range from 600 to 1600 °C based on the chemical composition of the kaolin clay samples. The main mineralogical compounds predicted are andalusite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), K-Potash feldspar ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), and the SiO_2 polymorphs (quartz, tridymite, and cristobalite) with small amounts of ferric-pseudobrookite ($\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ti}$), and rutile (TiO_2). As K_2O content is increased, the amounts of mullite and tridymite decrease meanwhile the potash feldspar is increased at high temperatures. A liquid phase is formed at around 1350 and 1400 °C for the kaolin clay samples A and B, respectively. The viscosity of the melt is increased for the evaluated K_2O additions to 1400, 1500, and 1600 °C.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El caolín posee múltiples aplicaciones industriales, las más conocidas son: como recubrimiento y relleno para papel, imprenta, lubricación, adhesión, industria cerámica, pinturas, plásticos, refractarios, cementos, muy importante en la industria de cosméticos y farmacéutica, construcción, en cauchos y hules, química y forraje (Bartolomè, 1997); las cuales derivan de sus propiedades fisicoquímicas, químicas-mineralógicas, físicas y térmicas; entre las que destacan: blancura, poca reactividad ante agentes químicos, atoxicidad, poder cubriente, resistencia mecánica después de calcinación y elevada refractariedad (Bartolomé, 1997, Hernández, 2017, Murray, 2000, Prasad y Murray, 1990).

Los caolines de alta calidad son caracterizados por bajos niveles de impurezas como hierro, titanio y minerales de tierras alcalinas. Su blandura es importante en muchas aplicaciones al reducir la abrasión de los equipos de procesos. Las arcillas caoliníticas, tal como se obtienen en una explotación mineral poseen un contenido variable de caolinita y/o halloysita que, a veces no llega al 20 %, además suele tener cuarzo, feldespatos, micas, y, dependiendo de la roca madre, pueden contener otro tipo de minerales. Para concentrar el mineral es preciso someterlo a procesos como: tamizado, separación magnética, concentración gravimétrica, clasificación, flotación, etc., que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80 %. El producto final es un concentrado, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado. (Bartolomé, 1997, Chandrasekhar y Ramaswamy, 2002, de Mesquita et al., 1996, García y Suárez, 2013, González y Ruiz, 2006, De Pablo, 1964, Olvera et al., 2013, Raghavan et al., 1997).

Los yacimientos de caolín en México son muy irregulares, se presentan en diversas calidades, tamaños muy heterogéneos y con impurezas como óxidos de fierro, cuarzo y sílice. Las arcillas caoliníticas se canalizan principalmente a las industrias del cemento, la pintura, la cerámica, el papel y el hule. La mayor parte de los yacimientos de caolín se encuentran en terrenos ejidales, como el caso de la zona de estudio, Agua

Blanca, donde el caolín encontrado tiene un origen hidrotermal (Galicia y Bautista, 1963).

La industria del caolín en México tiene amplias posibilidades de desarrollarse aún más y aprovechar la demanda existente. El estado de Hidalgo se ubicó recientemente como primer productor nacional de caolín, con 661,107 toneladas en el 2018, cifra significativa considerando que la producción nacional de caolín fue de 898,246 toneladas, de acuerdo con el Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018 (Minería, 2019). Entre las acciones que se llevan a cabo para incrementar su producción son: la realización de un inventario del mineral, lo cual permitiría identificar su potencial de aplicación y consolidar la oferta hacia las industrias; por otro, la modernización de la cadena productiva garantizaría la elevación de la producción al nivel que requiere la demanda.

Esta investigación permitirá contar con la caracterización física, química, mineralógica, térmica de dos arcillas caoliníticas de diferente calidad y además, mediante modelación termodinámica se determinarán las fase mineralógicas termodinámicamente estables a elevadas temperaturas (1400 - 1600 ° C) al igual que la viscosidad de la mezcla fundida cuando está presente el óxido de potasio (0.1 a 3 %) como principal impureza en las arcillas. La calidad de las arcillas de caolín se diferencia por la tonalidad de la coloración (blanco y beige), las cuales se obtuvieron de la mina “El Recreo”, perteneciente al Ejido “El Palizar” del Municipio de Agua Blanca de Iturbide, Estado de Hidalgo. Los resultados termodinámicos y experimentales permitirán determinar el comportamiento térmico de los caolines en la formación de especies mineralógicas variando el contenido del óxido de potasio. Además, se obtendrán valores de viscosidad a altas temperaturas de la mezcla fundida ya que no se encuentran reportados datos experimentales debido a la dificultad experimental para obtener datos de viscosidad de mezclas fundidas a altas temperaturas. Esta información generada permitirá establecer otros usos potenciales de las arcillas caoliníticas como por ejemplo en la industria de los refractarios, cerámica o en procesos de producción de acero.

Antecedentes

Los minerales arcillosos se encuentran entre los materiales más importantes ya que forman la base de los materiales cerámicos y de los materiales de construcción como los ladrillos. Las propiedades de las arcillas están determinadas por el hecho de que son materiales formados por agregados de silicatos de aluminio hidratados (composición de las capas tetraédrica y octaédrica), que pertenecen al subgrupo de silicatos estratificados (Carter y Norton, 2013). La tecnología de los minerales arcillosos está creciendo enormemente para producir varios tipos de materiales cerámicos por tener ciertas propiedades valiosas a partir de diversas materias primas de aluminosilicato (Chakraborty, 2014). En general, los minerales en bruto de arcilla incluyen caolines, que son silicatos de aluminio hidratados ricos principalmente en caolinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] que incluyen sus modificaciones polimórficas (dickita y nacrita) (Carter y Norton, 2013; Kiseleva et al., 2011). La caolinita, un mineral arcilloso generalmente formado a la intemperie o por la alteración hidrotermal de los minerales de aluminosilicato, como los feldespatos y la mica. Al igual que otros minerales extraídos, los caolines contienen muchos compuestos minerales, como cuarzo, micas y feldespatos inalterados. También contienen minerales que actúan como pigmentos, incluidos los óxidos de hierro u oxihidróxidos (lepidocrocita, goetita y/o hematita), que dan un color marrón, y los polimorfos de TiO_2 anatasa y/o rutilo, que dan un color rosado (Zegeye et al., 2013).

La caolinita sufre una deshidroxilación alrededor de 550°C , obteniéndose un material amorfo llamado metacaolinita; a medida que la temperatura aumenta alrededor de 900°C , se obtiene una fase tipo espinela, que se llama mulita primaria, que posteriormente se cristaliza en compuestos amorfos de mulita y cristobalita a temperaturas del rango de 1000 a 1100°C (Michot et al., 2008; Moreno-Tovar et al., 2014). Junto con la cocción de la materia prima del caolín, hay una pérdida de porosidad que produce contracción. Los materiales que incluyen en su composición a la mulita son adecuados como refractarios para las industrias del acero, el vidrio y la petroquímica, debido a su alta estabilidad química, buena resistencia al choque térmico, propiedades refractarias

superiores, y su resistencia mecánica a elevadas temperaturas, hasta 1300 ° C (Michot et al., 2008; Moreno- Tovar et al., 2014; Schroeder et al., 2004). La presencia de cuarzo cristalino en la materia prima del caolín reduce su plasticidad, la contracción en la cocción y el óxido de aluminio lo hace refractario. La presencia de Fe, Na y K como óxidos disminuye la temperatura de fusión de la mezcla ya que actúan como fundentes, mientras que los óxidos de hierro actúan como poderosos agentes colorantes (Schroeder et al., 2004). Los caolines que son relativamente altos en contenido de álcalis y/o hierro desarrollan una alta contracción y baja porosidad a temperaturas de cocción más bajas; los caolines que son relativamente bajos en estos elementos fundentes tenderán a ser más refractarios. El contenido de álcali y/o hierro influirá en la velocidad a la que se producirá la fusión a través de su acción fundente sobre la sílice y la alúmina. El tamaño de partícula fino tenderá a aumentar la velocidad a la que ocurren estas reacciones (Bloodworth et al., 1993). La secuencia de transición del compuesto y la composición química durante el calentamiento de la caolinita se ven intensamente afectadas en presencia de mineralizadores. En términos generales, los óxidos: K₂O, CaO, MgO, etc. son impurezas cristalográficas comunes en la caolinita y a menudo se agregan a la caolinita como mineralizadores, entre los cuales el K₂O tiene un efecto especial en la transición de la caolinita a la fase mulita.

La adición de MgO a la caolinita causa la formación de mulita vía espinela o del compuesto γ -Al₂O₃ y la adición de CaO causa la formación de mulita directamente a partir de metacaolinita (Bulens y Delmon, 1977). S. Johnson et al., (1982) determinaron el efecto de agregar K₂CO₃ a la caolinita, sobre su comportamiento térmico a altas temperaturas. Se encontró que el K₂O aceleró la formación de mulita y cristobalita; sin embargo, A. Yamuna et al (2002) determinaron que solo la mulita cristaliza durante el calentamiento de la caolinita cuando se adiciona K₂CO₃ como mineralizador, y se inhibió la cristalización de cristobalita. A. Aras (2004) mezcló arcillas de caolinita de diferentes calidades con 20% de feldespato potásico y determinó el efecto del tratamiento térmico sobre la mineralogía de los productos obtenidos. La formación de mulita y cristobalita se observó en la arcilla caolinítica y la estructura estuvo dominada por mulita primaria, mientras que la formación de cristobalita se suprimió en los

materiales arcillosos ricos en illita/sericita. También se evaluó el efecto de diferentes sales de potasio (KNO_3 , KF y K_2SO_4) en la formación de mulita a partir de caolinita (Li et al., 2009). El KF promueve la formación masiva de mulita a 1100°C en comparación con el KNO_3 y el K_2SO_4 . Debido a que el caolín a menudo se asocia con cantidades variables de mica moscovita, G. L. Lecomte et al (2007) evaluaron la transformación térmica de mezclas de caolinita-moscovita hasta 1000°C . Encontraron un aumento en la cristalización de mulita y el crecimiento del grano a 1050°C debido a los iones de difusión de potasio de las placas de moscovita en la estructura de la metacaolinita. En otro estudio, G. L. Lecomte et al., (2011) investigaron los mecanismos de densificación durante la sinterización de mezclas de caolinita-moscovita por métodos isotérmicos y no isotérmicos. La densificación del caolín procedió de una sinterización de flujo viscoso, debido a una fase amorfa y un mecanismo de difusión en los límites de grano.

El K_2O se identificó como uno de los componentes principales que inhiben la formación de cristobalita en las arcillas caoliniticas a 1250°C . El único compuesto cristalino de mulita en la caolinita se puede formar cuando el contenido de K_2O está en más de 1.99% en peso (Li et al., 2009). Los depósitos de caolín están ampliamente distribuidos en México, generalmente ubicados en el Cinturón Volcánico Transmexicano. Agua Blanca en Hidalgo y Huayacocotla en Veracruz son dos depósitos de caolín económicamente importantes y bien conocidos (De Pablo-Galán, 1978). M. García et al., (2015) determinaron la mineralogía y propiedades térmicas del caolín de la zona de Aocolco (Puebla-México) y las compararon con arcillas de caolín de las zonas de Agua Blanca y Huayacocotla. El yacimiento de Aocolco está compuesto principalmente por minerales de caolinita y contenidos de SiO_2 , similares a los obtenidos en Huayacocotla y Agua Blanca pero con una menor cantidad de alunita. El caolín de Aocolco presentó menor contracción que los caolines de Agua Blanca y Huayacocotla debido a un menor contenido de alunita. Con base en las propiedades mineralógicas y térmicas de los caolines evaluados, concluyeron que los caolines son adecuados como materia prima para la industria cerámica.

El conocimiento de los compuestos mineralógicos formados y las propiedades de viscosidad y cómo evolucionaron durante el proceso de sinterización del caolín es esencial para una sinterización óptima en la industria cerámica. En la literatura, existen pocos trabajos reportados (Li et al., 2009; GL Lecomte et al., 2007) sobre el efecto de la impureza de K_2O a medida que aumenta la temperatura durante la cocción de caolín en la formación de los compuestos mineralógicos, así como las propiedades reológicas de la fusión. La caracterización mineralógica de las arcillas caoliníticas provenientes de la mina “El Recreo”, perteneciente al Ejido “El Palizar” del Municipio de Agua Blanca de Iturbide, Estado de Hidalgo, indica que la fuente de K_2O es el mineral alunita y se considera un material apto para la industria cerámica; por eso es importante conocer el efecto del K_2O en la formación de mulita para aplicaciones cerámicas. En el presente trabajo, se realizó una caracterización mineralógica y térmica para dos arcillas caoliníticas con diferente composición química de la zona de Agua Blanca, Hidalgo mediante técnicas de DRX, MEB-EDS y TGA-DSC. Considerando la composición química de ambas arcillas caoliníticas, se realizó un análisis termodinámico con el software termodinámico FactSage 7.3 para determinar el efecto del aumento del contenido de K_2O y la temperatura sobre la formación de los compuestos mineralógicos; así como la determinación de la viscosidad de la masa fundida a 1400, 1500 y 1600 ° C.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la evolución mineralógica de arcillas caoliníticas de la zona de Agua Blanca, Hidalgo durante su calentamiento mediante tratamientos térmicos y un análisis termodinámico que además permitirá establecer el efecto de la adición del óxido de potasio en la viscosidad de la mezcla fundida a elevadas temperaturas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar las arcillas caoliníticas de trabajo (análisis químico por ICP, granulometría láser, morfología por SEM, composición semicuantitativa por EDS, composición mineralógica por DRX y el método de Rietveld, determinación del área superficial específica, análisis térmico TGA/DSC).
2. Realizar tratamientos térmicos en las arcillas caoliníticas y caracterizarlas por DRX y por el método de Rietveld.
3. Modelar termodinámicamente la composición mineralógica y el efecto de la adición de potasio en la viscosidad de las arcillas caoliníticas a altas temperaturas utilizando el software termodinámico FactSage 7.3.

CAPÍTULO 2: MARCO CONTEXTUAL

2.1 Arcillas

En mineralogía, se denomina arcilla a todos aquellos minerales de sílice coloidales, es decir, con un tamaño de grano inferior a 2 μm (0.002 mm). La clasificación de los minerales en función de su tamaño de grano se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Tipos de minerales del sedimento atendiendo a su tamaño (granulometría).

Granulometría	
Partícula	Tamaño (mm)
Arcillas	< 0.002
Limos	0.002 – 0.06
Arenas	0.06 – 2
Gravas	2 – 60
Cantos rodados	60 – 250
Bloques	> 250

Desde un punto de vista geológico, las arcillas provienen de rocas sedimentarias blandas y sin laminado aparente, compuestas por materiales arcillosos provenientes de la alteración de rocas cristalinas. Presentan afinidad por el agua, volviéndose plásticas cuando se hidratan, pero son impermeables. Al secarse, disminuyen su volumen y aumentan su dureza.

Al proceder de la descomposición de rocas cristalinas con feldespatos, en un proceso natural que tarda decenas de miles de años, las arcillas son constituyentes esenciales de la mayoría de los suelos (Guggenheim y Martin, 1995).

2.1.1 Composición química

Las arcillas están incluidas en la clase mineral de los silicatos, todos ellos formados por una estructura básica de silicio y oxígeno. Representan el 25% de los minerales

conocidos y son los componentes principales de las rocas ígneas (el 90% de la corteza terrestre). Los elementos químicos más abundantes en los silicatos, además de silicio y oxígeno, son aluminio, hierro, calcio, sodio y magnesio.

Las arcillas son, en concreto, silicatos de alúmina hidratados originados por hidrólisis de los feldespatos, cuya fórmula genérica es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (caolinita). Los aniones O^{2-} y OH^- forman la estructura básica de las arcillas al disponerse en planos apilables. En los huecos de esta estructura se sitúan los diferentes cationes, de tamaño mucho menor. La coordinación de cada catión está determinada por su radio iónico, de modo que:

- Si^{4+} ocupa huecos de coordinación tetraédrica.
- Al^{3+} puede ocupar huecos octaédricos o sustituir al silicio en coordinación tetraédrica.
- Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} ocupan huecos de coordinación octaédrica.
- K^+ , Na^+ y Ca^{2+} se disponen en el espacio existente entre los planos de aniones.

Esta composición química puede sufrir variaciones al sustituirse unos iones por otros, lo que da lugar a los diferentes minerales de la arcilla (Lee, 2005).

En la fracción textural arcillosa de un suelo se pueden encontrar componentes minerales plásticos como el caolín y la arcilla y, no plásticos o antiplásticos, como el cuarzo, la arena o la pegmatita. Además, puede haber partículas no minerales, es decir, materia orgánica (De Pablo, 1964).

2.1.2 Estructura de las arcillas

La unidad estructural fundamental de todos los silicatos es un tetraedro regular con un ión oxígeno en cada uno de sus vértices, rodeando al ión silicio situado en el centro del tetraedro; conocido como ión silicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$. El silicio central puede estar sustituido en parte por cationes Al^{3+} o Fe^{3+} ; y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn, como se muestra en la figura 1:

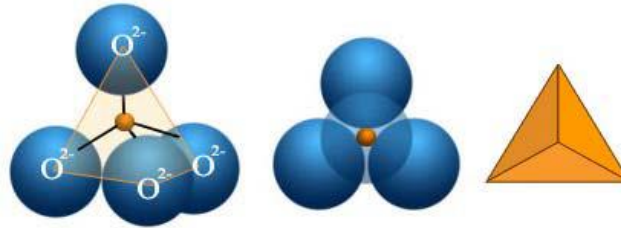


Figura 1. Representaciones de la red tetraedral del silicio; Izquierda) Modelo de esferas-barras (catión silicio rodeado de 4 aniones de oxígeno); Centro) Modelo que llena el espacio; Derecha) Esbozo geométrico.

El enlace que une a los oxígenos y al ión central es mitad iónico y mitad covalente, ya que además de existir atracción electrostática se comparten electrones. Varios iones de silicato pueden compartir oxígenos de los vértices y unirse entre sí, formando distintos tipos de estructuras más complejas que dan lugar a las diferentes clases de silicatos (Besoain, 1985).

