



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla**

**Vicerrectoría de Investigación y Estudios de
Posgrado**

Facultad de Ingeniería Química

Evaluación de dos agentes de combustión y boehmita
como fuente de aluminio para la obtención de mullita
empleando caolín comercial.

TESIS DE MAESTRÍA

Para obtener grado de:

Maestra en Ingeniería Química

Presenta:

Socorro Ávila Gil

Asesor de tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Coasesor de tesis:

Dr. Efraín Rubio Rosas

H. Puebla de Z.

Agosto 2025



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre de la estudiante: Socorro Ávila Gil

Matrícula: 223470619

Nombre del director: Dr. Manuel Sánchez Cantú.

Nombre del codirector: Dr. Efraín Rubio Rosas.

Título de la Tesis:

"Evaluación de dos agentes de combustión y boehmita como fuente de aluminio para la obtención de mullita empleando caolín comercial"

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. José Humberto Camacho García

Firma: 

Secretario(a): Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Firma: 

Vocal (1): Dr. Manuel Sánchez Cantú

Firma: 

Vocal (2): Dr. Efraín Rubio Rosas

Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta la estudiante arriba indicado, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: 2 de Septiembre del 2025

Hora: 11:00

Día de la semana: Martes

Lugar: Fig 7



Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado.- FICQ.- BUAP



BUAP

Oficio: FIQ/SIEP/031/2025

Mtro. Juan Manuel Rosas Tapia
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará la:

Ing. Materiales. Socorro Ávila Gil

perteneciente a la generación 2023 con número de matrícula 223470619 y cuyo tema de tesis es: "EVALUACIÓN DE DOS AGENTES DE COMBUSTIÓN Y BOEHMITA COMO FUENTE DE ALUMINIO PARA LA OBTENCIÓN DE MULLITA EMPLEANDO CAOLÍN COMERCIAL"

Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente
Secretario
Vocal
Vocal

Dr. José Humberto Camacho García
Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez
Dr. Manuel Sánchez Cantú
Dr. Efraín Rubio Rosas

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 2 de septiembre de 2025
HORA: 11:00 horas
LUGAR: Edificio FIQ7/301
DÍA: martes

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 22 de agosto de 2025

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72590
(222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Agradecimientos

Gracias, Dios, porque nada pasa sin que Tú lo permitas. Trayecto interesante que no pongo en duda.

A los cuatro pilares de mi existir, mis disparatados motores de vida: mi familia.

Que juntos sigamos formando ese increíble, incoherente y amoroso equipo, logrando metas y complementándonos unos a otros.

Al matrimonio más cálido y admirable que he conocido, a quienes me han dado la vida y, día tras día, me muestran que el amor es tangible y nunca termina.

No sé ni cómo empezar a agradecer al hombre más resiliente del mundo: Ing. Ernesto.

No hay palabras para describir lo agradecida que estoy de ser tu hija papito; sabes que siempre has sido mi motivación y ejemplo a seguir.

Además de tu gran inteligencia y sabiduría, admiro tanto tu capacidad para tener siempre una sonrisa, ¡y qué sonrisa! Espero, algún día, lograr lo que tú logras al equilibrar esa firmeza y perspicacia con ese carisma y alegría. Estoy segura de que todos los que te conocen coinciden conmigo al decir que eres un hombre respetable e imponente, y que, al mismo tiempo, transmites calidez y nos haces sonreír.

Gracias porque siempre me inculcaste la importancia de la educación por encima de cualquier bien material; porque fuiste el pionero que despertó mi interés por la investigación y me enseñó a nunca cansarme de aprender cosas nuevas.

Me has enseñado a ser una mujer valiente e independiente, a disfrutar de la individualidad, a no tener miedo, a estar orgullosa de mí misma y, en algunas ocasiones, a ser testaruda.

No solo has sido un papá estupendo y cariñoso: también has logrado ser mi confidente, mi soporte y un amigo con el que podría platicar, cantar, bailar y ser lo más irreverente posible.

Te amo de aquí hasta Torres.

A la señorita D. Itzel, gracias infinitas, bonita. Sabes que tu esfuerzo de día tras días tras día tras días se ve reflejado en la increíble familia que somos, en los tres gigantes hijos que has traído al mundo. Nuestros logros son tus logros.

Gracias por transmitirme la importancia de la espiritualidad, la armonía interior y el amor a Dios. Gracias por los grandes ejemplos que me has dado, tal como que nunca es tarde para concretar objetivos, o el de siempre caminar con la frente en alto, o el de ser ingeniosa y hacer mucho con poco. Y así podría enlistar cientos.

Me enseñas a diario que la vida es hermosa y que siempre hay motivos para sonreír. Cuando ríes, tu risa es tan contagiosa y noble que mejora el estado de ánimo de quien está a tu lado en segundos. Gracias porque me muestras la importancia de ser empática, que siempre podemos encontrar la forma de ayudar y compartir con los demás. No conozco una persona con un corazón más noble y tierno que el tuyo.

Gracias por demostrar que la integridad no se pierde con la madurez, que no tiene nada de malo aferrarse a cosas como la fe, la esperanza o a creer que el bien prevalece, pero también a respetar el libre albedrío y nunca juzgar.