Las arcillas pertenecen al grupo de los filosilicatos $(Si_2O_5)^{2-}$, en los que los iones silicato tetraédricos se unen formando hexágonos dispuestos en láminas o capas, generalmente con silicio, hierro o magnesio como ión central de los tetraedros como se muestra en la figura 2 (Moumita et al., 2015)

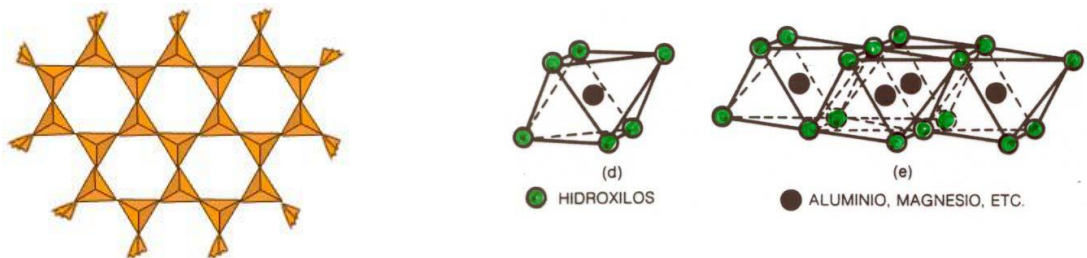


Figura 2. Estructura de los filosilicatos a) tetraédricos y b) octaédricos.

Estas capas de tetraedros se unen a otras más complejas de tipo gibbsita o brucita, formadas por octaedros de aluminio, oxígeno y grupos OH^- en las que algunos iones Al^{3+} o Mg^{2+} pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} . El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir

(llamados oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$ de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, queda un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros como se muestra en la figura 3 (Poppe, 2001).

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

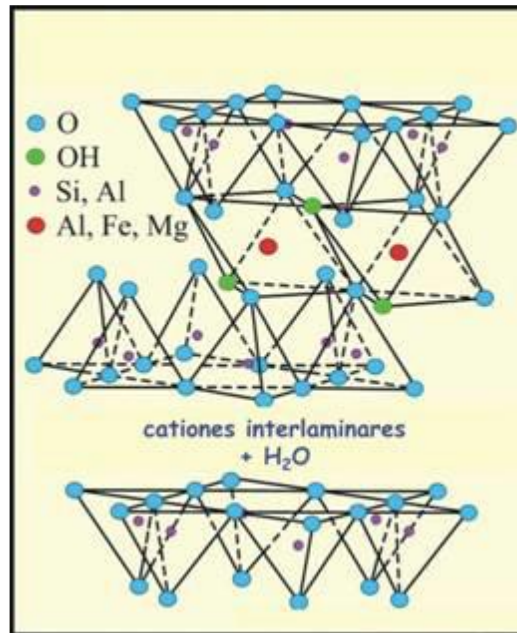


Figura 3. Estructura de una lámina por apilamiento de capas tetraédricas y octaédricas.

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, y micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga, por lo que se mantienen unidas mediante fuerzas electrostáticas. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar de cationes (como en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmeclitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la

unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen hábito escamoso y una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

La sepiolita y la paligorskita, a pesar de pertenecer al grupo de los filosilicatos, presentan diferencias estructurales. Están formadas por láminas discontinuas de tipo mica, que tienen hábito fibroso en lugar de laminar como se muestra en la figura 5, ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua (Brown, 1990).

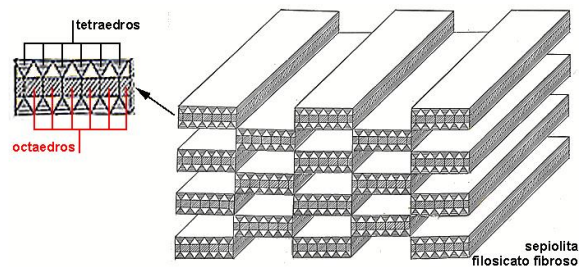


Figura 4. Estructura de lámina discontinua típica de minerales con hábito fibroso.

2.1.3 Grupos de minerales de la arcilla

En función de la estructura de las capas, las sustituciones iónicas y los elementos presentes en el espacio interlaminar, se distinguen varios grupos de minerales de la arcilla (Al-Ani, 2008):

- Grupo de la caolinita: Incluye caolinita, dickita, nacrita y haloisita. Son los minerales con mayor contenido en alúmina y se caracterizan por su elevada refractariedad, constituyendo la base de las pastas de cocción blanca.
- Grupo de las esmectitas (o montmorillonita): Abarca minerales de la arcilla de composición muy variada debido a la elevada capacidad de intercambio

catiónico, lo que provoca frecuentes sustituciones de iones en su estructura, y a la presencia de cationes en el espacio interlaminar. El amplio espacio existente entre las capas favorece la entrada de líquidos, especialmente de agua, facilitando la dilatación o hinchamiento de las arcillas. Esta característica, a pesar de mejorar su plasticidad, ocasiona problemas durante el secado, por riesgo de agrietamiento de las piezas, por lo que las esmectitas no son aconsejables como materia prima para cerámica (Murray, 2000).

- Grupo de la illita: agrupa minerales de estructura similar a las micas, pero con un mayor contenido en agua y con menos potasio, sustituido en parte por calcio y magnesio. Se caracterizan por sufrir vitrificación temprana durante el proceso de cocción. Son un constituyente común de las pastas empleadas en fabricación de ladrillos, tejas y baldosas.
- Grupo de la clorita: Está formado por filosilicatos de aluminio y magnesio hidratados con cierto porcentaje de hierro, lo que les confiere un color verdoso. Se usan como materia prima para fabricar piezas de cerámica estructural (ladrillos, tejas y bloques).
- Grupo de los minerales fibrosos (sepiolita y paligorskita): son arcillas con un contenido en dichos minerales superior al 50 %. Tienen hábito fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad que presenta su estructura (Kogel et al., 2015, Brown, 1990).

2.1.4 Arcillas industriales

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se destina a otras industrias como fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, entre otras (Cámara oficial minera de Galicia, 2007).

En general, las arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, están compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo, etc.).

Las denomina arcillas especiales; son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional. Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita (Bartolomé, 1997).

- Caolines y arcillas caoliníferas

Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo de caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. La arcilla caolinífera es también un caolín en sentido amplio. Igualmente, se trata de una arcilla compuesta, fundamentalmente, de minerales del grupo del caolín. Esta no se procesa, se usa tal cual, e inicialmente los porcentajes en minerales del grupo del caolín son más altos que en el caolín (>50 %).

El caolín, tal como se obtiene en una explotación mineral posee un contenido variable de caolinita y/o haloisita que, a veces no llega al 20 %, además suele tener cuarzo, feldespatos, micas, y, dependiendo de la roca madre otro tipo de minerales accesorios. Para concentrar el mineral es preciso someterlo procesos de beneficio (tamizado, separación magnética, clasificación, separación gravimétrica, etc.), que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80 %. El producto final, generalmente, recibe el nombre de caolín lavado (Bartolomé, 1997, Chandrasekhar y Ramaswamy, 2002, de Mesquita et al., 1996, García y Suárez, 2013, González y Ruiz, 2006, De Pablo, 1964, Olvera et al., 2013, Raghavan et al., 1997).

Como la caolinita tiene un tamaño de partícula muy pequeño, el lavado de las fracciones gruesas conduce a un material con un alto contenido en caolinita. Es evidente que cuanto mayor sea el contenido de las fracciones finas del caolín bruto, mayor será también el porcentaje de caolinita. Un caolín comercial de alta calidad apenas deberá tener partículas superiores a los 20 μm , lo que garantizaría una riqueza en caolinita superior al 80%.

El caolín puede presentarse en dos tipos de yacimientos:

- Primarios: originados por la degeneración in situ de feldspatos y otros silicoaluminatos, dando como resultado caolinita. Se subdividen en:
 - Residuales: están asociados a periodos geológicos con unas condiciones climáticas de calidez y alta pluviosidad, que permitieron la meteorización intensa del sustrato rocoso. Los depósitos son tabulares aunque irregulares, y presentan un tránsito regular de la zona caolinizada a la roca madre sin alterar. La potencia es variable, desde unos decímetros a decenas de metros.
 - Hidrotermales: su descomposición está originada por la circulación de aguas a temperaturas elevadas en macizos rocosos graníticos. Dan lugar a depósitos irregulares.
- Secundarios: Aparecen en zonas sedimentarias no ligadas de forma directa a la roca madre, y se forman por meteorización o alteración hidrotermal (Pruett y Pickering, 2006).

- Bentonitas

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas.

- Paligorskita-Sepiolita

Las sepiolitas y paligorskitas son arcillas con un contenido en dichos minerales superior al 50 %. Son minerales con hábito fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad que presenta su

estructura. La superficie específica teórica se calcula alrededor de los 900 m²/g, aunque la superficie accesible es muy inferior.

Su peculiar estructura les confiere una serie de propiedades, entre ellas las de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica y una enorme capacidad sorcitiva, por lo que son poderosos decolorantes y absorbentes. También tienen propiedades reológicas, son capaces de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones de sólido (De Pablo, 1964).

2.1.5 Caolín

Término comercial usado para describir a una arcilla blanca compuesta esencialmente de caolinita, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. El término se usa generalmente para referirse tanto a la arcilla cruda como al producto comercial refinado (J Bloodworth, Highley, Mitchell, & Bloodworth, 1993). El caolín es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente por procesos hidrotermales. El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita; su peso específico es de 2.6; su dureza es 2; de color blanco, puede tener diversos colores debido a las impurezas (Valim, 2000); brillo generalmente terroso mate; es higroscópico (absorbe agua); su plasticidad es de baja a moderada. Otras propiedades importantes son su blancura, su inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad y facilidad de dispersión. Es compacto, suave al tacto y difícilmente fusible. Tiene gran poder cubriente y absorbente y baja viscosidad en altos porcentajes de sólidos. Los caolines de alta calidad son caracterizados por bajos niveles de impurezas como hierro, titanio y minerales de tierras alcalinas. Su blandura es importante en muchas aplicaciones al reducir la abrasión de los equipos de procesos.

Los yacimientos de caolín en México son muy irregulares, se presentan en diversas calidades, tamaños muy heterogéneos y con impurezas como óxidos de fierro, cuarzo y sílice. Se canaliza principalmente a las industrias del cemento, la pintura, la cerámica,

el papel y el hule. La mayor parte de los yacimientos de caolín se encuentran en terrenos ejidales.

Con base a las cifras del Mineral Commodity Summaries, la producción mundial de caolín, en 2016, se estimó en 36.9 millones de toneladas. Siendo los principales productores: Estados Unidos (15%), India (13%), Alemania (12%), República Checa (9%) y China (9%).

La industria del caolín en México tiene amplias posibilidades de desarrollarse aún más y aprovechar la demanda existente. Entre las acciones que tendrían que emprenderse para hacer esto posible son: la realización de un inventario del mineral, lo cual permitiría identificar su vocación y consolidar la oferta hacia las industrias; por otro, la modernización de la cadena productiva garantizaría la elevación de la producción al nivel que requiere la demanda. Para el estado de Hidalgo, estas acciones cobran particular importancia al ubicarse recientemente como primer productor nacional de caolín, la producción nacional de caolín fue de 898,246 toneladas, de acuerdo con el Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018. Las principales entidades productoras de caolín son: Hidalgo (73.60%), Querétaro (12.13%) y Chihuahua (9.56%), los cuales tienen el 97.48% de la producción nacional tal como se muestra en la tabla 2:

Tabla 2. Volumen de la producción de colín por entidad federativa, 2014-2018 (toneladas).

Estados/Años	2014	2015	2016	2017	2018 p/
Total:	546,437.00	366,049.00	452,071.00	325,864.49	898,246.00
Baja California	3,980.00	-	-	-	-
Chihuahua	325,000.00	143,100.00	222,060.00	222,989.49	94,572.00
Durango	-	-	280.00	280.00	260.00
Guanajuato	6,390.00	3,856.00	5,563.00	10,000.00	9,531.00
Hidalgo	15,450.00	100.00	8,500.00	1,045.00	661,107.00
Jalisco	12,000.00	13,000.00	13,000.00	13,000.00	155.00
Michoacán	4,583.00	4,700.00	2,725.00	3,000.00	2,756.00
Nayarit	419.00	200.00	383.00	220.00	301.00
Nuevo León	1,200.00	1,300.00	3,840.00	1,280.00	1,500.00
Puebla	1,050.00	1,050.00	900.00	550.00	660.00
Querétaro	104,000.00	130,000.00	120,000.00	70,500.00	120,000.00
San Luis Potosí	7,000.00	-	7,300.00	-	-
Veracruz	5,365.00	4,100.00	2,877.00	3,000.00	2,761.00
Zacatecas	60,000.00	64,643.00	64,643.00	-	4,643.00

p/ Cifras preliminares.

Fuente: Inventario de Bancos de Materiales, Subsecretaría de Infraestructura, S.C.T., e Investigación Directa

De acuerdo con la Dirección General de Desarrollo Minero, con datos del Servicio Geológico Mexicano, los principales estados productores de caolín en México y la geología del caolín en México se muestran en la figura 5.

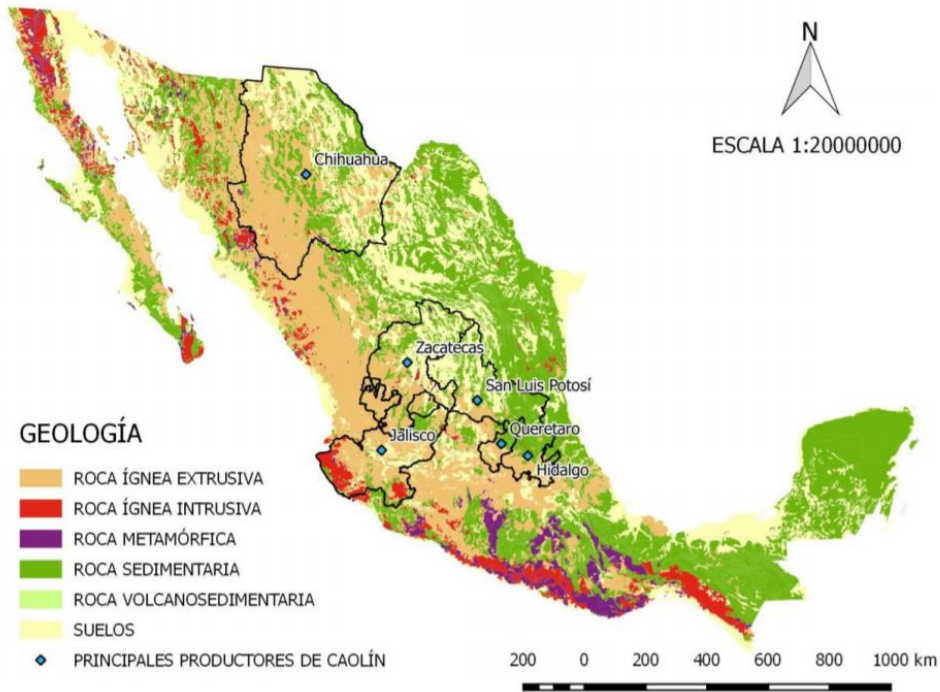


Figura 5. Geología del caolín en México. (SE, 2018)

Los principales usos del caolín son en los siguientes productos e industrias:

Papel. Como carga y recubrimiento del papel. En el acabado de papel de arte y tapiz y en papel corrugado. Reduce la porosidad y da suavidad y brillo a la superficie. Contribuye a la recepción de tinta en papel para escritura e impresión. Proporciona alta brillantez y opacidad con el mínimo recubrimiento resultando un peso extraligero.

Refractarios. A causa de su elevada temperatura de fusión es adecuado para la elaboración de refractarios. En la elaboración de perfiles, bloques y ladrillos refractarios, así como en ladrillos de alta alúmina. En la elaboración de cemento refractario y resistente a los ácidos. En cajas de arcilla refractaria para cocer alfarería fina.

Cerámica. En la fabricación de sanitarios, comedores, porcelana eléctrica y tejas de alto grado, vajillas, objetos de baño, refractarios y cajas de arcilla refractaria para cocer alfarería fina. Las arcillas cerámicas ofrecen buenas perspectivas para usarse en convertidores catalíticos.

Vidrio. En la formulación de placas de vidrio.

Pinturas. En la elaboración de pigmentos de extensión para pinturas y en la fabricación de tintas. Se usa como dilatador por su inercia química, suave fluidez, facilidad de dispersión y por no ser abrasivo. En pinturas de agua con liga de aceite, a base de silicato y al temple; en pinturas para moldes de fundición; en pigmentos para el color ultramarino. Da suavidad y brillo a la superficie, mejora la durabilidad de la misma y reduce la cantidad de pigmento necesario. También proporciona resistencia a la corrosión y al intemperismo y un acabado mate.

Plásticos. Es usado como relleno en hules y plásticos y auxiliar en procesos de filtración. En revestimientos plásticos para ductos y tejas plásticas. Se mezcla bien con oleoresinas en plásticos y mejora la rigidez y dureza del mismo. Proporciona suavidad, estabilidad dimensional, resistencia al ataque químico y mejora las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los plásticos.

Agroquímicos. Forma parte de los componentes de insecticidas y pesticidas. En virtud de su alta adherencia y baja segregación es el ideal recubrimiento de abonos y fertilizantes.

Farmacéutica. En la elaboración de medicamentos por ser químicamente inerte y libre de bacterias. (No se tiene en México este tipo de caolín).

Cosméticos. Es uno de los principales componentes de los cosméticos. Absorbe humedad, mejora las bases blancas para colores, se adhiere a la piel y tiene textura suave.

Material eléctrico. Es usado en la fabricación de cable eléctrico, en recubrimientos y aislantes eléctricos. Da resistencia térmica (Secretaría de Economía, 2018).

2.2 Reología

2.2.1 Esfuerzo y deformación

El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación, en reología, la deformación es producida por una fuerza tangencial o de cizalla, cuyo efecto se ilustra en la figura 6 (Chong, 2007):

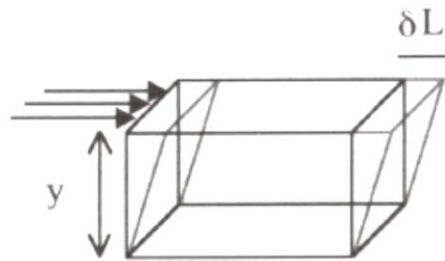


Figura 6. Deformación por cizalla de un cuerpo elástico.

La unidad de medida del esfuerzo es el Pascal, mientras que la deformación viene dada por la relación $\gamma = dL/y$, por lo que es adimensional. Es frecuente encontrar en artículos y libros el símbolo τ para expresar el esfuerzo de cizalla en vez de σ .

2.2.2. Viscosidad

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el límite de resistencia que el material puede soportar se puede romper la estructura de la muestra, que sufre una deformación irreversible, o lo que es igual, comienza a fluir (figura 7b) (Mooney, M., 1951).

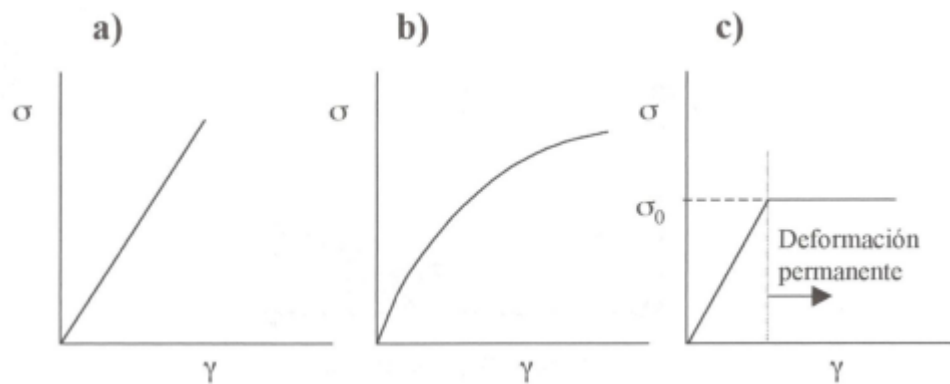
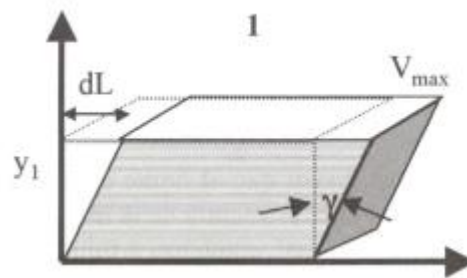


Figura 7. Curvas de esfuerzo/deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).

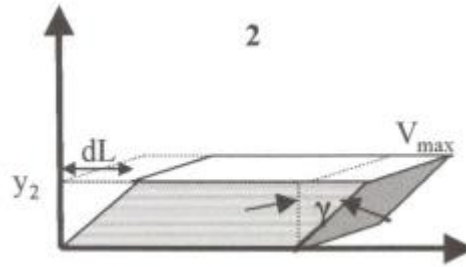
En este caso, la muestra se comportará como un líquido y seguirá la ley de Newton, que se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie A , cuyo espacio de separación está lleno del líquido cizallado, como se observa en la figura 8. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, éste se desplaza con una velocidad relativa V y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas de líquido disminuye al aumentar la distancia con el plano cizallado. El esfuerzo de cizalla aplicado es proporcional al gradiente de velocidad (V/y), que normalmente se representa con el símbolo $\dot{\gamma}$, en donde el punto indica que la velocidad de cizalla es la derivada con respecto al tiempo de la deformación provocada por la cizalla (Rao, 2014). Considerando esto, la ecuación constitutiva posee la forma

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Donde: el coeficiente de proporcionalidad η es el coeficiente de viscosidad o, simplemente, viscosidad. Esta ecuación define el comportamiento en condiciones de flujo estacionario, es decir, cuando el valor en cada punto no depende del tiempo, y sólo se aplica para describir el flujo laminar entre dos planos paralelos (Dabak, 1986).



Dirección de la fuerza



Dirección de la fuerza

Figura 8. Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de baja velocidad de cizalla (1) y alta velocidad de cizalla (2).

A la vista de la figura 8 se puede comprobar que:

$$\eta(\dot{\gamma}) \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dL/dt}{dy} = \frac{dv}{dy} \quad (2)$$

La unidad de viscosidad en el SI es (Pa·s). Sin embargo, hasta fechas muy recientes, ha sido frecuente expresar la viscosidad en Poise (P), cuya equivalencia con la anterior es (1 mPa·s = 1cP) La velocidad de cizalla se expresa en unidades de (s⁻¹).

2.2.3 Variables que afectan a la viscosidad

2.2.3.1. Efecto de la velocidad de cizalla

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos. De todas estas variables la más importante, desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla (Stickel, 2005).

Dado que la mayor parte de los materiales no son newtonianos, y η no es un coeficiente sino una función de la velocidad de cizalla, desde el punto de vista reológico es

preferible usar el término viscosidad. Así se puede definir la función $\eta(\dot{\gamma})$ como viscosidad de cizalla o viscosidad aparente (Omland, 2005).

Es importante evaluar la velocidad de cizalla a la que se somete un sistema durante una operación del proceso determinada. Para ello, basta con dividir la velocidad promedio del líquido que fluye por una dimensión característica definida por la geometría del sistema de medida. Así, en la tabla 3 se muestran algunos valores de velocidad de cizalla estimados para distintos procesos o etapas habituales en el procesamiento cerámico. Una suspensión cerámica, como ocurre en otras aplicaciones diferentes, está sometida a una serie de etapas de procesamiento desde el material de partida hasta el producto final, por lo que, a menudo, es importante combinar adecuadamente las propiedades reológicas del sistema en valores muy dispares de velocidad de cizalla (Genovese, 2012).

Tabla 3. Velocidades de cizalla típicas de diferentes procesos de conformado cerámico.

Proceso	Velocidad de cizalla típica (s ⁻¹)
Atomizado, impresión, cepillado	10 ³ -10 ⁴
Moldeo por inyección	10 ² -10 ⁴
Extrusión	10 ² -10 ³
Mezclado, agitación y bombeo	10 ¹ -10 ³
Colaje de cinta, inmersión	10 ¹ -10 ²
Moldeo por inyección a baja presión	10 ¹ -10 ²
Colaje (filtración)	< 10 ¹

2.2.3.2. Efecto de la temperatura

La viscosidad depende también de la temperatura. La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, la ley de Arrhenius,

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (3)$$

Donde: T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido. En general, cuanto mayor es la viscosidad, mayor tiende a ser su dependencia con la temperatura (Moreno, 2005).

2.3 Estructura de las escorias

Las mezclas de silicatos, silicoaluminatos y mezclas complejas de óxidos cuando se funden forman escorias que incrementan notablemente su viscosidad debido a su estructura. Cuando se trata de la viscosidad de una escoria, es importante considerar su estructura, debido a la dependencia esencial de la viscosidad con la estructura. La escoria puede ser tratada como una mezcla de óxidos, tales como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , FeO , y Fe_2O_3 , ignorando las pequeñas cantidades de sulfuros y fosfuros que pueden presentarse en su composición. La estructura de cada óxido puro está vinculada con la relación de radio del catión y del anión. De acuerdo con los efectos específicos de los óxidos en la estructura de la escoria, se clasifican en tres grupos, es decir formadores de red (por ejemplo, SiO_2), modificadores de red (por ejemplo, CaO , MgO , Na_2O , K_2O y FeO) y anfóteros (por ejemplo, Al_2O_3 y Fe_2O_3).

En 1930, Zachariasen investigó exhaustivamente la estructura de los silicatos (Zachariasen, 1932) y Warren y Bischoe, encontraron tres reglas para describir la disposición atómica en silicatos vítreos mediante experimentos de difracción de rayos X. En primer lugar, el ión silicio está rodeado tetraédricamente por cuatro iones de oxígeno. En segundo lugar, no hay más de un ión oxígeno entre dos iones de silicio adyacentes. Finalmente, cada ión de oxígeno está vinculado al ión de silicio o algunos otros cationes (Warren y Bischoe, 1938). Así, la estructura tetraédrica, la estructura en cadena y la estructura tridimensional se muestran en la figura 9. Estas estructuras covalentes dan varias características macroscópicas. Son muy duras en estado sólido y la viscosidad de la sílice pura fundida es muy alta en comparación con otras masas fundidas debido al hecho de que sus enlaces siguen siendo fuertes en estado líquido (Forsbacka, 2007).

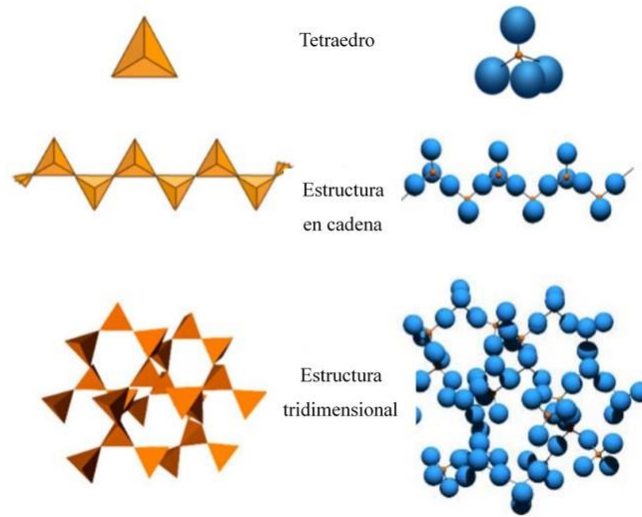


Figura 9. Esquema de la estructura de la sílice (Wang, 2009).

Sin embargo, el enlace covalente formado por el oxígeno y el silicio se puede romper mediante la adición de modificadores de red. En 1938, Warren postuló la modificación de la estructura de la red de sílice basado en el estudio del vidrio de silicato de sodio, que se presenta en la figura 10, donde se muestra que los iones de oxígeno no siempre están unidos a dos iones de silicio, y los iones de sodio se presentan en varios huecos en la estructura de la red irregular.

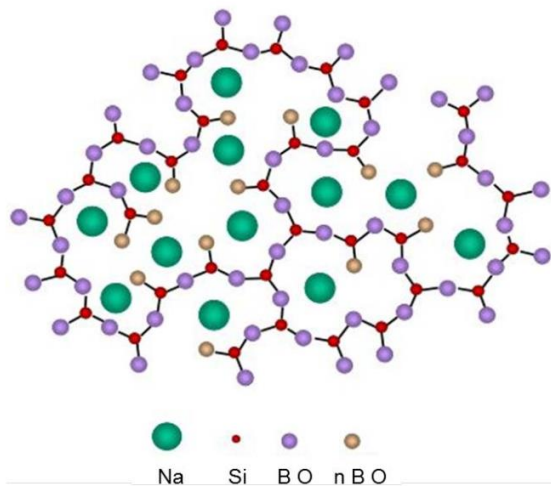


Figura 10. Modificación de la estructura de la red de silicio por efecto del sodio (Warren y Biscoe, 1938).

En 1985, Greaves investigó más a fondo el efecto de los modificadores de red en la estructura del vidrio. Entonces, propuso una estructura de red aleatoria modificada, como la que se muestra en la figura 11.

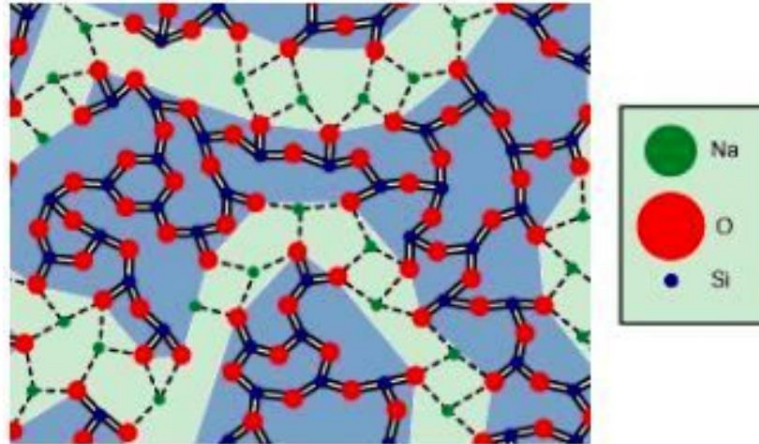


Figura 11. Representación de la red modificada de manera aleatoria (Greaves, 1985).

En 1955, Bockris et al., propusieron las unidades discretas de óxido de silicio en silicatos líquidos después del colapso de la estructura de la red tridimensional de sílice, como se muestra en la figura 12. Estas unidades discretas propuestas son capaces de describir cambios en el volumen molar, así como en la energía de activación para flujo viscoso (Bockris et al., 1955).

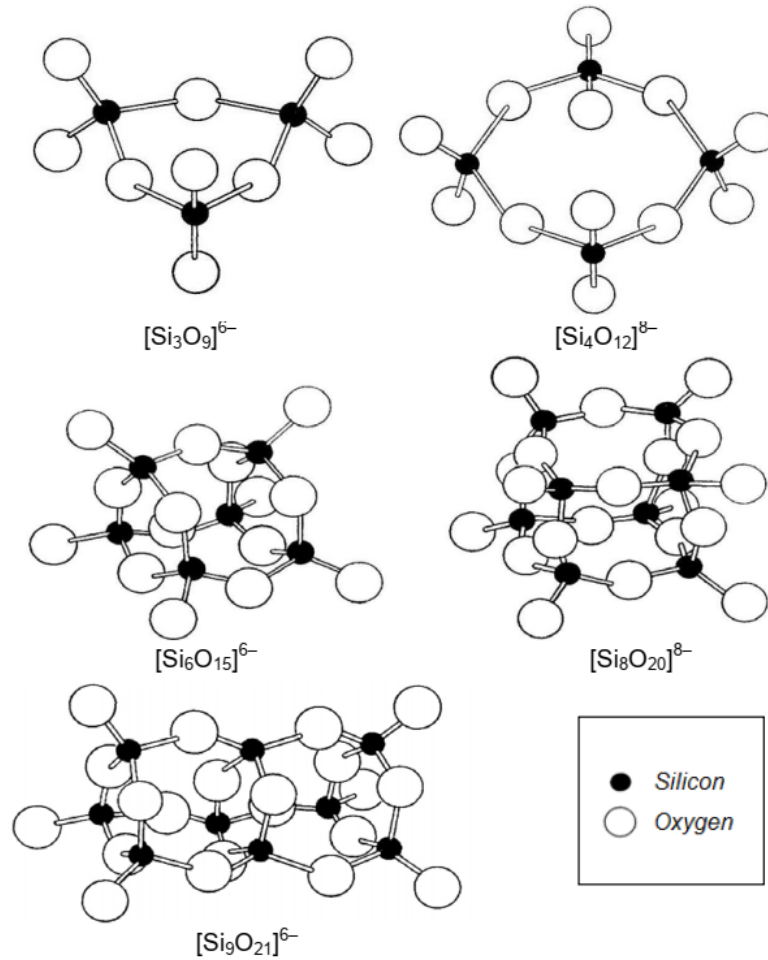


Figura 12. Disposición atómica propuesta de unidades discretas de óxido de silicio en silicatos líquidos (Bockris et al., 1955).

Basado en observaciones empíricas, Zachariasen también encontró que los formadores de redes usualmente presentan cuatro características (Zachariasen, 1932). No pueden unirse iones de oxígeno a más de dos cationes; el número de coordinación de los cationes es pequeño (3 o 4); el oxígeno poliedral comparte esquinas en lugar de aristas o caras; se deben compartir al menos tres esquinas en una estructura de red tridimensional. Los óxidos alcalinos y los óxidos alcalinotérreos se consideran como modificadores de red, considerando las características descritas anteriormente para los formadores de red. Cada ión alcalino da como resultado una ruptura de enlaces covalentes, mientras que cada ion alcalinotérreo conduce a dos rupturas de enlaces covalentes, como se ilustra en la figura 13.

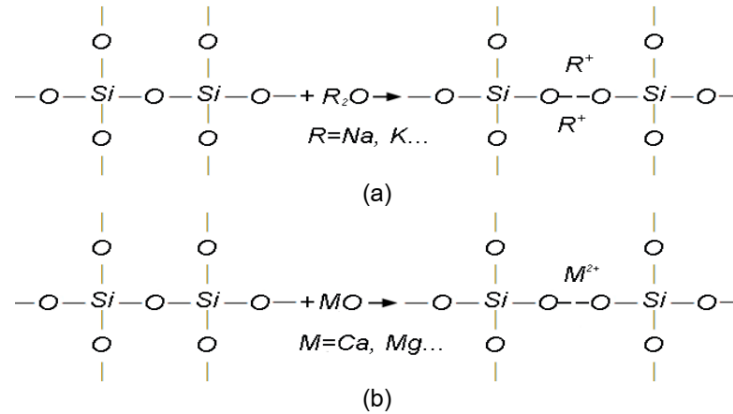


Figura 13. Pérdida de la estructura de la red de sílice por: (a) la adición de óxidos alcalinos y (b) óxidos alcalinotérreos.

De acuerdo con los principios que se muestran en la figura 13, la adición de modificadores de red, como óxidos alcalinos y óxidos alcalinotérreos, a la sílice pura, causarían una fuerte disminución en la viscosidad.

En términos de anfóteros como el Al_2O_3 , como su propio nombre lo indica, se comportan como formadores de redes o modificadores de redes; dependiendo de la composición de los silicatos fundidos.

Por ejemplo, la viscosidad disminuye al aumentar el contenido de Al_2O_3 en el sistema binario $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, donde el Al_2O_3 actúa como modificador de la red. Sin embargo, para el sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, puede comportarse como un formador de red como se muestra en la figura 14, donde el Al^{3+} compensa su carga con el Ca^{2+} y da como resultado un máximo en la viscosidad, también llamado efecto de compensación de carga.