En conclusión, gracias por ser tú mami. Te amo.

A mis dos custodios:

Los quiero tanto, canijos. Gracias por ser mis aliados de vida. Estoy tan orgullosa de ustedes, de cómo han formado sus propios y distintivos caminos. Es una alegría infinita para mí observar, a través de los años, sus pasos; ver cómo han superado sus propias expectativas y continúan con una disciplina admirable.

Gracias por dejarme ser parte de sus vidas y aconsejarme desde distintas perspectivas. Definitivamente no sería yo sin ustedes.

Los amo.

A mis abuelitos, que ya se encuentran en un lugar mejor, gracias por los enormes sacrificios que hicieron en su momento para proveer a su familia, por educar y criar con amor a los padres tan increíbles que tengo, por darme mis raíces, de las que estoy orgullosa, y hasta por heredarme el nombre. Los querré siempre y me esforzaré por mantener su recuerdo vivo.

Quiero agradecer también a mis padrinos por abrirme las puertas de su hogar, por tener una enorme paciencia conmigo, por aconsejarme y alimentarme de forma desinteresada. Gracias, porque no sólo yo, sino toda la familia, sabemos que podemos contar con ustedes. Gracias por siempre preocuparse y estar al pendiente. Tías, primos, ahijados los apreciamos de corazón y estoy segura de que todo lo que nos han compartido se les multiplicará. Muchas gracias.

También quiero agradecer profundamente a mi asesor, el Dr. Manuel Sánchez Cantú. Gracias por su inmensa paciencia, Doctor; gracias por todos los aprendizajes brindados, los cuales van mucho más allá de lo plasmado en esta tesis. Al permitirme formar parte del Laboratorio de Biocombustibles, me hizo sentir parte de una familia.

Gracias por recordarme que la disciplina es tan importante como el conocimiento, la importancia de respetar el tiempo de los demás, que siempre debemos tener una vida llena de proyectos; que, cuando alguno esté por concluir, ya debemos de estar encaminados al siguiente.

Pero también gracias por mostrarme la importancia de mantener los pies en la tierra, de concretar ideas y de saber cuándo es momento de cerrar un ciclo para poder avanzar. Aprendí a ser honesta con mis fortalezas y debilidades, a no aparentar lo que no puedo sustentar, pero también a sentirme orgullosa de mis logros. Con usted comprendí que los trabajos siempre serán perfectibles, y por ello es fundamental ponernos fechas límite y cumplirlas, no por presión externa, sino por compromiso con nosotros mismos. Porque salir adelante cada vez es más difícil, y las buenas oportunidades son pocas, así que hay que estar preparados para cuando se presenten. También me enseñó el valor de ordenar las ideas: así como al inicio de esta tesis fue necesario hacer una lluvia de ideas para estructurar los temas, en la vida también es necesario tener un plan, saber justificar nuestras decisiones, no simplemente flotar sin rumbo, sino actuar con propósito para evitar frustraciones, arrepentimientos o las piedritas en los zapatos. En conclusión, gracias por todo lo compartido: su conocimiento, sus consejos, sus anécdotas y su experiencia.

De igual forma, quiero agradecer al Dr. Efraín Rubio Rosas. Estoy muy agradecida de que haya aceptado ser mi coasesor, Dr., porque es una persona con un gran conocimiento en temas muy variados y que ha desarrollado proyectos más allá de la BUAP, sin contar su experiencia en el uso de equipos y caracterizaciones, lo cual fue esencial para que pudiera desarrollar este tema de tesis. Sin embargo, lo que más admiro es que es una persona muy amable y respetuosa, que siempre trabaja con mucha diplomacia y se da tiempo para todos. Muchas gracias.

Dr. J. Humberto Camacho, también quiero agradecerle infinitamente a usted por ser mi sinodal. Definitivamente siempre quise que fuera parte de mi comité porque considero que es un profesor esencial para todos los alumnos de la carrera de Ingeniería en Materiales. Gracias porque se preocupa por que sus alumnos tengan un acercamiento más realista de lo que es la industria y, en general, la vida laboral. Gracias por ayudarnos a romper esa burbuja en la que nos mantenemos mientras somos estudiantes. Sus prácticas de metalurgia y propiedades mecánicas han sido de gran ayuda para los estudiantes que realmente quieren estar en campo y no solo enfocarse en la investigación. Así que, de mi parte y seguramente de la de muchos exalumnos: muchas gracias.

Dra. J. Deysi Santamaría, igualmente muchas gracias por ser mi sinodal. Le aseguro que todos sus consejos en las presentaciones me han ayudado bastante a creer más en mi tema y en mí misma; sus puntos de vista siempre contribuyen significativamente. Además, el observar cómo se desarrolla en la facultad, como es una mujer con proyectos y siempre participativa, me motiva y me hace creer que puedo lograr equilibrar mi vida personal, tener una familia ejemplar y ser una gran investigadora, como usted lo ha logrado. Muchas gracias, Doctora.