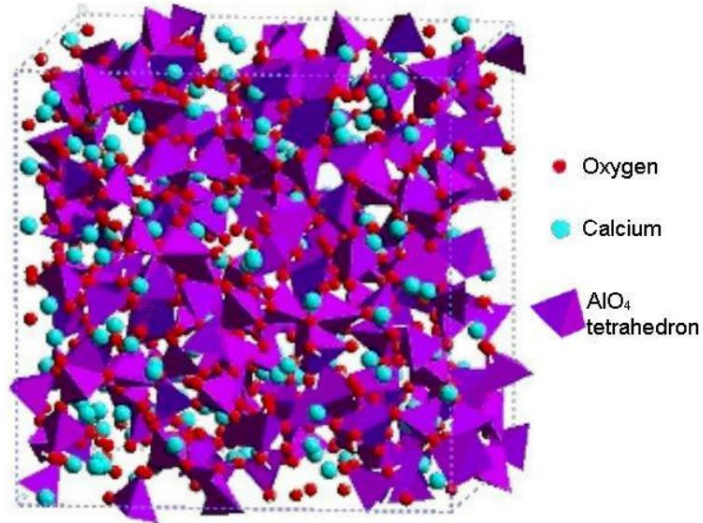
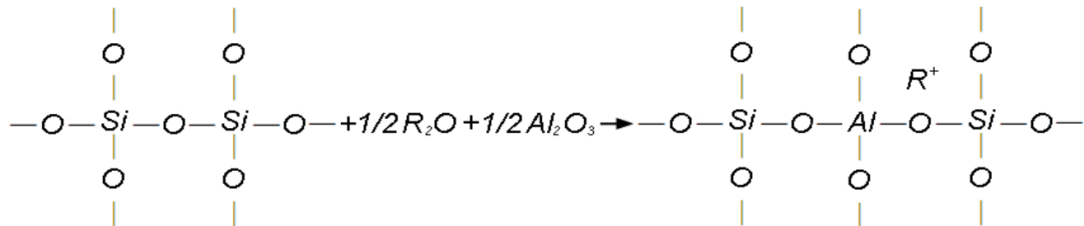
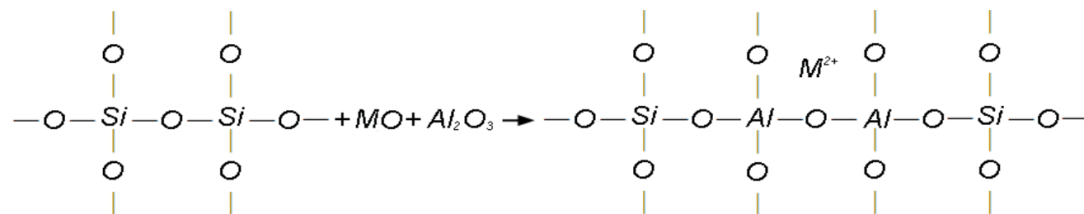


Figura 14. Representación del arreglo atómico del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ con fracción molar de 0.375 y 0.625 para el Al_2O_3 y el CaO , respectivamente (Thomas et al., 2006).

En sistemas ternarios como el sistema $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO} / \text{R}_2\text{O}$, el comportamiento de viscosidad inducido por el Al_2O_3 es complicado, ya que depende de las concentraciones relativas de cada componente (Park, 2004). Como se muestra en la figura 15, diferentes compensadores de carga conducen a diferentes cambios estructurales.



(a) óxidos alcalinos R_2O , como compensadores de carga para el Al_2O_3



(b) óxidos alcalinotérreos MO , como compensadores de carga para el Al_2O_3

Figura 15. Comportamiento del Al_2O_3 como formador de red en los sistemas $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO} / \text{R}_2\text{O}$.

2.4 Modelo FactSage

Basándose en el modelo termodinámico y la base de datos presentados por Kondratiev y Jak, un modelo de viscosidad (Grundy et al., 2008) (un módulo integrado en el paquete de software FactSage) se desarrolló vinculando la concentración de Q^n especies a la viscosidad. En este modelo, la estructura de las fundiciones de silicato se caracteriza por el concepto de Q^n especies, donde la concentración de Q^n especies se puede calcular mediante la concentración de oxígeno puente como se menciona en el modelo de viscosidad cuasiquímica. Como ejemplo, la probabilidad de aparición de especies Q^4 en silicatos fundidos es dado por

$$Y(Q^4) = p^4 \quad (4)$$

Donde: p es la probabilidad de formar oxígeno puente. En términos de polimerización de los silicatos fundidos, se puede describir por el grado de conectividad de las especies Q^n . Incrementando el contenido de sílice, los tetraedros de sílice se polimerizan para formar dímeros y trímeros, cadenas o anillos aún más largos. La probabilidad de tal cambio en la estructura está dada por

$$Y(Q^{4,n}) = p^n \quad (5)$$

Donde: el término $Y(Q^{4,n})$ representa el grado de conectividad de los tetraedros de sílice. Basado en la dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius, un modelo se desarrolló por la modificación de las constantes A y B en el modelo de Arrhenius, tomando sistemas binarios $SiO_2 \cdot MeO_x$ ($MeO_x = NaO_{0.5}, CaO, MgO, \dots$) como ejemplo.

$$A = A^{MeO_x} X(MeO_x) + A^*_{SiO_2} X(SiO_2) + A^{E_{SiO_2}} X(SiO_2) p^{40} + A_{Me-Si} X(MeO_x) X(SiO_2) + A^R_{Me-Si} X(SiO_2) (p^4 - p^{40}) \quad (6)$$

$$E = E_{MeO_x} X(MeO_x) + E^*_{SiO_2} X(SiO_2) + E^{E_{SiO_2}} X(SiO_2) p^{40} + E_{Me-Si} X(MeO_x) X(SiO_2) + E^R_{Me-Si} X(SiO_2) (p^4 - p^{40}) \quad (7)$$

Donde: $X(SiO_2) p^{40}$ representa la concentración de los grupos de pares Si-Si interconectados; $A^{E_{SiO_2}}$ y $E^{E_{SiO_2}}$ son parámetros que describen el gran incremento en la viscosidad cuando se acerca al SiO_2 puro; el término $X(SiO_2) (p^4 - p^{40})$ representa la

concentración de pequeños cúmulos de pares de Si-Si interconectados; el término cruzado $X(\text{MeO}_x) X(\text{SiO}_2)$, $A_{\text{Me-Si}}$, $E_{\text{Me-Si}}$, $A_{\text{Me-Si}}^R$ y $E_{\text{Me-Si}}^R$ son parámetros que describen el efecto no lineal en la viscosidad. La viscosidad, por lo tanto, es estimada con la ecuación:

$$\ln \eta = A_a + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

Donde: η es la viscosidad; A_a y E_a son constantes que dependen de la composición; T es la temperatura absoluta en K; R es la constante de los gases. El modelo es capaz de describir viscosidades para los sistemas $\text{NaO}_{0.5} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{AlO}_{1.5} \cdot \text{SiO}_2$ y sus subsistemas. Además de las especies Q^n , se asocian especies adicionales: NaAlO_2 , CaAl_2O_4 y MgAl_2O_4 se introducen para describir la viscosidad máxima inducida por el Al_2O_3 . Sin embargo, la viscosidad máxima inducida por el Al_2O_3 para sistemas binarios como el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ no se presenta. Además, una disminución pronunciada de la viscosidad alrededor de la fracción molar de 0.50 para el SiO_2 no está bien descrita para los sistemas binarios $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$. Para mejorar el rendimiento en la descripción de la viscosidad de sistemas binarios que contienen óxidos alcalinos, Kim et al., modificó el modelo de Grundy et al. (Grundy et al., 2008), en donde una contribución adicional de viscosidad en exceso resultó de la formación de grandes anillos de especies Q^{2-} y Q^{3-} para cada sistema de óxido alcalino $\cdot \text{SiO}_2$ (Kim 2012).

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materia prima

Para este estudio, se recolectaron alrededor de veinte muestras grandes (de 20 a 30 kg cada una) del depósito de dos minas en la zona de Agua Blanca mediante muestreo selectivo en las huellas de arcilla de caolín cavando un pozo o usando una barrena de mano. La materia prima se molió y se secó para reducir la humedad. Posteriormente, las muestras grandes se cuartearon para obtener una muestra representativa de alrededor de 1 kg para la evaluación de laboratorio. Las dos muestras de arcilla caolinítica obtenidas de la zona de Agua Blanca se caracterizaron mediante la determinación de la composición mineralógica y química, la distribución del tamaño de partícula, la morfología de las partículas y el análisis térmico (TGA/DSC). Estos depósitos de arcilla caolinítica se formaron por alteración hidrotermal relacionada con la actividad volcánica del Cinturón Volcánico Transmexicano (De Pablo-Galán, 1978).

3.2. Tratamiento térmico de las arcillas caoliníticas

Se calentó 1 g de las muestras de arcilla de caolín en el intervalo de 500 a 1100 °C. El tratamiento térmico se realizó en un horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de 10 ° C min⁻¹, hasta alcanzar la temperatura del tratamiento térmico y un tiempo de calcinación de 1 h, posteriormente se enfrió con aire hasta temperatura ambiente.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Espectrometría de plasma por acoplamiento inductivo (ICP)

La composición química se analizó mediante espectrofotometría de emisión de plasma (ICP-OES, modelo Optima 8300 de Perkin Elmer). Las muestras de caolín se digirieron en ácido fluorhídrico (HF) y luego se neutralizaron con ácido bórico (H₃BO₃) de acuerdo con el procedimiento publicado por P. J. Potts (2003).

3.3.2 Distribución del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula de las muestras de arcillas caoliníticas se determinó usando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser. En este estudio, se agregaron 2 mL de suspensión de arcilla caolínica (100 g / L) a 100 mL de agua desionizada y se incubaron en un agitador de baño de agua a 30 ° C y 150 rpm. Después de la incubación, las muestras fueron analizadas con un equipo Beckman Coulter, modelo LS13320, equipado con un detector de dispersión de luz para medir la distribución del tamaño de partícula de las partículas de arcilla caolinítica. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Se realizaron tres mediciones para cada muestra y se utilizaron los valores medios.

3.3.3 Fisorción de nitrógeno (área superficial BET)

El área superficial se obtuvo por fisorción de N₂ con un equipo Quantacrom, aplicando la ecuación de Elmer, Teller y Braunnet (BET). Previo al análisis, las muestras se desgasificaron a T=300 °C y P=0.0001 mmHg por 12 h.

3.3.4 Difracción de rayos X (DRX) de las arcillas caoliníticas como materia prima y con tratamiento térmico

La mineralogía de las arcillas caoliníticas como materias primas y con tratamiento térmico, se identificó mediante mediciones de difracción de rayos X de polvo utilizando un foco Bruker D8 de rayos X con radiación monocromática Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) trabajando en configuración $\theta / 2\theta$. Los datos fueron recolectados en un rango angular de 10 a 70 ° con un tamaño de paso de 0,02 ° y un tiempo de conteo de 2 ° min⁻¹. La cuantificación de la composición de las arcillas caoliníticas como materia prima y para las arcillas caoliníticas tratadas a 1100 ° C, se realizó por el Método Rietveld utilizando el software TOPAS 4.2 de Bruker y el procedimiento informado por R. Cheary y A. Coelho (1992) para la materia prima recibida.

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersada (EDS)

La morfología y el análisis químico semicuantitativo de las muestras de las arcillas caoliníticas se determinaron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Jeol 6300 equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS). Se depositó una película de Au-Pd sobre la superficie de las muestras de caolín en polvo para hacerlos conductores. Se obtuvieron imágenes a diferentes aumentos, con 15 kV y 10 A. Para la identificación del tipo de átomos y la realización del análisis semicuantitativo de las arcillas caoliníticas, las muestras se colocaron sobre cinta de carbón con recubrimiento de grafito.

3.3.6 Termogravimetría

Los análisis térmicos de las muestras de las arcillas caoliníticas se estudiaron mediante calorimetría simultánea diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) mediante el uso de un TGA-DSC de TA Instruments SDT Q600. Se usó una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con una velocidad de flujo de aire de 50 ml min^{-1} en crisoles de alúmina. Los datos fueron recolectados para un rango de temperatura de 25 a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Modelado termodinámico

Para realizar el modelado termodinámico se utilizó el software FactSage 7.3 (Bale et al., 2002) con el módulo Equilib; para determinar la concentración de las diferentes especies químicas una vez que alcanzan el estado de equilibrio químico. El usuario proporciona la cantidad inicial de las especies químicas contenidas en las muestras de arcillas caoliníticas, la temperatura y la presión del sistema, (generalmente 1 atm), luego el programa calcula las especies más estables con el método de minimización de energía libre de Gibbs. La simulación por computadora se realizó utilizando las bases de datos FactPS y FToxid. Cabe mencionar que la base de datos FactSage no contiene todos los compuestos ternarios del sistema $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, fue necesario agregar estos datos a FactSage a partir de los valores termodinámicos reportados por Kim et al

(2018). La composición química de las muestras de arcilla caolinítica contenida en la tabla 4, sin el valor de la pérdida por ignición (LOI), se consideró como composición química base y el contenido de K_2O se evaluó para 0.1, 1.3, 2 y 3% en peso, estos valores cubren las cantidades típicas de K_2O que se encuentran en los caolines comerciales (Castelein et al., 2001; Chandrasekhar y Ramaswamy, 2002; Fabbri et al., 2013). Los compuestos formados y su cantidad durante el tratamiento térmico de las arcillas caoliníticas se determinaron de 600 a 1600 ° C. El comportamiento reológico de la masa fundida se determinó a 1400, 1500 y 1600 ° C con el modelo de viscosidad del software FactSage 7.3, que relaciona la viscosidad con la estructura de la masa fundida utilizando el modelo cuasiquímico modificado (Bale et al., 2009). El sistema $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot K_2O \cdot TiO_2 \cdot Fe_2O_3$ considerado en el modelado termodinámico contiene como componentes principales al Al_2O_3 y SiO_2 , estos componentes principales de óxido junto con Fe_2O_3 han sido completamente optimizados y evaluados para sistemas binarios y ternarios en todas las composiciones. En el presente trabajo, la cantidad de $TiO_2 + K_2O$ es inferior al 0.2% y 2.0% para la arcilla de caolín A y B, respectivamente; entonces, se pueden obtener cálculos muy precisos ya que los componentes principales de las muestras son los óxidos que han sido evaluados y reportados ampliamente. (Schairer y Bowen, 1955)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Materias primas

La composición química y mineralógica, el área superficial específica y el tamaño de partícula promedio de las muestras de arcilla de caolín se muestran en la tabla 4:

Tabla 4. Características de la composición de las arcillas caoliníticas como materias primas (% en masa).

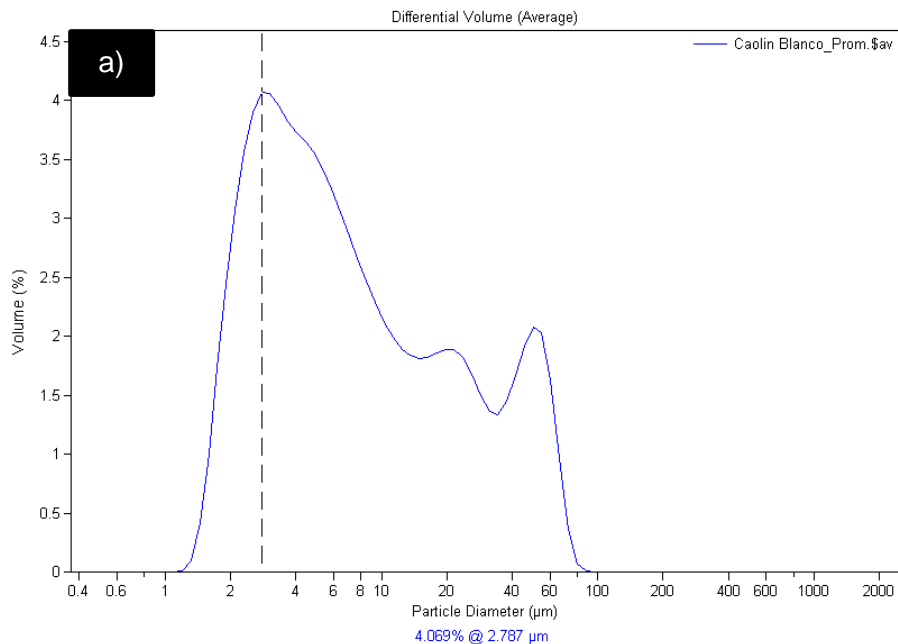
	Composición arcilla caolinítica A		Composición arcilla caolinítica B	
	Química	Mineralógica	Química	Mineralógica
SiO ₂	46.65	Caolinita = 21 (±2)	46.38	Caolinita = 46 (±3)
Al ₂ O ₃	44.27	Cuarzo = 7 (±1)	36.86	Cuarzo = 12 (±2)
Fe ₂ O ₃	0.14	Cristobalita = 26 (±3)	0.81	Cristobalita = 4 (±2)
K ₂ O	0.1	Tridimita = 39 (±2)	1.34	Tridimita = 24 (±3)
TiO ₂	0.09	Alunita = 7 (±1)	0.66	Alunita = 14 (±2)
LOI a 1000 °C	8.75		13.95	
Tamaño de partícula promedio (µm)	6.207		13.3	
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	22.019		13.162	

De la tabla 4 se observa que el contenido de SiO₂ es muy similar para ambas muestras. El contenido de Al₂O₃ es mayor para la arcilla caolinítica A y los contenidos de impurezas, a saber, Fe₂O₃, K₂O y TiO₂, son mucho más bajos para la arcilla caolinítica A. Se espera que el alto contenido de sílice en ambas arcillas caoliníticas reduzca la plasticidad y la LOI (pérdida por ignición por sus siglas en inglés), (Schroeder et al. al., 2004; Peters, 1988). Las cantidades de K₂O y TiO₂ dependen del contenido de ilita / mica y anatasa. La caracterización mineralógica reporta que las arcillas caoliníticas A y B contienen 21 y 46% en peso de caolinita respectivamente, mediante la cuantificación realizada por el método de Rietveld.