Al Dr. Federico Reyes: muchas gracias, Dr. Es indiscutible que su presencia en el laboratorio de biocombustibles es esencial. Gracias por nunca negarse a explicar con paciencia a todos los que hemos trabajado ahí. Gracias por su paciencia, pero más aún, gracias por su amistad, deseo de todo corazón que perdure para siempre. Gracias por ser una persona tan honesta y de buen corazón.

Gracias a mis jefes y a la vez amigos de REFYSOL, gracias por todo lo que he aprendido de ustedes, gracias por compartirme su experiencia, por confiar en mí y por su comprensión cuando tenía que trabajar y estudiar. Los aprecio muchísimo y espero seguir trabajando a su lado muchos años más.

A todos mis mejores amigos, ustedes saben lo mucho que los aprecio. Gracias por ser parte de mi vida, de todas esas aventuras y desventuras, anécdotas y diversiones, y hasta por soportar mis insolencias. Pero también gracias por acompañarme cuando la motivación faltaba y por escuchar cuando lo necesitaba. A muchos de ustedes ni creo merecerlos. Ojalá mis recuerdos más icónicos sigan siendo siempre a su lado. Dianita, Juama, Fede, Uli, Dalia, Jose, Mar, Lara, Celic, Jahir, Henry, Gabo, Karen, Lupis y Ale: muchas gracias.

Gracias a mis primos, tíos, docentes, jefes, amigos y personas con las que he coincidido, ya sea de Zama, de la Calderón, de materiales, de los lugares donde he trabajado y de la maestría, porque sus momentos de empatía, humanismo, guía y trabajo en equipo no son para menos y me ayudaron enormemente. Gracias a todas esas personas que, aunque no generas una conexión a largo plazo, son como ángeles que ayudan en momentos de necesidad. Gracias por ser fieles ejemplos de que la recompensa de la acción virtuosa es haberla realizado.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca de otorgada durante el periodo 2023-2025.

Contenido

Agradecimientos	4
Índice de figuras	11
Índice de tablas	13
Índice de ecuaciones	13
Resumen	14
Abstract	15
Introducción.....	16
Hipótesis	17
Objetivos	17
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos	17
Capítulo I: Antecedentes.....	19
1.1. Materiales Refractarios	20
1.1.1. Aplicación	20
1.1.2. Clasificación	21
1.2. Mullita.....	21
1.2.1. Procesos de obtención.....	23
1.3. Materias Primas	25
1.3.1. Caolín.....	26
1.3.2. Boehmita.....	27
1.4. Agentes de combustión.....	28
1.4.1. Urea.....	28
1.4.2. Ácido cítrico	28

1.5.	Referencias	30
Capítulo II: Metodología		36
2.1.	Materiales y reactivos	37
2.2.	Caracterizaciones	37
2.3.	Tratamientos térmicos	40
2.3.1.	Tratamientos con agentes de combustión	41
2.3.2.	Tratamientos con fuente de aluminio.	41
2.4.	Referencias	43
Capítulo III: Resultados y Discusión		46
3.1.	Caracterización de materias primas	47
3.1.1.	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	47
3.1.2.	Difracción de Rayos X.....	48
3.1.3.	Microscopía Electrónica de Barrido	53
3.1.4.	Análisis termogravimétrico	54
3.2.	Análisis de los tratamientos térmicos por Difracción de Rayos X.	56
3.2.1.	Análisis del tratamiento térmico de la boehmita.	56
3.2.2.	Análisis de los tratamientos térmicos del Caolín.....	58
3.2.3.	Análisis de los tratamientos térmicos con Agentes de Combustión.....	62
3.2.4.	Análisis de los tratamientos térmicos con fuente de aluminio.	62
3.2.5.	Intensidades relativas.....	65
3.2.6.	Distancias interplanares	66
3.2.7.	Tamaño promedio de cristal	68
3.2.8.	Cuantificación de fases.....	70
3.2.9.	Propuesta de mecanismo de reacción.	72

3.3.	Microscopía electrónica de barrido de muestra final.....	74
3.4.	Referencias	76
	Conclusiones	81
	Anexos	82

Índice de figuras

Figura 1.1	Estructura cristalina de la mullita [13].	22
Figura 1.2	Estructura cristalina de la caolinita [22].	27
Figura 2.1	Representación del valor FWHM.....	39
Figura 2.2	Descripción visual de la metodología realizada para mejorar la relación Al/Si	42
Figura 3.1	Patrón de DRX del caolín comercial	49
Figura 3.2	Fichas cristalográficas JCPDS correspondientes a: a) Caolinita PDF:80-0886, b) Cuarzo PDF:88-2302, c) Cristobalita PDF: 82-1403.....	50
Figura 3.3	Espectro de DRX donde se comparan las intensidades relativas de las distintas fases del caolín comercial.	51
Figura 3.4	Espectro de DRX de Boehmita.	52
Figura 3.5	Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a Boehmita PDF: 03-0065.	53
Figura 3.6	Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de Caolín a una amplificación de 10,000x.....	53
Figura 3.7	Análisis de TGA hasta 1,200°C para el caolín.	55
Figura 3.8	Análisis de TGA hasta 1,200°C para la boehmita.	55
Figura 3.9	DRX de boehmita calcinada a 1,200 durante 2 h.....	57

Figura 3.10 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a la α -Alúmina PDF: 11-0661.	57
Figura 3.11 Difractograma de muestras de caolín calcinadas de 500 a 1,200°C durante 1 h.....	59
Figura 3.12 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a la mullita PDF-882049.	60
Figura 3.13 Difractograma de tratamientos térmicos para formar mullita a partir de sólo caolín con barrido de 1,000 a 1,200 durante 2 horas.	61
Figura 3.14 Análisis de DRX de caolín, caolín con urea y caolín con ácido cítrico a 1,200°C a 2h.	62
Figura 3.15 Difractogramas de caolín con boehmita a 1,200°C por 2h.	63
Figura 3.16 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a γ -alúmina PDF: 86-1410.	64
Figura 3.17 Comparación de difractogramas de caolín con boehmita y distintos agentes de combustión a 1,200°C -2h.	64
Figura 3.18 Propuesta del mecanismo de reacción de la formación de mullita a partir de Boehmita y Caolín. [33]	73
Figura 3.19 Propuesta de formación de mullita superficial.	74
Figura 3.20 Microscopía Electrónica de Barrido de muestra tratada térmicamente de caolín, boehmita y ácido cítrico a 1,200°C y 2 h a una amplificación de 10,000x.	75
Figura 4.1 Diagrama de fases para la formación de la mullita.	82
Figura 4.2 Visualización del ambiente de trabajo Profex en la realización de un refinamiento.	83
Figura 4.3 Ejemplo de refinamiento Rietveld realizado a la muestra de caolín con boehmita y ácido cítrico calcinado a 1,200°C 2h.	83
Figura 4.4 Código cargado al Software por cada fase cristalina.	85

Índice de tablas

Tabla 1.1 Distintas metodologías para obtención de mullita.	23
Tabla 1.2 Uso de agentes de combustión en la obtención de distintos materiales.	29
Tabla 3.1 EDS realizado a muestra de caolín	47
Tabla 3.2 Relación entre intensidades relativas.	51
Tabla 3.3 Cálculo de intensidades relativas.	65
Tabla 3.4 Cálculo de las distancias interplanares de distintas fases en caolín sólo y con tratamientos de 1h de 500°C a 1,200 °C.	67
Tabla 3.5 Cálculo de la distancia interplanar del plano (110) de la mullita en distintas muestras. .	68
Tabla 3.6 Cálculos del tamaño promedio de cristal de muestras tratadas térmicamente a 1,200°C y 2h.	70
Tabla 3.7 Cálculos de cuantificación de fases por método Rietveld.	71
Tabla 3.8 Comparación de porcentajes de mullita obtenidos con distintas materias primas y temperaturas.	72

Índice de ecuaciones

Ecuación 2.1 Ecuación de la Ley de Bragg	38
Ecuación 2.2 Ecuación de Scherrer	39

Resumen

Este trabajo de tesis se enfocó en la evaluación de métodos alternativos para la síntesis de mullita, utilizando caolín comercial como fuente de sílice y boehmita como fuente de aluminio, así como agentes de combustión que permitan reducir las temperaturas de síntesis y/o aumentar la cantidad de mullita producida. La idea central de esta investigación se basó en que, mediante el uso de agentes de combustión, como el ácido cítrico y la urea, es posible obtener mayor cantidad de mullita a menores temperaturas. Además, se planteó la adición de boehmita como fuente de aluminio para mejorar la relación Al/Si de la materia prima y así incrementar la cantidad de mullita. Para llevar a cabo esta investigación, se adquirió caolín comercial que fue caracterizado inicialmente para conocer las concentraciones de partida y así ajustar la relación aluminio-silicio de acuerdo con las necesidades del proceso. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos en presencia de los agentes de combustión, y las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX) para analizar los efectos de la adición de boehmita y de los agentes de combustión en la formación de mullita. Finalmente, se aplicó un análisis cuantitativo de fases, utilizando el método Rietveld, en las muestras más representativas, con el fin de cuantificar la fase de mullita obtenida.

Abstract

This study investigates mullite synthesis, using commercial kaolin as the silica source and boehmite as the aluminum source, along with combustion agents aimed at lowering the synthesis temperature and/or enhancing the quantity of mullite produced. The main idea is based on the fact that, through the use of combustion agents such as citric acid and urea, it is possible to obtain a greater amount of mullite at lower temperatures.

Furthermore, the addition of boehmite as an aluminum source was proposed to improve the Al/Si ratio of the raw materials and thus increase the amount of mullite. To conduct this research, commercial kaolin was acquired and initially characterized to determine the starting concentrations and thereby adjust the Al/Si ratio according to the process requirements. Subsequently, thermal treatments were performed in the presence of the combustion agents, and the resulting samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to analyze the effects of boehmite addition and the combustion agents on mullite formation.

Finally, a quantitative phase analysis was applied using the Rietveld method on the most representative samples in order to quantify the amount of mullite obtained.