Los polimorfos de sílice también se detectaron donde la cantidad de tridimita es mayor que el cuarzo y la cristobalita en ambas muestras. La presencia de tridimita indica una alteración hidrotermal propia de la zona de Agua Blanca ubicada en la zona sedimentaria de la “Sierra Madre Oriental”. Las materias primas de caolín también

contienen alunita, donde la arcilla de caolín A muestra la menor cantidad. Con base en la composición mineralógica de las muestras de materias primas determinada por el método de Rietveld y la composición química teórica de la caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: $\text{SiO}_2=46.53\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=39.49\%$ y $\text{H}_2\text{O}=13.98\%$, la arcilla caolínica A, con menor contenido de caolinita ($21\% \pm 2$) podría considerarse una arcilla caolinítica rica en sílice (aproximadamente el 70% como cuarzo, tridimita y cristobalita) mientras que la arcilla caolínica B corresponde a una arcilla caolinítica ($46\% \pm 3$). En general, la composición química y mineralógica de ambas muestras de arcillas de caolín se encuentran en el intervalo esperado para la zona de Agua Blanca (M. García et al., 2015).

La distribución de tamaño de partícula para ambas arcillas caoliníticas se muestra en la figura 16, el cálculo se realizó desde un tamaño de partícula de $0.375\ \mu\text{m}$ a $2000\ \mu\text{m}$. Ambas arcillas caoliníticas muestran una distribución irregular bimodal, donde el promedio de tamaño de partícula es de $6.207\ \mu\text{m}$ y el tamaño de partícula más abundante es de $2.787\ \mu\text{m}$ para la arcilla caolinítica A y el tamaño de partícula promedio de $13.30\ \mu\text{m}$ y el tamaño de partícula más abundante es de $41.68\ \mu\text{m}$ para la arcilla caolinítica B.



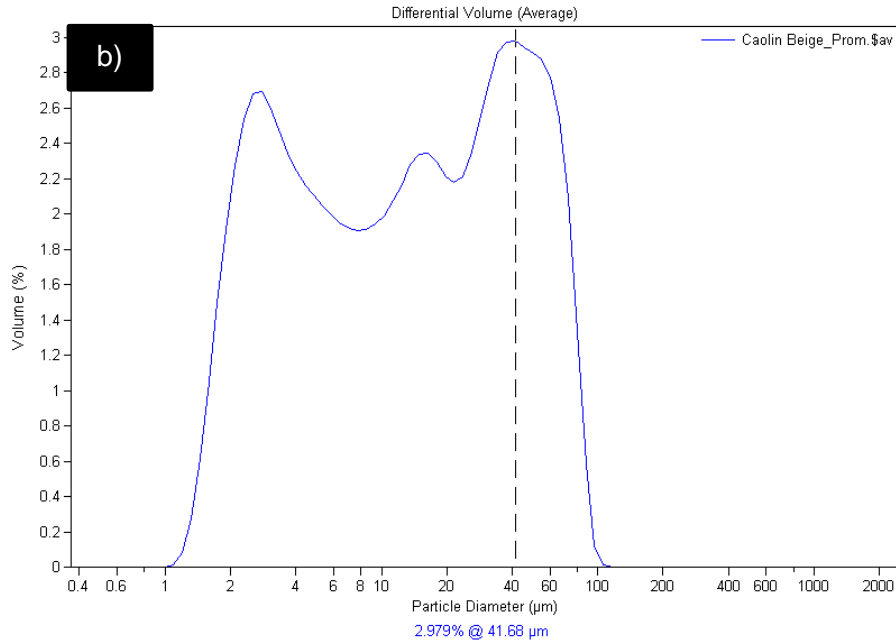


Figura 16. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula de las muestras de a) arcilla caolinítica A y b) arcilla caolinítica B; como materias primas a temperatura ambiente.

Las muestras de caolín se caracterizaron por difracción de rayos X. Los resultados de la caracterización se muestran en la figura 17. Se observa en la figura 17a que el componente principal de la muestra de arcilla caolinítica A es la caolinita (tarjeta JCPDS 96-900-9231), cristobalita (tarjeta JCPDS 96-900-9688), tridimita (tarjeta JCPDS 96-901-3394) y cuarzo (tarjeta JCPDS 96-900-9667); también se detectaron pequeñas cantidades de alunita (tarjeta JCPDS 96-901-6103) y anatasa (tarjeta JCPDS 96-900-8217). La figura 17b muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de arcilla caolinítica B. El difractograma está formado principalmente por caolinita, los polimorfos de SiO₂ y la intensidad de los picos difractados de alunita y anatasa aumentan. El TiO₂ como anatasa es un mineral común en los depósitos de caolín y se ha reportado que el compuesto de alunita KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ puede alcanzar hasta un 10% en peso en la zona de Agua Blanca (M. García et al., 2015). No se detectó presencia de ilita en las muestras evaluadas.

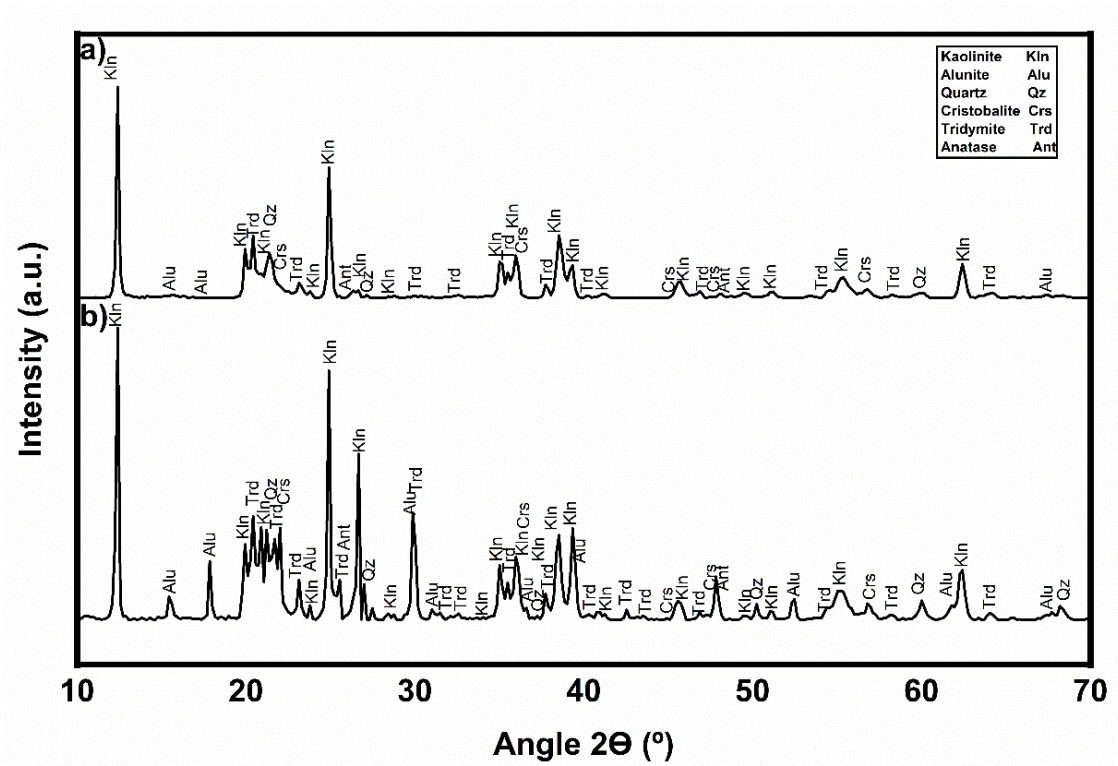


Figura 17. Patrones de DRX de las muestras de a) arcilla caolinítica A y b) arcilla caolinítica B; como materias primas a temperatura ambiente.

La morfología y el análisis químico semicuantitativo por la técnica de MEB-EDS de las muestras de arcilla de caolín se muestran en las figuras 18 y 19. La imagen MEB con electrones retrodispersados muestra que las partículas de la arcilla caolinítica A revelan hojuelas hexagonales laminares regulares o alargadas de caolinita que a menudo se presentan apiladas (figura 18a). La figura 18b muestra una matriz de partículas similares a las de la figura 18a constituida por partículas de caolinita hexagonal de diferentes tamaños que están dispuestas en patrones cara a cara. El espesor de las hojuelas está en el intervalo de 10 a 20 nm para la arcilla de caolín A y de 20 a 50 nm para la arcilla de caolín B.

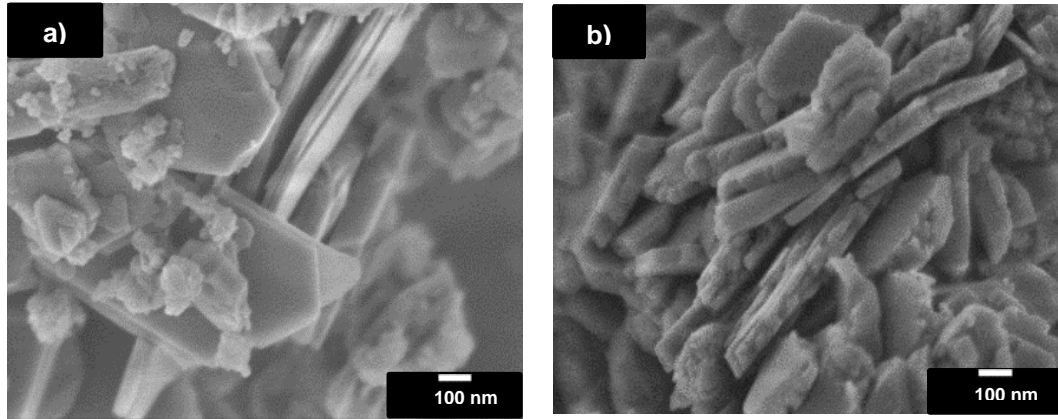


Figura 18. Imagen SEM de la materia prima de caolín para (a) arcilla caolinítica A y, (b) arcilla caolinítica B.

El microanálisis de EDS de la arcilla caolinítica A (figura 19a), muestra que el Al, Si y O son los elementos principales distribuidos homogéneamente en las partículas. Según los resultados de DRX, estas partículas corresponden principalmente a polimorfos de caolinita y sílice. También se observan potasio, azufre y titanio y evidencian la presencia de alunita y rutilo. La Figura 18b muestra los resultados del microanálisis en la muestra de arcilla caolinítica B, se observa la presencia de altas cantidades de Al, Si y O incluidos en las composiciones de los polimorfos de caolinita y sílice. Las impurezas de K, Ti y S también se detectan en la muestra de arcilla caolinítica B, pero en cantidades mayores que en la arcilla caolinítica A. Estos elementos corresponden a los minerales de alunita y rutilo, como se observó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo. Se observaron pequeñas cantidades de hierro en la muestra de arcilla caolinítica B y podría estar formando hematita.

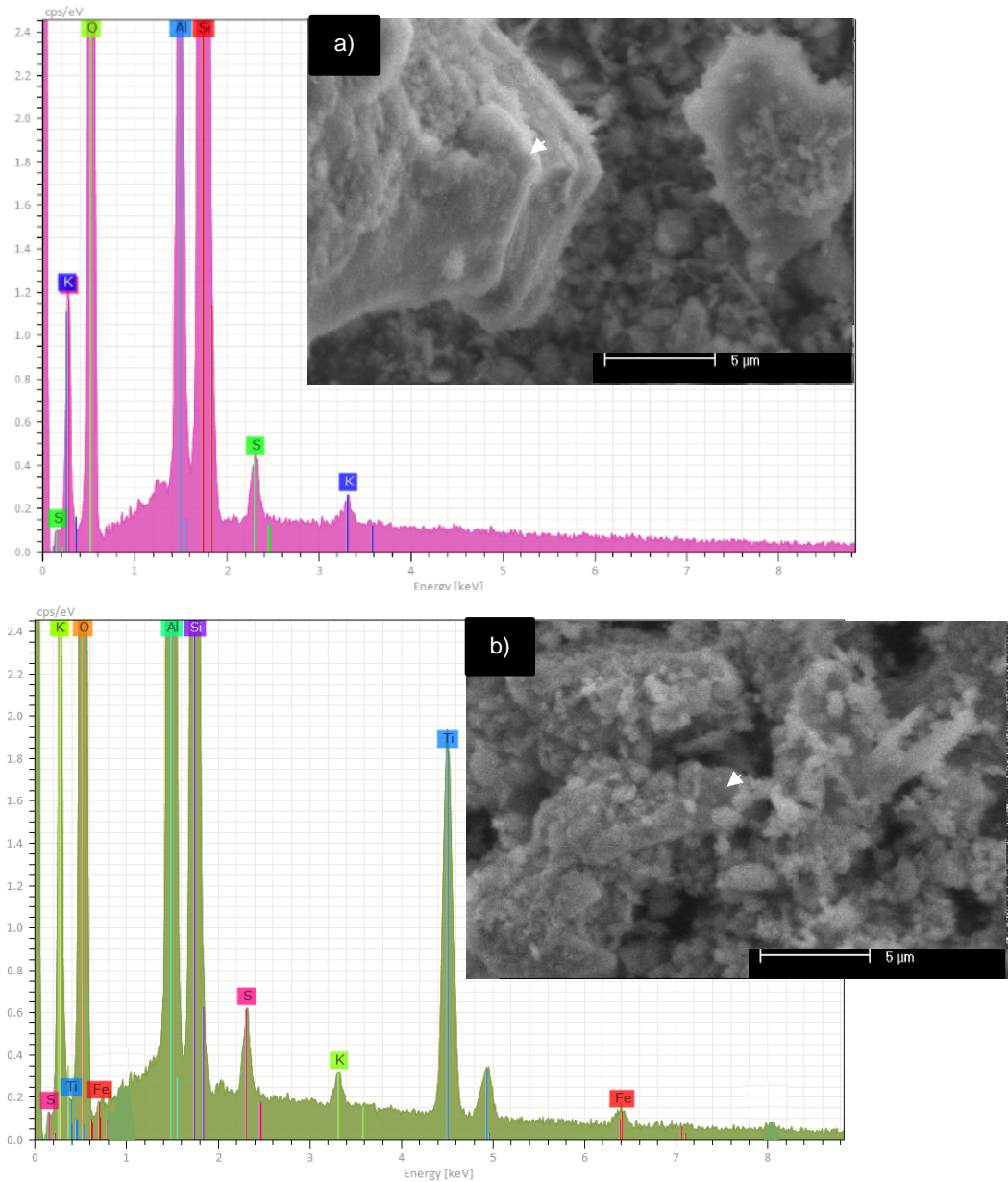


Figura 19. Imágenes SEM-EDS de las materias primas analizadas para (a) arcilla caolinítica A y, (b) arcilla caolinítica B.

4.2 Tratamiento térmico

El comportamiento térmico de las dos muestras de caolín se muestra en la figura 20. Las curvas del análisis termogravimétrico muestran una reducción de peso de alrededor del 9% en peso y 14% en peso, para la arcilla de caolín A y B, respectivamente. La

pérdida de masa global para ambas arcillas de caolín está de acuerdo con los resultados reportados en la tabla 4, con respecto al análisis químico y a la pérdida por ignición.

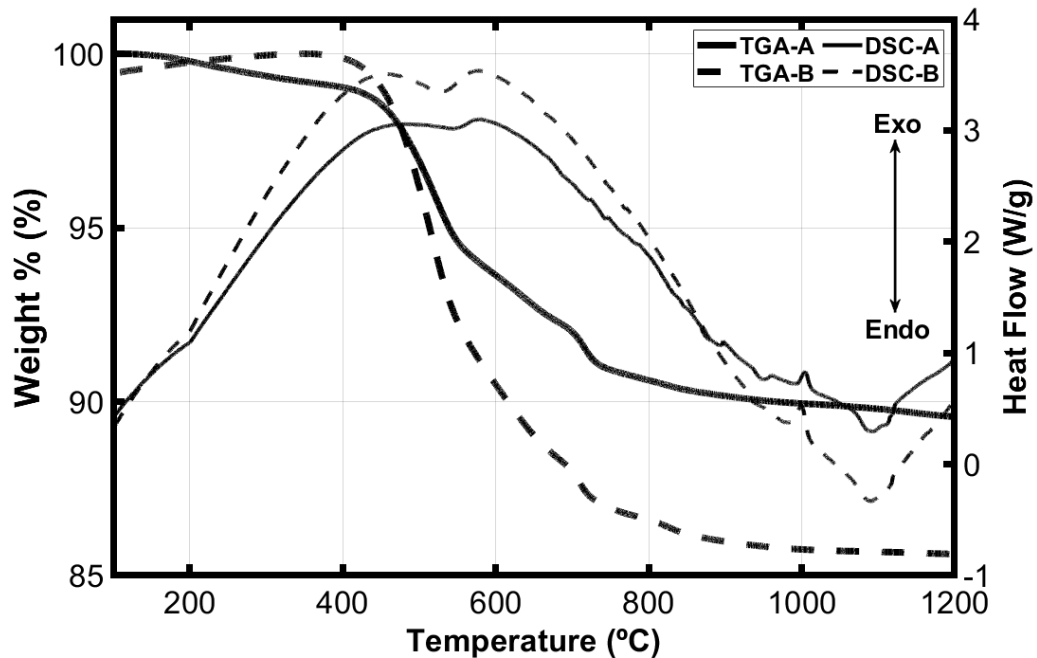
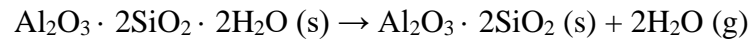


Figura 20. Curvas TGA-DSC de las dos muestras de arcilla caolínica.

Se produce una ligera reducción de peso debido a la pérdida de agua y la quema de materiales orgánicos a bajas temperaturas (Mohsen y El-Maghraby, 2010). En el intervalo de 500 a 600 ° C, se produce la deshidroxilación de minerales de caolín a su fase amorfa y se asocia con una pérdida de peso del 13,76% a caolinita pura (Tironi et al., 2012). La descomposición del caolín ocurre en el intervalo de 700 a 800 ° C, donde la descomposición de alunita ($KAl(SO_4)_2$) en K_2SO_4 , Al_2O_3 y SO_3 ocurre alrededor de 710 ° C (Kakali et al., 2001; Kübük y Gülaboğlu, 2002). La velocidad de deshidroxilación de la caolinita puede variar según las características mineralógicas, químicas y físicas de la arcilla de caolín tratada.