Introducción

El desarrollo industrial ha impulsado significativamente el progreso de la humanidad, con procesos que frecuentemente requieren temperaturas elevadas para la producción de materiales como el acero y el cemento, los cuales son esenciales en la industria de la construcción.

Sin embargo, para que estos procesos sean posibles, se necesitan materiales que puedan resistir temperaturas aún mayores sin perder sus propiedades físicas o químicas; es aquí donde los materiales refractarios juegan un papel crucial. Estos materiales son esenciales en diversas industrias, ya que permiten soportar las condiciones extremas de temperatura a las que se ven sometidos componentes como los crisoles que contienen metales fundidos o los revestimientos de hornos rotatorios en la industria cementera.

A pesar de su relevancia, la producción de materiales refractarios presenta varios desafíos, entre ellos el alto consumo energético, dado que sus métodos de fabricación requieren temperaturas elevadas, a veces superiores a las que se utilizan en la industria siderúrgica o cementera. Esto implica un elevado gasto de recursos naturales y una significativa emisión de contaminantes.

Pero el desafío más grande está relacionado con la complejidad en su producción, siendo muy susceptible a que sus propiedades finales se modifiquen, ya que las materias primas presentan composiciones que varían con frecuencia dependiendo de su fuente geológica, lo que obliga a realizar constantes ajustes en los procesos de producción para lograr uniformidad. Con base en lo anterior se ha motivado a los investigadores a continuar con la búsqueda de procesos más eficientes para producir refractarios.

Entre los materiales refractarios más utilizados destaca la mullita, un mineral de alúmina y sílice que se caracteriza por su baja conductividad térmica, resistencia al choque térmico y baja expansión térmica; propiedades que lo hacen ideal para soportar condiciones extremas.

No obstante, los procesos actuales para la obtención de mullita requieren temperaturas que oscilan entre los 1,000 y 1,600°C, generando los problemas mencionados anteriormente (ambientales, energéticos, de proceso, etc.).

Hipótesis

Es posible tanto disminuir la temperatura de obtención de la mullita mediante el uso de un agente de combustión, como incrementar la cantidad de esta al usar boehmita como fuente de aluminio y caolín como fuente de silicio.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de dos agentes de combustión, así como la fuente de aluminio, en la obtención de mullita por medio de metodología propuesta, para futuras aplicaciones como material refractario.

Objetivos específicos

- 1) Obtener las materias primas: caolín y boehmita, así como los agentes de combustión, ácido cítrico y urea.
- 2) Caracterizar las materias primas.
- 3) Realizar tratamientos térmicos al caolín sin agentes de combustión para obtener las condiciones de referencia en la obtención de mullita.
- 4) Usar 1 fuente de aluminio para ajustar la relación Al/Si.
- 5) Tratar térmicamente el caolín con los agentes de combustión.
- 6) Analizar las muestras tratadas por medio de DRX para confirmar la formación de la fase mullita.
- 7) Analizar las muestras utilizando el método Rietveld, para evaluar el efecto de los agentes de combustión y boehmita en la formación de mullita, por medio de la cuantificación de las fases cristalinas.



Galaxy NGC 1569, 21 de octubre de 1998.

La tristeza, aunque esté siempre justificada, muchas veces sólo es pereza. Nada necesita menos esfuerzo que estar triste.

-Séneca

Capítulo I: Antecedentes

Este capítulo se enfocó en los materiales refractarios para refrendar su importancia en la humanidad, haciendo énfasis en su definición, clasificación y los procesos reportados para la síntesis de la mullita. Se abordaron ejemplos de los procesos de obtención a partir de materias como el caolín y la boehmita; así como, algunos antecedentes donde se hace uso de materiales como los agentes de combustión.

1.1. Materiales Refractarios

La Real Academia Española define a un material refractario como aquel que resiste altas temperaturas sin cambiar de estado ni descomponerse [1].

Por practicidad, en la industria nombran a los materiales refractarios como aquellos que pueden encontrarse a temperaturas mayores a los 1,000°C sin deformarse, fundirse o reaccionar con el medio. Sin embargo, los requerimientos en el material variarán dependiendo de su aplicación por lo que, la definición más extendida, por comprender cualquier propiedad, es: Materiales que pueden soportar altas temperaturas sin modificar sus propiedades físicas y/o químicas [2-3].

Por su parte, Inoriza los define como: “Todo material cerámico o no, capaz de resistir temperaturas elevadas y las condiciones del medio, y todo ello, durante un periodo de tiempo que resulte económicamente rentable y sin deterioro de sus propiedades tanto físicas como químicas” [4].

1.1.1. Aplicación

Los materiales refractarios pueden ser utilizados en cualquier industria que involucre procesos a altas temperaturas, como la metalurgia, siderúrgica, cementera, cerámica, vidriera, química y petroquímica; siendo utilizados principalmente en la construcción de hornos, calderas, chimeneas, quemadores, reactores, tanques, tuberías, y muchos otros equipos más; utilizándolos en forma de ladrillos, crisoles, contenedores, ferrules, tablas y colchas de fibra.