Los resultados de las curvas DSC muestran un pico endotérmico ancho alrededor de 500 - 580 ° C para ambas muestras de arcilla de caolín, correspondiente a la deshidroxilación de la caolinita, el centro de los picos endotérmicos aparece alrededor de 550 y 560 ° C para las arcillas de caolín A y B, respectivamente.

Durante la calcinación, la deshidroxilación de la caolinita produce una fase amorfa (metacaolinita) según la siguiente reacción (Salvador, 1995):



Un segundo evento se observa a 1000 ° C donde el pico exotérmico se asigna a la transformación de metacaolinita (amorfa) en espinela y sílice amorfa. A 1100 ° C, la mulita se transforma en gran parte y en cristobalita altamente cristalina debido a la nucleación de la fase espinela.

Las muestras de arcilla de caolín se calcinaron en el intervalo de 500 a 1100 ° C y luego se caracterizaron por difracción de rayos X de polvo para determinar las transformaciones de las muestras a medida que se aplica el tratamiento térmico. Los difractogramas de las muestras de arcilla de caolín recibidas y tratadas térmicamente a 500, 950 y 1100 ° C se muestran en la figura 21. Como se observa, las muestras de arcilla de caolín contienen caolinita, alunita, polimorfos de sílice y una pequeña cantidad de anatasa. Los minerales básicos que se identifican a temperatura ambiente permanecen a 500 ° C; sin embargo, se observó una menor intensidad de los picos de caolinita en ambas muestras de arcilla de caolín. A medida que la temperatura aumenta a 950 ° C, los picos de caolinita y alunita desaparecen y solo se observan los polimorfos de SiO₂ junto con pequeñas cantidades de rutilo. Las muestras tratadas térmicamente a 1100 ° C muestran la formación de mulita y la presencia de sílice como cristobalita, tridimita y cuarzo para ambas arcillas de caolín. También se presentan pequeñas cantidades de rutilo a altas temperaturas para ambas muestras de arcilla de caolín.

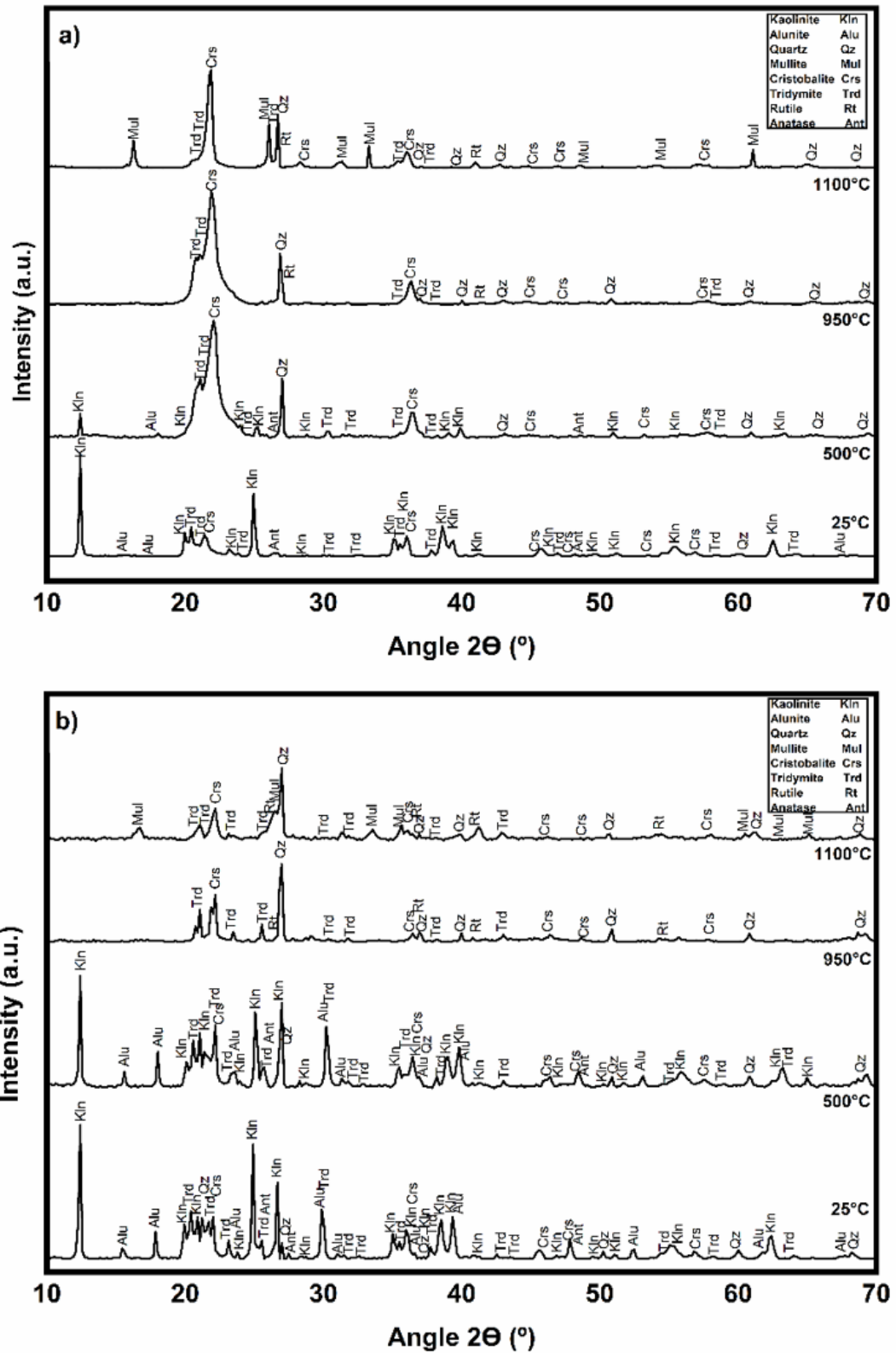


Figura 21. Patrones de DRX de las muestras de a) Arcilla de caolín A y b) Arcilla de caolín B tal como se recibieron, y tratadas térmicamente a 500 ° C, 950 ° C y 1100 ° C.

La tabla 5 muestra la cuantificación realizada por el método de Rietveld para las muestras de arcillas caoliníticas tratadas térmicamente a 1100 ° C. Los resultados de la tabla 5 muestran que la cantidad de mulita y tridimita es mayor para la arcilla de caolín A que para la arcilla de caolín B, mientras que la cantidad de cuarzo es menor en la arcilla de caolín A que en la muestra de arcilla de caolín B. La cristobalita es casi constante para ambas muestras de arcilla de caolín.

Tabla 5. Composición mineralógica (% de masa global) de las muestras de arcilla caolinítica tratadas térmicamente a 1100 ° C.

Mineral	Arcilla caolinítica A	Arcilla caolinítica B
Cuarzo	17 (± 2)	35 (± 3)
Cristobalita	24 (± 3)	23 (± 2)
Tridimita	18 (± 2)	9 (± 2)
Mulita	41 (± 3)	33 (± 2)

4.3 Modelado termodinámico

La composición mineralógica calculada en % en peso obtenida por FactSage 7.3 (Bale et al., 2002), considerando la composición química de las muestras de arcilla de caolín a diferentes temperaturas y contenidos de K₂O, se muestran los compuestos calculados en % en peso en la Tabla 6 y 7 y los diagramas de estabilidad de fase en las figuras 22 y 23 para las arcillas de caolín A y B, respectivamente.

Tabla 6. Compuestos químicos formados en % en peso a diferentes temperaturas y contenido de K₂O para la muestra de caolín A.

T (°C)	K ₂ O (wt %)							
	0.1	0.5	0.9	1.3	1.7	2.1	2.5	2.9
600	73.968 A	73.28 A	72.592 A	71.904 A	71.216 A	70.528 A	69.839 A	69.151 A
	18.498 Q	17.733 Q	16.968 Q	16.202 Q	15.437 Q	14.671 Q	13.906 Q	13.14 Q
	0.4633 K	2.3169 K	4.1705 K	6.0241 K	7.8776 K	9.7312 K	11.585 K	13.438 K
	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H
	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R

800	64.826 M	64.223 M	63.62 M	63.017 M	62.414 M	61.811 M	61.208 M	60.605 M
	27.641 Q	26.79 Q	25.94 Q	25.089 Q	24.239 Q	23.388 Q	22.538 Q	21.687 Q
	0.4633 K	2.3169 K	4.1705 K	6.0241 K	7.8776 K	9.7312 K	11.585 K	13.438 K
	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H	0.14 H
	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R	0.09 R
1000, 1200, 1400	64.826 M	64.223 M	63.62 M	63.017 M	62.414 M	61.811 M	61.208 M	60.605 M
	27.641 T	26.79 T	25.94 T	25.089 T	24.239 T	23.388 T	22.538 T	21.687 T
	0.4633 K	2.3169 K	4.1705 K	6.0241 K	7.8776 K	9.7312 K	11.585 K	13.438 K
	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F
	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R
1600	64.826 M	64.223 M	63.62 M	63.017 M	62.414 M	61.811 M	61.208 M	60.605 M
	27.641 C	26.79 C	25.94 C	25.089 C	24.239 C	23.388 C	22.538 C	21.687 C
	0.4633 K	2.3169 K	4.1705 K	6.0241 K	7.8776 K	9.7312 K	11.585 K	13.438 K
	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F	0.210 F
	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R	0.01998 R

Donde: A-andalusita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); K-feldespató potásico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); M-mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); H-hematita (Fe_2O_3); R-rutilo (TiO_2); F-pseudobrukita férrica ($\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ti}$); Q-cuarzo (SiO_2); T-tridimita (SiO_2); C-cristobalita (SiO_2)

Tabla 7. Compuestos químicos formados en % en peso a diferentes temperaturas y contenidos de K_2O para la muestra de caolín B

T (°C)	K_2O (wt %)							
	0.1	0.5	0.9	1.3	1.7	2.1	2.5	2.9
600	73.539 A	72.851 A	72.163 A	71.475 A	70.787 A	70.098 A	69.41 A	68.722 A
	9.3376 Q	8.5721 Q	7.8067 Q	7.0413 Q	7.8776 Q	5.51 Q	4.7450 Q	3.9795 Q
	0.46339 K	2.3169 K	4.1705 K	6.0241 K	6.2758 K	9.7312 K	11.585 K	13.438 K
	0.81 H	0.81 H	0.81 H	0.81 H	0.81 H	0.81 H	0.81 H	0.81 H
	0.66 R	0.66 R	0.66 R	0.66 R	0.66 R	0.66 R	0.66 R	0.66 R

800	64.45 M 18.427 Q 0.46339 K 0.81 H 0.66 R	63.847 M 17.576 Q 2.3169 K 0.81 H 0.66 R	63.244 M 6.726 Q 4.1705 K 0.81 H 0.66 R	62.641 M 15.875 Q 6.0241 K 0.81 H 0.66 R	62.038 M 15.025 Q 7.8776 K 0.81 H 0.66 R	61.435 M 14.174 Q 9.7312 K 0.81 H 0.66 R	60.832 M 13.324 Q 11.585 K 0.81 H 0.66 R	60.228 M 12.473 Q 13.438 K 0.81 H 0.66 R
1000, 1200, 1400	64.45 M 18.427 T 0.46339 K 1.2151 F 0.25489 R	63.847 M 17.576 T 2.3169 K 1.2151 F 0.25489 R	63.244 M 16.726 T 4.1705 K 1.2151 F 0.25489 R	62.641 M 15.875 T 6.0241 K 1.2151 F 0.25489 R	62.038 M 15.025 T 7.8776 K 1.2151 F 0.25489 R	61.435 M 14.174 T 9.7312 K 1.2151 F 0.25489 R	60.832 M 13.324 T 11.585 K 1.2151 F 0.25489 R	60.228 M 12.473 T 13.438 K 1.2151 F 0.25489 R
1600	64.45 M 18.427 C 0.46339 K 1.2151 F 0.25489 R	63.847 M 17.576 C 2.3169 K 1.2151 F 0.25489 R	63.244 M 16.726 C 4.1705 K 1.2151 F 0.25489 R	62.641 M 15.875 C 6.0241 K 1.2151 F 0.25489 R	62.038 M 15.025 C 7.8776 K 1.2151 F 0.25489 R	61.435 M 14.174 C 9.7312 K 1.2151 F 0.25489 R	60.832 M 13.324 C 11.585 K 1.2151 F 0.25489 R	60.228 M 12.473 C 13.438 K 1.2151 F 0.25489 R

Donde: A-andalusita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); K-feldespató potásico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); M-mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); H-hematita (Fe_2O_3); R-rutilo (TiO_2); F-pseudobrukita férrica ($\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ti}$); Q-cuarzo (SiO_2); T-tridimita (SiO_2); C-cristobalita (SiO_2)

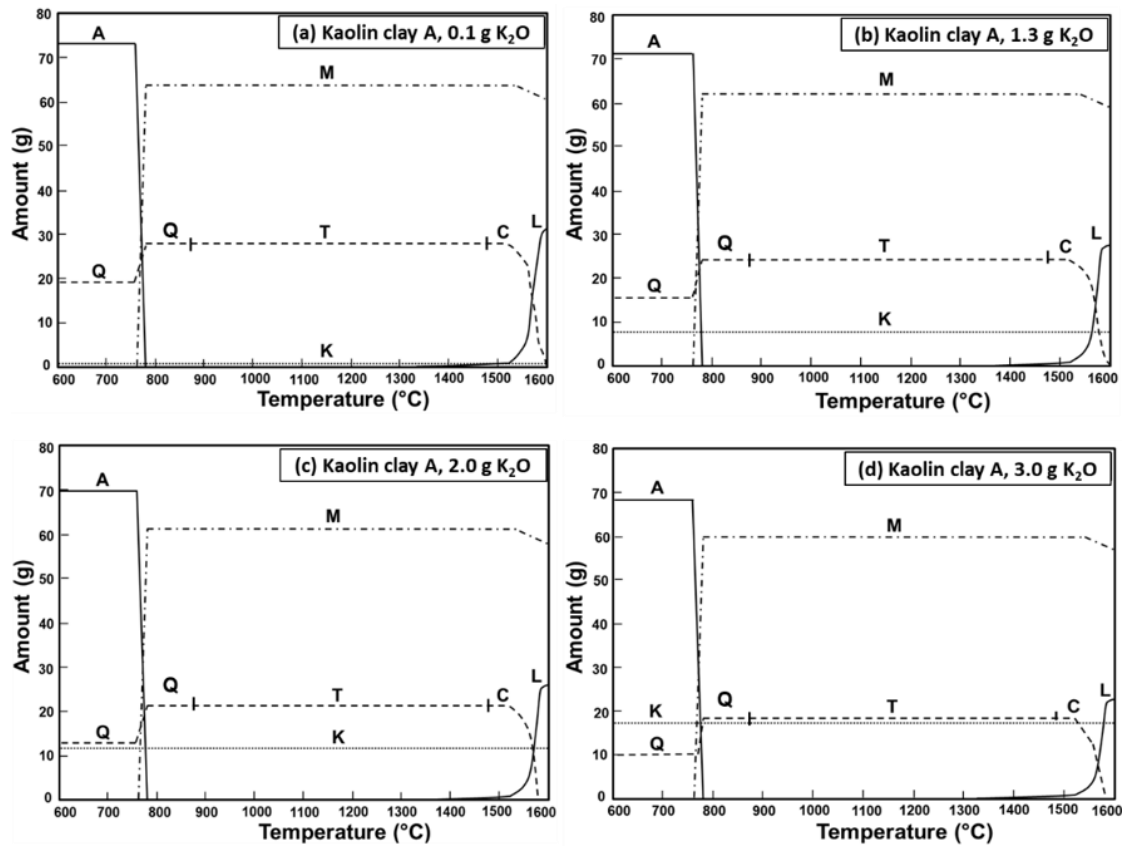


Figura 22. Composición mineralógica (% en peso) formada en términos de temperatura y contenido de K₂O para la muestra de arcilla caolinítica A. A-andalusita (Al₂O₃ · SiO₂); K-feldespatopotásico (K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂); M-mulita (3Al₂O₃ · 2SiO₂); Q-cuarzo (SiO₂); T-tridimita (SiO₂); C-cristobalita (SiO₂); L-líquido.

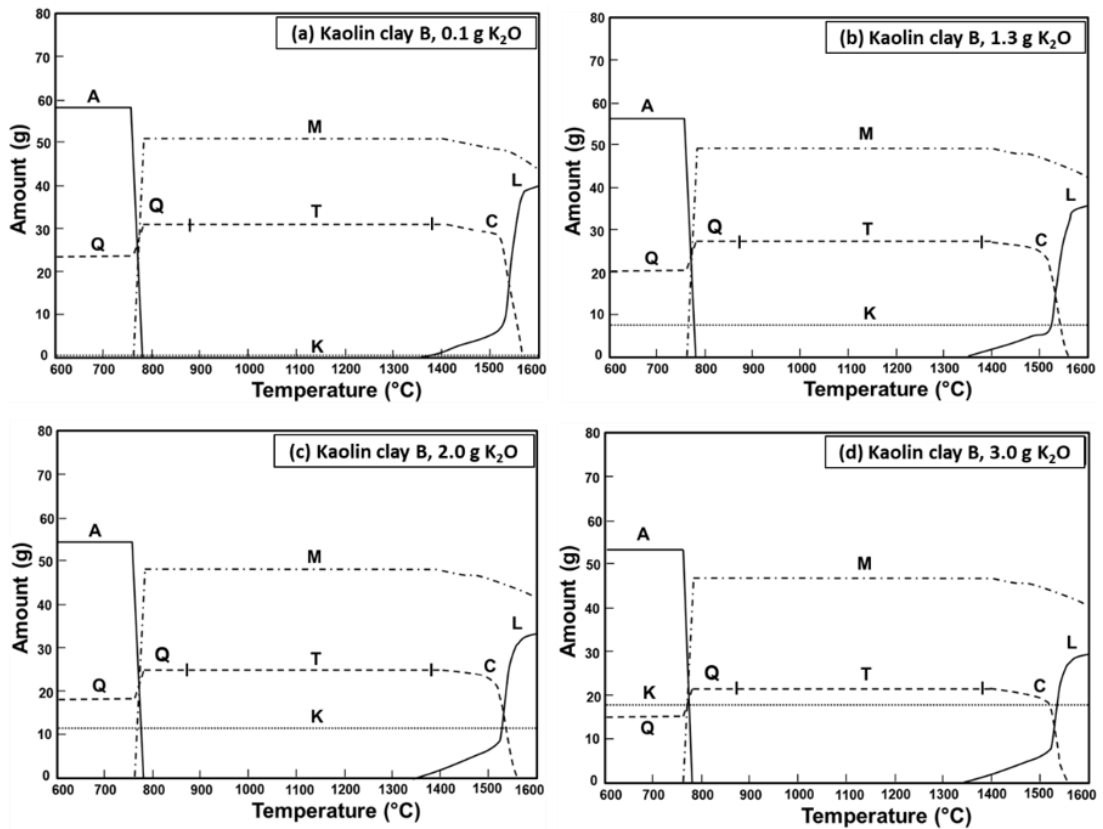


Figura 23. Composición mineralógica (% en peso) formada en términos de temperatura y contenido de K_2O para la muestra de arcilla de caolín B. A-andalusita ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$); K-feldespato potásico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$); M-mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); Q-cuarzo (SiO_2); T-tridimita (SiO_2); C-cristobalita (SiO_2); L-líquido.