De esta manera se permite que funcionen de manera continua bajo condiciones extremas de temperatura sin afectar su integridad. Además, ayudan a mejorar la eficiencia energética de los procesos, al reducir pérdidas de calor y resistir el desgaste, lo que alarga la vida útil de los equipos.

Incluso funcionan como herramienta de seguridad al aislar estas peligrosas temperaturas del personal [5].

Por esta y otras razones, el mercado de materiales refractarios se estimó de unos 55.16 millones de toneladas en el 2024 y se espera que para el 2029 alcance los 67.12 millones de toneladas [6].

1.1.2. Clasificación

Los materiales refractarios se dividen en cuatro categorías principales: ácidos, alcalinos, neutros y especiales. Los refractarios ácidos están compuestos principalmente de óxido de silicio, formando materiales como la cristobalita. Se utilizan en industrias con ambientes ácidos, como reactores que procesan gases ácidos o en hornos de fusión de metales no ferrosos como el zinc y plomo.

Por otro lado, los refractarios alcalinos están formados principalmente por óxido de magnesio y óxido de calcio, formando materiales como la magnesita y la calcita. Estos son resistentes a procesos con pH elevado, como en la industria calera o en donde se emplean fundentes altamente alcalinos.

Los refractarios neutros contienen grandes cantidades de óxido de aluminio, conformando los llamados “refractarios de alta alúmina”, tales como el corindón o la mullita. Son los más utilizados en la industria por tener menor probabilidad de reaccionar gracias a su pH casi neutro. Por último, los refractarios especiales, formados por materiales como el carburo de silicio, grafito y zirconio, están diseñados para resistir otro tipo de condiciones extremas además de la temperatura, como las que se dan en la industria aeroespacial o nuclear, por lo que su producción es bajo demanda y con costos elevados [7-9].

1.2. Mullita

La mullita es uno de los minerales más importantes en la industria de los refractarios debido a su gran estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, baja expansión térmica y resistencia al choque térmico. Su fórmula química es $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y fue identificada oficialmente a principios del siglo XX y su nombre se debe a que fue descubierta en su forma mineral en la isla de Mull,

Escocia, zona que se caracterizó por tener una extensa actividad volcánica hace más de 60 millones de años, lo cual contribuyó a su formación [10-11].

Exhibe una estructura cristalina compleja de formar, que requiere de altas temperaturas y cuenta con una alta variabilidad dependiendo del tipo de síntesis y elección de materias primas. No obstante, esta misma estructura es la causa de sus excelentes propiedades [12].

Una mullita pura y estequiométrica tiene una estructura cristalina ortorrómbica esto significa que los cristales se organizan de forma que los tres ángulos de sus ejes son de 90° pero las tres longitudes son distintas. La celda unitaria de la mullita se forma por medio de óxido de aluminio (Al_2O_3) que forman octaedros y dióxido de silicio (SiO_2) que forma tetraedros como se observa en la Fig. 1.1 [13].

Puede presentar distintas morfologías como agujas, bigotes (whiskers) o granular; lo cual depende de factores modulados durante su síntesis [14].

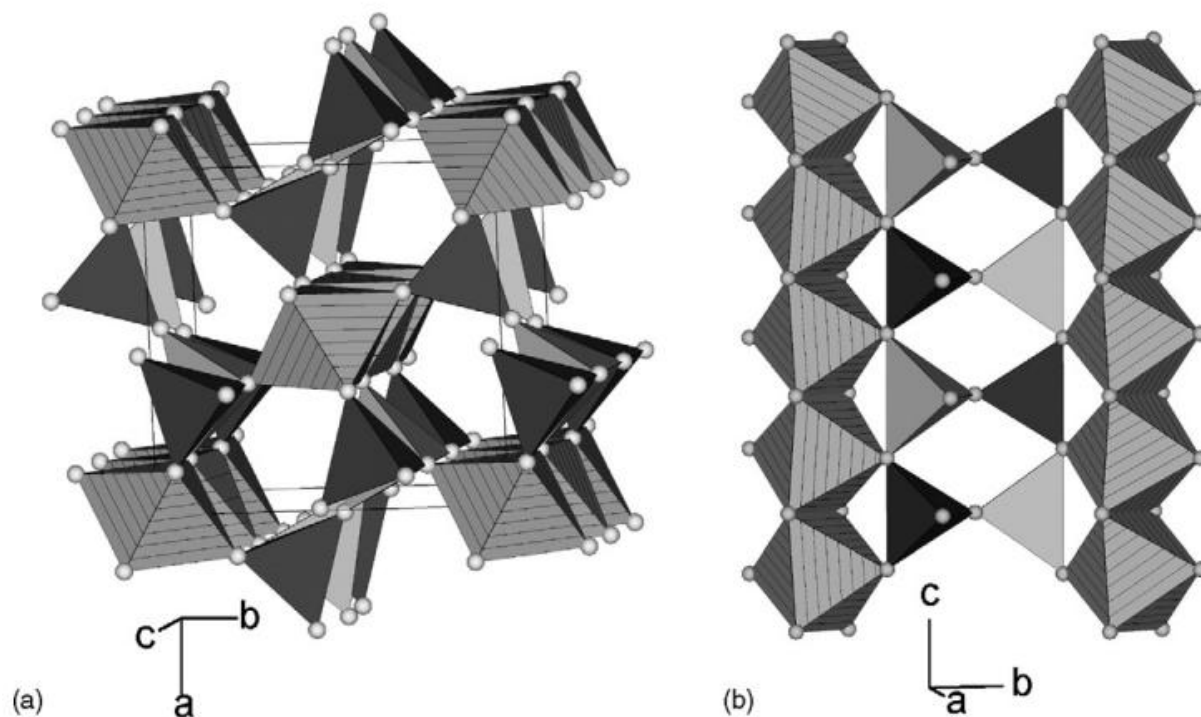


Figura 1.1 Estructura cristalina de la mullita [13].

1.2.1. Procesos de obtención.

Hasta nuestros días los procesos para obtener mullita siguen siendo tema de investigación para la comunidad científica debido a lo complejo que es controlar no sólo su formación sino sus características fisicoquímicas. Al mismo tiempo, la mullita es sólo uno de los miles de aluminosilicatos existentes, es decir, todos estos cuentan con los mismos elementos: aluminio, silicio y oxígeno; pero tienen la capacidad de formar infinidad de materiales con propiedades distintas sólo cambiando su estructura cristalina. Estas variaciones se pueden generar por utilizar diferentes procesos de obtención, las condiciones de los tratamientos, así como las materias primas utilizadas.

En la Tabla 1.1 se presentan diversos procesos aplicados para su obtención donde se enfatizan las ventajas y desventajas de cada uno.

Tabla 1.1 Distintas metodologías para obtención de mullita.

Obtención de mullita				
Materias primas	Procedimiento y Condiciones	Ventajas	Desventaja	Ref.
Nitrato de aluminio nonahidratado. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Ortosilicato de tetraetilo $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Síntesis Sol-Gel Mezclado 25°C 2 h Formación de Gel 60°C 24 h Secado 120°C 48h Calcinación 1,600°C 1h	Se obtuvo mullita en forma de agujas. Porcentaje atómico final de la mullita: O 62.116% Al 29.857 % Si 9.015% No se presentó ninguna otra fase.	Se utilizaron como fuentes de Si y Al reactivos costosos. Los TEOS se tenían que disolver en una relación 20:1 de agua. El proceso requirió más de 75 horas en total.	[15]

Cenizas volantes Boehmita AlO(OH) Trióxido de molibdeno como aditivo. MoO₃	Relación 3:1 M de Al:Si 20% en peso de MoO₃ Molienda en molino de bolas planetario 3h Calcinación 1,100-1,500°C 2h 5°C min⁻¹	La ceniza volante contenía 31.97% en peso de Al₂O₃. Se identificó que la mullita sin aditivo genero morfología granular y con aditivo formó filamentos largos Se obtuvo mullita altamente porosa, gracias a que el aditivo evito la contracción a pesar del aumento de temperatura.	Resistencia a la flexión de sólo 100MPa. Se forman fases nuevas de CaMoO₄ y cristobalita a partir de los 1,100°C. Aditivo con precio elevado. La alúmina presente en la cenizas volantes no eran tan reactivas como la boehmita.	[16]
Caolín Al₂ Si₂ O₅ (OH)₄ Alúmina Al₂O₃	Molienda con molino de bolas de zirconio 4 h Calcinación 1,600°C 1h	El caolín de partida contenía 35.7% en peso de Al₂O₃ A mayor relación de aluminio se obtiene mullita con mayor densidad.	La arcilla contenía cuarzo inicialmente Se mostró formación de cristobalita. Requirió de temperaturas elevadas 4 horas de molienda	[17]
Caolín Al₂ Si₂ O₅ (OH)₄ Alúmina Al₂O₃ Boehmita AlO(OH) Aditivos: Trifluoruro de aluminio AlF₃ Trióxido de molibdeno MoO₃	Molienda en Molino de bolas 24 h Cantidades necesarias para relación molar 3:1 Al/Si Boehmita aportó el 25% en mol de Aluminio.	El caolín contenía 45.02% en peso de Al₂O₃. Los aditivos mejoraron la cristalinidad obteniendo morfologías de bigotes, bien definidas.	El tiempo de molienda es bastante elevado Para disminuir la temperatura a 900°C requirió de aditivos costosos	[18]

	4 % en peso de AlF_3 3.5% en peso de MoO_3 Calcinación 900°C 2h	La boehmita redujo la temperatura de obtención al ser más reactiva que la alúmina.		
--	---	--	--	--

Puede observarse que el objetivo de algunas investigaciones es obtener mullita con la mayor pureza posible para analizar sus propiedades particulares, aunque conlleve a procesos con reactivos especializado o aditivos de precios elevados que dificultan la rentabilidad a nivel industria. También puede identificarse que si los tiempos o temperaturas de calcinación disminuyen, otras condiciones o factores deben aumentar, como el tiempo de molienda en molino de bolas, o la calidad del caolín inicial. Por lo anterior, es preciso analizar qué tan ventajosa es la disminución de una condición por el aumento de otra.