Los principales compuestos obtenidos a $600^\circ C$ son andalucita ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), feldespato potásico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) y cuarzo (SiO_2) tanto para las muestras de arcilla caolínica como para las muestras con adiciones completas de K_2O . También se obtuvieron pequeñas cantidades de hematita (Fe_2O_3) y rutilo (TiO_2) pero no se muestran en las figuras 22 y 23. La andalucita y el cuarzo son los compuestos principales pero su cantidad disminuye cuando se aumenta el contenido de K_2O . Como era de esperar, cuando aumenta el contenido de K_2O , aumenta la fase de feldespato potásico. Cuando la temperatura aumenta a aproximadamente $780^\circ C$, no se presenta andalucita y se forma mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

La región de estabilidad de la fase andalucita concuerda con la determinación experimental realizada por M. Holdaway (1971) donde la andalucita es estable en el intervalo de 200 a 770 ° C a 1 atm, y los resultados reportados por R. A. Robie et al. (1979) y S. Saxena et al. (1993). El cuarzo se transforma en tridimita a 867 ° C. Se observa que por encima de 780 ° C la mulita es el principal compuesto seguido del cuarzo y el feldespato potásico. La cantidad de mulita formada en la arcilla de caolín A es mayor que la de la arcilla de caolín B porque la primera contiene una mayor cantidad inicial de Al_2O_3 .

A medida que aumenta el contenido de K_2O , disminuye la cantidad de compuestos de mulita y cuarzo, mientras que aumenta el compuesto de feldespato potásico. Cuando la temperatura aumenta a aproximadamente 1000 ° C, no se forma el compuesto de hematita y el software predice que el óxido de hierro se combina con titanio para formar el compuesto pseudobrokita férrica ($\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ti}$) con una pequeña disminución del compuesto rutilo. De 780 ° C a aproximadamente 1450 ° C para la arcilla caolinítica A y de 1350 ° C para la arcilla caolinítica B, las cantidades y compuestos formados, mulita, feldespato potásico y sílice (cuarzo o tridimita) permanecen constantes.

Las figuras 22 y 23 también muestran que la tridimita se transforma en cristobalita a 1465 ° C. La predicción del software concuerda con los resultados que se presentan en la tabla 5 para la formación de compuestos de mulita, tridimita, cuarzo y cristobalita a 1100 ° C. Sin embargo, los compuestos de andalucita y feldespato potásico no fueron detectados por DRX debido a las condiciones de tratamiento térmico en las que se requiere mayor tiempo para alcanzar el equilibrio termodinámico.

Las temperaturas iniciales de fusión para las muestras de arcilla caoliníticas A y B son de 1450 y 1350 ° C, respectivamente, y se forma una zona líquida más grande en la muestra de arcilla caolinítica B debido al menor contenido de Al_2O_3 . Se observa en las figuras 22 y 23 que las regiones líquidas todavía contienen los compuestos sólidos de cristobalita y feldespato potásico que se consumen a medida que se incrementa la temperatura. El diagrama de equilibrio de fase $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ (Schairer y Bowen,

1955) muestra que es posible formar feldespato potásico con altos contenidos de K_2O y bajos contenidos de Al_2O_3 . G. Lecomte et al (2004) estudiaron la región de bajo contenido de alúmina del sistema ternario $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ donde no se dispone de datos experimentales mediante análisis termodinámico y pruebas de templado.

La región analizada comprende las líneas que conectan la mulita con el eutéctico ternario a $985^\circ C$ y la mulita con el punto peritéctico a $1140^\circ C$. La composición química de las arcillas caoliníticas analizadas es cercana a la zona estudiada por G. Lecomte et al (2004) y están de acuerdo con la existencia de una gran zona de inmiscibilidad de sublíquidos en la región rica en mulita y validan la existencia de dos líneas horizontales a 985 y $1140^\circ C$, por debajo de los cuales cristalizan la mulita, el feldespato potásico y la sílice.

Las Figuras 24 y 25 muestran el efecto de añadir K_2O a la composición de base química a $1100^\circ C$ para la muestra de arcillas caoliníticas A y B, respectivamente. En estas condiciones se formaron tres fases principales, mulita, tridimita y feldespato potásico, también se formaron compuestos menores como pseudobrokita férrica y rutilo y no están representados en estas figuras. Se observa que el aumento de las adiciones de K_2O a las arcillas caoliníticas, disminuyen las cantidades de mulita y tridimita, mientras que el compuesto de feldespato potásico aumenta. La mayoría de los trabajos reportados señalan que la adición de potasio a la caolinita permite obtener durante el calentamiento principalmente mulita e inhibe la formación de SiO_2 como cristobalita o tridimita según la temperatura del tratamiento térmico (Aras, 2004; Li et al., 2009; Yamuna et al., 2002). Los resultados termodinámicos concuerdan con los resultados reportados por (Aras, 2004; Li et al., 2009; Yamuna et al., 2002).

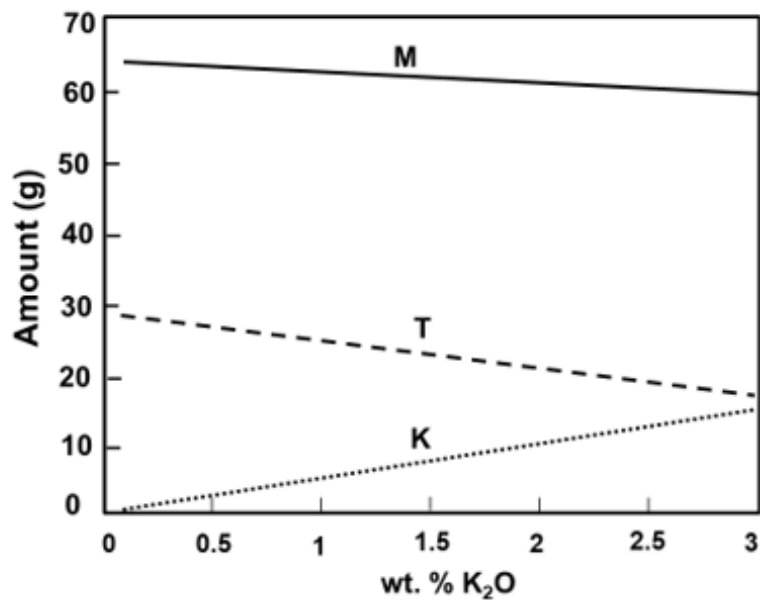


Figura 24. Efecto de la adición de K₂O sobre la formación de las especies mineralógicas para la muestra de arcilla caolinítica A, a 1100 ° C. K-feldespato potásico (K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂); M-mulita (3Al₂O₃ · 2SiO₂); T-tridimita (SiO₂).

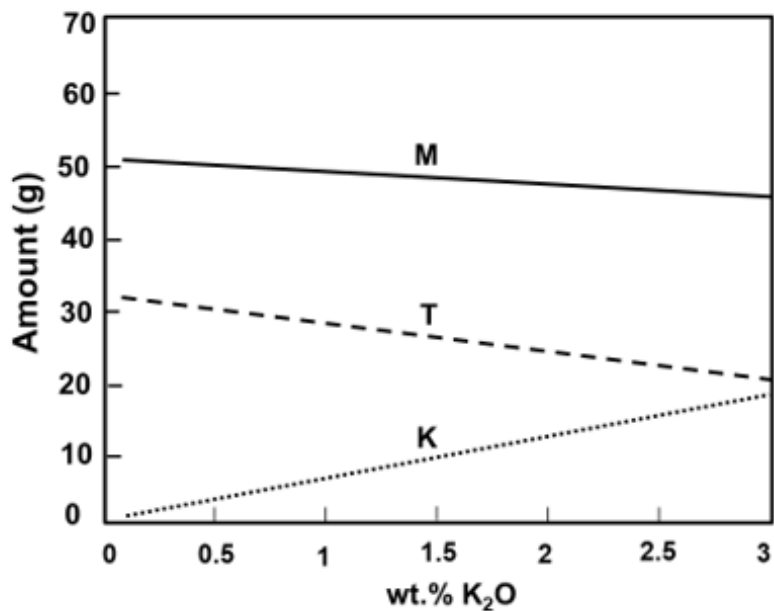


Figura 25. Efecto de la adición de K₂O sobre la formación de las especies mineralógicas para la muestra de arcilla caolinítica B a 1100 ° C. K-feldespato potásico (K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂); M-mulita (3Al₂O₃ · 2SiO₂); T-tridimita (SiO₂).

En las figuras 24 y 25 se observa que el feldespato potásico se forma a medida que se consumen los compuestos de mulita y tridimita cuando aumenta el K_2O . Las muestras de arcillas caoliníticas A y B contienen 64, 29, 0,2% en peso y 49, 28 y 8% en peso de mulita, tridimita y feldespato potásico, respectivamente. Los resultados están de acuerdo con la formación de mulita y tridimita identificados por DRX; sin embargo, no se detectó feldespato potásico debido a la composición mineralógica de las muestras de arcilla caolínica y al tratamiento térmico aplicado; por lo tanto, se requieren ensayos experimentales de templado, compuestos puros, entre otros parámetros experimentales para alcanzar el equilibrio termodinámico.

En contraste con los sistemas de aluminosilicatos alcalinotérreos, los sistemas de aluminosilicatos alcalinos exhiben un comportamiento de viscosidad más complicado (Wu, 2015). El modelo de viscosidad consideró los compuestos asociados en el sistema $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ (Kim, 2018). Las propiedades reológicas de las arcillas caoliníticas se evaluaron mediante la determinación de la viscosidad a 1400, 1500 y 1600 ° C como se puede observar en las figuras 26 y 27 para las arcillas caolínica A y B, respectivamente. Es importante señalar que el modelo de viscosidad contenido en FactSage fue desarrollado para un sistema de escorias completamente líquido.

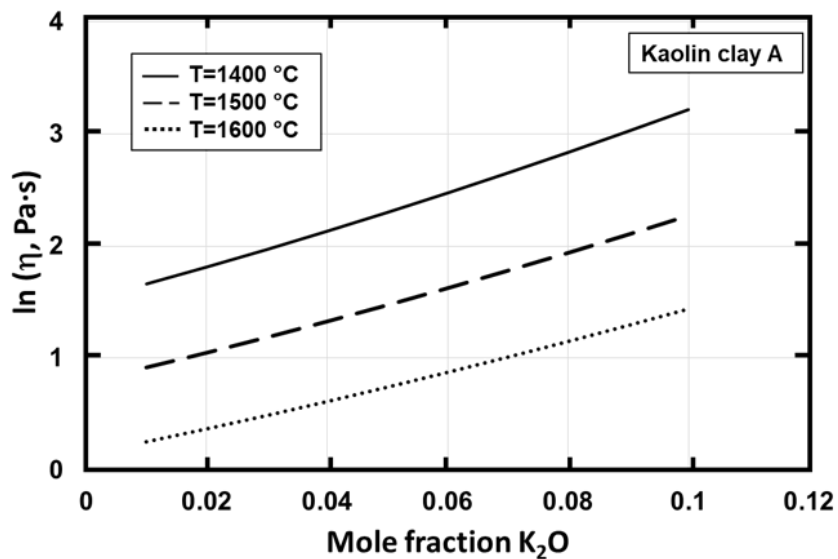


Figura 26. Efecto de la adición de K_2O sobre la viscosidad ($\ln [\eta, Pa \cdot s]$) para la arcilla caolínica A, a 1400, 1500 y 1600 ° C.

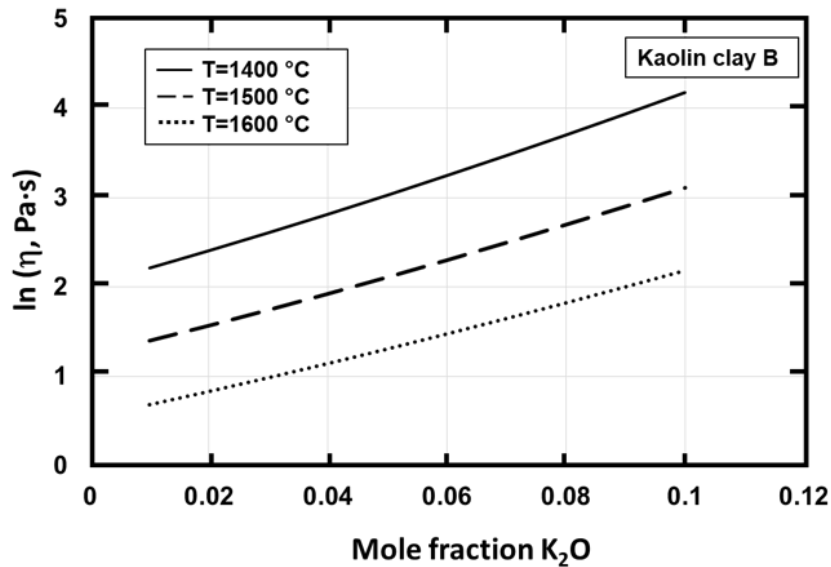


Figura 27. Efecto de la adición de K₂O sobre la viscosidad (ln [η,Pa·s]) para la arcilla caolinítica B a 1400, 1500 y 1600 ° C.

La viscosidad aumenta a medida que aumenta la cantidad de K₂O para ambas arcillas caoliníticas para las temperaturas evaluadas. Como formador de redes, el mayor contenido de sílice y alúmina en la arcilla caolinítica A permite obtener una viscosidad más alta que la arcilla caolinítica B. Como era de esperar, la viscosidad disminuyó cuando se aumentó la temperatura. La presencia de Na y K como óxidos disminuyen la temperatura de fusión actuando también como fundente en los caolines (Schroeder et al., 2004) y disminuyen la viscosidad de las fundiciones de aluminosilicato de calcio (Kim et al., 2010; Zhang y Chou, 2012). Sin embargo, los resultados termodinámicos muestran un aumento de la viscosidad de la masa fundida para las bajas cantidades de K₂O consideradas en ambas arcillas caoliníticas.

Este comportamiento se atribuye a la interacción K₂O · AlO₄. Se ha reportado (Higo et al., 2014) que el aumento de la viscosidad con un incremento en el contenido de K₂O cuando la relación molar de K₂O / Al₂O₃ es inferior a 0,7, pero disminuye cuando el contenido de K₂O es de una relación molar de K₂O / Al₂O₃ superior a 0,9. Para una relación molar de K₂O / Al₂O₃ más alta, los oxígenos no puente (NBO) aumentaron y la estructura de la red de aluminosilicato se despolimerizó después de la adición de

K₂O. Por otro lado, una relación molar K₂O / Al₂O₃ más baja aumenta la fuerza de unión promedio de la red de aluminosilicato.

La Figura 28 muestra la determinación de la viscosidad en comparación con los resultados reportados por G. Wu (2015) para el sistema ternario SiO₂ – Al₂O₃ – K₂O y una fracción molar similar de SiO₂. Para estas condiciones, la viscosidad aumenta a medida que aumenta la fracción molar K₂O, y los resultados de la arcilla caolinítica B coinciden razonablemente con los resultados informados por G. Wu (2015). A pesar de que el catión Al³⁺ desempeña el papel de un modificador de red, cuando el Al³⁺ se compensa con la carga del K⁺ y forma el cuasi-tetraedro KAlO₂, este compuesto no es capaz de formar grandes estructuras de red. Para el sistema ternario SiO₂-Al₂O₃-K₂O, la viscosidad aumenta a medida que aumenta la cantidad de K₂O alcanzando un valor máximo para la fracción molar Al₂O₃ / (Al₂O₃ + K₂O) de alrededor de 0.45 a 1400 ° C y luego, la viscosidad disminuye drásticamente (Wu, 2015). Sin embargo, se necesitan más datos experimentales para evaluar mejor los parámetros del modelo para sistemas de aluminosilicato alcalino.

La composición química de la arcilla caolinítica A corresponde a la composición química típica de las arcillas refractarias referidas como un refractario de alúmina media, que varía de aproximadamente 45 a más del 70% en peso de contenido de alúmina (Harbison-Walker, 1992), mientras que la arcilla caolinítica B podría usarse como materia prima para la fabricación de fundentes utilizados para el refinado de acero, mientras que la viscosidad del aluminosilicato juega un papel importante en el proceso de fabricación de acero (Zhang y Chou, 2012) y los resultados presentados en las figuras 24 a 27 podrían ser útiles, especialmente para la escasez de datos experimentales reportados para el sistema ternario SiO₂ · Al₂O₃ · K₂O evaluado.

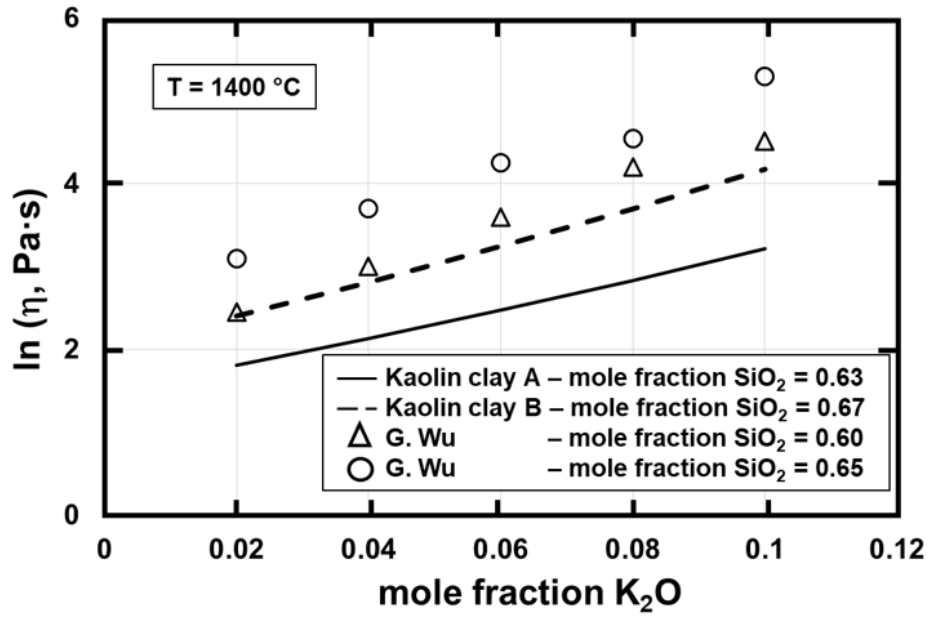


Figura 28. Comparación entre los datos calculados para la viscosidad en el sistema $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se realizó un análisis termodinámico considerando la composición química de dos muestras de arcilla caolinítica de Agua Blanca (Hidalgo-México) con el software FactSage 7.3. Los compuestos formados determinados por el software se determinaron para diferentes contenidos de K_2O (0.1 a 3% en peso) y temperaturas (600 a 1600 ° C). Los principales compuestos mineralógicos obtenidos son andalusita ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) que puede corresponder con la metacaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), feldespato potásico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) y los polimorfos de SiO_2 (cuarzo, tridimita y cristobalita) con pequeñas cantidades de pseudobrokita férrica (Fe_2O_5Ti) y rutilo. (TiO_2).

La mulita y los polimorfos de SiO_2 concuerdan con los resultados de DRX a 1100 ° C. El aumento de la cantidad de K_2O promueve una disminución en la mulita que podría ser perjudicial para las aplicaciones cerámicas, también disminuyó la tridimita mientras que se incrementó el feldespato potásico. La viscosidad de las arcillas de caolín fundidas se evaluó a 1400, 1500 y 1600 ° C donde se presenta una región líquida, al alcanzar 1350 ° C y 1450 ° C para las arcillas caoliníticas B y A, respectivamente. La viscosidad de la masa fundida aumentó cuando se disminuyó la temperatura y el contenido de K_2O se incrementó de 1 a 10 % en moles. Por lo tanto, la viscosidad de la masa fundida aumenta debido a un crecimiento en la fuerza de unión promedio de la red de aluminosilicato para los bajos contenidos de K_2O contenidos en las muestras de arcilla.

La arcilla caolinítica A presento la mayor cantidad de formación de mulita, al igual que mayores valores de viscosidad que la arcilla caolinítica B, debido a su mayor contenido de Al_2O_3 en su composición química. Los contenidos similares de SiO_2 en ambas arcillas de caolín permitieron obtener casi la misma cantidad de tridimita durante el calentamiento. Los resultados de viscosidad obtenidos con la modelación termodinámica son útiles para comprender el comportamiento reológico de la masa fundida de silicoaluminato, los cuales se pueden emplear en procesos de fabricación de hierro o acero donde se requiere una escoria fluida durante el proceso de refinación ya que datos experimentales de viscosidad disponibles son limitados debido a la dificultad

experimental que representa llevar a cabo mediciones de viscosidad a altas temperaturas.

Este estudio permite ampliar el uso potencial de las arcillas caoliníticas de la zona de Agua Blanca, Hidalgo, considerando que el estado de Hidalgo es el principal productor nacional de caolín del país.

Referencias

- AL-ANI, T., SARAPÄÄ, O., 2008. *Clay and clay mineralogy*. Physical-chemical properties and industrial uses. Geologian Tutkuskeskus. Geological survey of Finland.
- ARAS, A., 2004. *The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies*. Appl. Clay Sci. 24(3–4), 257–269.
- BALE, C. W., CHARTRAND, P., DECTEROV, S. A., ERIKSSON, G., HACK, K., BEN MAHFOUD R., MELANQON J., PELTON A.D. AND PETERSEN, S., 2009. *FactSage thermochemical software and databases - recent developments*. Calphad: Comput. Coupling of Phase Diagrams and Thermochem. 33(2), 295–311.
- BESOAIN, EDUARDO., 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos. San José - Costa Rica*: Serie de libros y materiales educativos IICA.
- BLOODWORTH, A. J., HIGHLEY, D. E., MITCHELL, C. J., 1993. *Industrial Minerals Laboratory Manual: Kaolin BGS Technical Report WG/93/1*. 2014.
- J.O.M. BOCKRIS, J.D. MACKENZIE, J.A. KITCHENER., 1955. Viscous flow in silica and binary liquid silicates, Trans. Faraday Soc., 51, 1734–1748.
- BROWN G., 1990. *Structure, Crystal Chemistry, and Origin of the Phyllosilicate Minerals Common in Soil Clays*. In: De Boodt M.F., Hayes M.H.B., Herbillon A., De Strooper E.B.A., Tuck J.J. (eds) *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. NATO ASI Series (Series B: Physics), vol 214. Springer, Boston, MA.
- BULENS, M., DELMON, B., 1977. *The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. Influence of crystallinity*. Clays Clay Miner. 25(4), 271–277.

-
- BALE C.W., CHARTRAND P., DEGTEROV S.A., ERIKSSON G., HACK K., MAHFOUD R. B., MELANQON J., PELTON A. D., PETERSEN S., 2002. *FactSage thermochemical software and databases*. *Calphad*. 26(2), 189–228.
- BARTOLOMÈ, J. F., 1997. *El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones*. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 36, 20.
- CÁMARA OFICIAL MINERA DE GALICIA, 2007. *Las Arcillas*, 1–20.
- CARTER, C. B., NORTON, M. G., 2013. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. *Ceram. Mater. Sci. Eng.* 1–766.
- CASTELEIN, O., SOULESTIN, B., BONNET, J. P., BLANCHART, P., 2001. *The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material*. *Ceram. Int.* 27(5), 517–522.
- CHAKRABORTY, A. K., 2014. *Phase transformation of kaolinite clay*. Chapter 1, India, Springer.
- CHANDRASEKHAR, S., RAMASWAMY, S., 2002. *Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products*. *Appl. Clay Sci.* 21(3–4), 133–142.
- CHEARY, R.W., COELHO, A.A., 1992. *A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting*, *J. Appl. Cryst.* 25, 109.
- CHONG, J.S., CHRISTIANSEN, E.B., BAER, A.D., 1971. *Rheology of concentrated suspensions*. *J. Appl. Polim. Sci.* 15, 2007–2021.
- DABAK, T., YUCEL, O., 1986. *Shear viscosity behavior of highly concentrated suspensions at low and high shear-rates*. *Rheol. Acta* 25, 527–533.
- DE MESQUITA, L. M. S., RODRIGUES, T. Y GOMES, S. S., 1996. *Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium*, *Miner. Eng.*
- DE PABLO, L., 1964. *Arcillas, clasificación, identificación y usos*. *Las arcillas. clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales*.

-
- DE PABLO-GALÁN, L., 1978. *The clay deposits of Mexico*. Proceedings of the VI Int. Clay Conf. 27, 475–486.
- FABBRI, B., GUALTIERI, S., LEONARDI, C., 2013. *Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin*. Appl. Clay Sci. 73(1), 2–10.
- FORSBACKA, L., 2007. *Experimental study and modelling of viscosity of chromium containing slags*, Thesis, Helsinki University of Technology.
- GALICIA, J., BAUTISTA, O., 1963. *Los yacimientos de caolín en Agua Blanca, Hgo. México*. Consejo de Recursos No Renovables.
- GARCÍA, E., SUÁREZ, M., 2013. *Las arcillas: propiedades y usos*, 1-25.
- GARCIA-VALLES, M., PI, T., ALFONSO, P., CANET, C., MARTÍNEZ, S., JIMÉNEZ-FRANCO, A., TARRAGO, M., HERNÁNDEZ-CRUZ, B., 2015. *Kaolin from Acozulco (Puebla, Mexico) as raw material: Mineralogical and thermal characterization*. Clay Miner. 50(3), 405–416.
- GENOVESE, D., 2012. *Shear rheology of hard-spheres, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites*. Adv. Colloid Interface Sci., (171-172), pp. 1-16.
- GONZÁLEZ, J. A., RUIZ, M., 2006. *'Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium'*, App. Clay Sci., 33(3–4), pp. 219–229.
- GREAVES, G.N., 1985. *EXAFS and the structure of glass*, J. Non-Cryst. Solids, 71, 203–217.
- GRUNDY, A.N., LIU, H., JUNG, I.-H., DECTEROV, S.A., PELTON, A.D., 2008. *A model to calculate the viscosity of silicate melts Part I: Viscosity of binary SiO₂-MeOx systems (Me = Na, K, Ca, Mg, Al)*, Int. J. Mater. Res., 99, 1185–1194.

-
- GRUNDY, A.N., JUNG, I.-H., PELTON, A.D., DECTEROV, S.A., 2008. *A model to calculate the viscosity of silicate melts Part II: The NaO0.5–MgO–CaO–AlO1.5–SiO2 system*, Int. J. Mater. Res., 99, 1195–1209.
- GUGGENHEIM, S., MARTÍN, R.T., 1995. *Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees*. Clays Clay Miner. 43: 255-256.
- HERNÁNDEZ PÉREZ, Y. I., 2017. *‘Caracterización mineralógica y geoquímica de caolines del área de Huayacocotla, Veracruz, (México) para uso industrial.’* Universidad Nacional Autónoma de México.
- HIGO, T., SUKENAGA, S., KANEHASHI, K., SHIBATA, H., OSUGI, T., SAITO, N., NAKASHIMA, K., 2014. *Effect of potassium oxide addition on viscosity of calcium aluminosilicate melts at 1 673-1 873 K*. ISIJ Int. 54(9), 2039–2044.
- HOLDAWAY, M.J., 1971. *Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram*. Am. J. Sci. 271, 97-131.
- H.-W. Refractory Company, 1992. *Modern refractory practice*. Pittsburgh: Harbison-Walker Refractories Company.
- JOHNSON, S. M., PASK, J. A., MOYA, J. S., 1982. *Influence of Impurities on High-Temperature Reactions of Kaolinite*. J. Am. Ceram. Soc. 65(1), 31–35.
- KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S., BADOGIANNIS, E., 2001. *Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*. Appl. Clay Sci. 20, 73–80.
- KIM, D-G., KOMAR, B., JUNG, I-H., 2018. *Thermodynamic optimization of the K₂O-Al₂O₃-SiO₂ system*. Ceram Int., 44(14), 16712-16724.
- KIM, W. H., SOHN, I., MIN, D. J., 2010. *A study on the viscous behaviour with K₂O additions in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O quinary slag system*. Steel Res. Int. 81(9), 735–741.

-
- Kim, W.-Y., Pelton, A.D., Deckerov, S.A., 2012. *A model to calculate the viscosity of silicate melts Part III: Modification for melts containing alkali oxides*, Int. J. Mater. Res., 103 313–328.
- KISELEVA, I. A., OROGODOVA, L. P., KRUPSKAYA, V. V., MELCHAKOVA, L. V., VIGASINA, M. F., LUSE, I., 2011. *Thermodynamics of the kaolinite-group minerals*. Geochemistry Int. 49(8), 793–801.
- LEE, B., & KOMARNENI, S. (2005). *Chemical Processing of Ceramics*. <https://doi.org/10.1201/9781420027334>
- LECOMTE, G. L., BONNET, J. P., BLANCHART, P., 2007. *A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1100 °C*. J. Mater. Sci. 42, 8745-8752.
- LECOMTE, G. L., BONNET, J. P., BLANCHART, P., 2011. *Investigation of the sintering mechanisms of kaolin-muscovite*, Appl. Clay Sci., 51, 445-451.
- LECOMTE, G. L., PATEYRON, B., BLANCHART, P., 2004. *Experimental study and simulation of a vertical section mullite-ternary eutectic (985 °C) in the SiO₂-Al₂O₃-K₂O system*. Mat. Res. Bulletin. 39, 1469-1978.
- LI, J., LIN, H., LI, J., & WU, J., 2009. *Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite*. J. Eur. Ceram. Soc. 29(14), 2929–2936.
- KÜBÜK, A., GÜLABOĞLU, M. Ş., 2002. *Thermal decomposition of şaphane alunite ore*, Ind. Eng. Chem. Res. 41(24), 6028-6032.
- MICHOT, A., SMITH, D. S., DEGOT, S., GAULT, C., 2008. *Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment*. J. Eur. Ceram. Soc. 28(14), 2639–2644.
- MINERÍA, S. G. M., 2019. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018*. S. G. M. Minería, Servicio Geológico Mexicano.

-
- MOHSEN, Q., EL-MAGHRABY, A., 2010. *Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area*. Arab. J. Chem. 3(4), 271–277.
- MOONEY, M., 1951. *The viscosity of concentrated suspension of spherical particles*. J. Col. Sc. 6,162–170.
- MORENO R., 2005. *Reología de suspensiones Cerámicas*. Madrid, España: Consejo superior de Investigaciones Científicas.
- MORENO-TOVAR, R., PÉREZ-MORENO, F., ARENAS-FLORES, A., ROMERO-GUERRERO, L. M., 2014. *Thermal behavior, chemical, mineralogical and optical characterization of clays (kaolin) for industrial use as refractory material*. Adv. Mater. Res. 976(11), 174–178.
- MOUMITA K., ANIL, K. B., 2015. *Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges*. Progress in Polymer Science. 51, 127-187.
- MUELLER, S., LLEWELLIN, E. W., MADER, H. M., 2010. *The rheology of suspensions of solid particles*. Proc. R. Soc., A, 466, 1201–1228.
- MURRAY, H. H., 2000. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview*. App. Clay Sci., 17(5–6), 207–221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8)
- OMLAND, H., ARILD, S, SVANES, AND AMUNDSEN, P., (2005) *The influence of particle type and size distribution on viscosity in a non-Newtonian drilling fluid*. Annual Transactions- the Nordic Rheology Society, 13, pp. 107-110.
- PARK, J.H., MIN, D.J., SONG, H.S., 2004. *Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO–SiO₂(–MgO)–Al₂O₃ slags*, Metall. Mater. Trans. B, 35, 269–275.
- PETERS, J., 1988. *Determination of undrained shear strength of low plasticity clays*. Proc. Symp. Adv. Triaxial Test. Soil Rock. 460–474.

-
- POPPE, L. J., PASKEVICH, V. F., HATHAWAY, J. C., BLACKWOOD, D. S., 2001. *A laboratory Manual for X-ray Powder Diffraction*, U.S. Geological Survey Bulletin, reprinted.
- POTTS, P. J., 2003. *Handbook of rock analysis*. Science.
- PRASAD, M., REID, K., MURRAY, H., 1990. *Kaolin: processing, properties and applications*. Appl. Clay Sci., 6: 87-119.
- RAGHAVAN, P., CHANDRASEKHAR, S., DAMODARAN, A. D., 1997. 'Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities', Int. J. of Miner. Process. Elsevier, 50(4), pp. 307–316.
- RAO, M.A., 2014. *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods*. NY, USA: Springer.
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S., FISHER, J.R., 1979. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures*, U.S. Geological Survey Bulletin, reprinted.
- SALVADOR, S., 1995, *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak calcined products*, Cement and Concrete Res., 25, 102-112.
- SAXENA, S.K., CHATTERJEE, N., FEI, Y., SHEN, G., 1993. *Thermodynamic data on oxides and silicates*. Berlin. Springer-Verlag.
- SCHAIRER, J. F., BOWEN, N. L. 1955. *The system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$* . Am. J. Sci. 253(12), 681–746.
- SCHROEDER, P. A., PRUETT, R. J., MELEAR, N. D. 2004. *Crystal-chemical changes in an oxidative weathering front in a Georgia kaolin deposit*. Clays Clay Miner. 52(2), 211–220.
- SECRETARÍA DE ECONOMÍA, 2018. *Perfil de mercado del caolín*. Dirección General de Desarrollo Minero.
- STICKEL, J. J., POWELL, R. L., (2005). *Fluid mechanics and rheology of dense suspensions*. Annu. Rev. Fluid Mech. 37, 129–149.

-
- THOMAS, B.W.M., MEAD, R. N., MOUNTJOY, G., 2006. *A molecular dynamics study of the atomic structure of $(CaO)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ glass with $x = 0.625$ close to the eutectic*, J. Phys. Condens. Matter, 18, 4697–4708.
- TIRONI, A., TREZZA, M.A., IRASSAR, E.F., SCIAN, A.N., 2012. *Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity*. Proc. Mater. Sci. 1, 343-350.
- WARREN, B.E., BISCOE, J., 1938. *Fourier analysis of X-Ray patterns of soda-silica glass*, J. Amer. Ceram. Soc., 21, 259–265.
- WU, G. 2015. *Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags*. Universitätsbibliothek der RWTH Aachen.
- YAMUNA, A., DEVANARAYANAN, S., LALITHAMBIKA, M., 2002. *Phase-pure mullite from Kaolinite*. J. Am. Ceram. Soc. 85(6), 1409–1413.
- ZACHARIASEN, W.H., 1932. *Atomic Arrangement in Glass*, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841–3851.
- ZEGEYE, A., YAHAYA, S., FIALIPS, C. I., WHITE, M. L., GRAY, N. D., MANNING, D. A. C., 2013. *Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities*. Appl. Clay Sci. 86, 47–53.
- ZHANG, G. H., CHOU, K. C., 2012. *Measuring and modeling viscosity of $CaO-Al_2O_3-SiO_2(-K_2O)$ melt*. Metall. Mater. Trans. B: Process Metall. Mater. Process. Sci. 43(4), 841–848.