1.3. Materias Primas

Para producir mullita, es fundamental utilizar materias primas con altos contenidos de aluminio y silicio. La mayoría de las arcillas cuentan con esta condición; sin embargo, suelen presentar otros compuestos como óxido de hierro y óxido de calcio. Por esta razón se busca que las materias primas tengan una alta pureza desde el origen y que, además, el aluminio y el silicio estén disponibles para reaccionar entre sí, favoreciendo la formación de aluminosilicatos y evitando producir alúmina y sílice por separado. Entre las materias primas más utilizadas como fuente de silicio se encuentran las bentonitas, las cenizas volantes y el caolín, siendo este último el de mayor calidad y en cuanto a la fuente de aluminio se han utilizado materias como la bauxita, γ -alúmina y boehmita, siendo esta última la que cuenta con átomos de aluminio con mayor disponibilidad [19].

1.3.1. Caolín

Entre las fuentes de silicio, se mencionó que el caolín es una de las más utilizadas. Este material es una arcilla que se caracteriza por contener en mayor cantidad un mineral llamado caolinita; sin embargo, dependiendo de su origen, puede contener otros minerales como cuarzo, dickita, nacrita, cristobalita, entre otros. El nombre caolín es de origen chino; nombrado así por el pueblo Kao-Ling de la provincia de Jiangxi; y su uso se remonta desde hace siglos cuando se utilizaba para fabricar porcelanas. En cuanto a sus características, es de color blanco, resiste altas temperaturas, inodoro, mayormente inerte, no es tóxico ni abrasivo. Debido a esto es utilizado en la producción de vidrio y cerámicos; pero también en áreas como la cosmética o la industria del papel [20]. Para el caso particular de México su producción fue de 228 mil toneladas en el 2022, con un crecimiento anual del 2% [21].

1.3.1.1. Caolinita

La caolinita es el mineral más importante del caolín, de hecho, la pureza del caolín depende de que tan grande es la cantidad de este mineral respecto a los otros que pueda contener. La caolinita está ubicada en el grupo de los filosilicatos y su composición química es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; cristaliza en un sistema triclinico, con una estructura laminar tetraédrica para el silicio y octaédrica para el aluminio; con moléculas de agua, cationes y puentes de hidrógeno uniando las láminas (ver Fig. 1.2) [22].

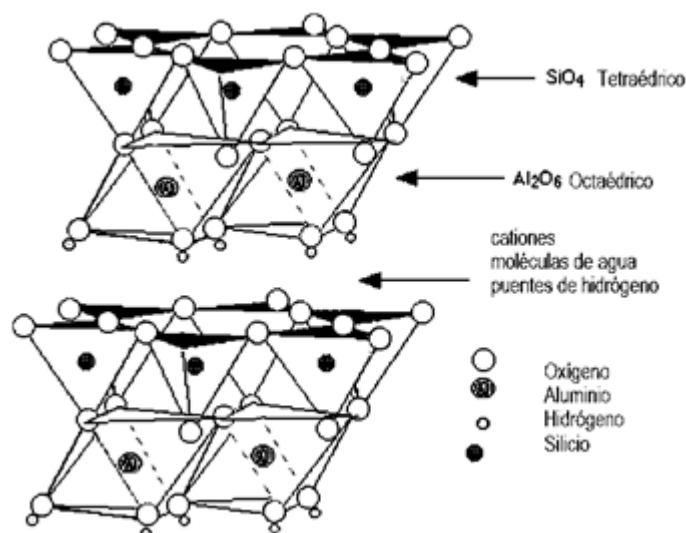


Figura 1.2 Estructura cristalina de la caolinita [22].

1.3.2. Boehmita

En la formación de refractarios, si no hay suficiente aluminio para reaccionar con el silicio, el silicio amorfo se transforma por sí solo en cuarzo, y de cuarzo a cristobalita. En cambio, si la cantidad de aluminio es superior, se favorece la formación de mullita. Si por el origen de las arcillas no se cuenta con una buena relación Al/Si, esta puede complementarse con otros materiales que contengan grandes cantidades de aluminio. Una opción viable como fuente de aluminio es la boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$, un mineral formado por oxihidróxido de aluminio, el cual se descompone fácilmente, tiene buena reactividad gracias a sus grupos hidroxilo y es más asequible que otras fuentes [23]. La boehmita tiene gran importancia industrial, pues este compuesto forma parte de la bauxita, el mineral del cual se obtiene la mayor parte del aluminio que se utiliza en la actualidad. En su forma natural, la boehmita presenta una estructura cristalina ortorrómbica, y su apariencia puede variar desde un blanco puro hasta tonos grisáceos, dependiendo de las impurezas presentes. Además, se ha demostrado que este material puede aumentar su capacidad de interacción con otros minerales, por medio de un proceso llamado peptización, en el cual se forma un tipo coloide que ayuda a dispersar polvos que normalmente se precipitarían, mejorando la interacción uno a uno entre las partículas y evitando procesos como la molienda mecánica. En el caso de la boehmita se requiere de un agente peptizante, como el ácido nítrico, que logre disminuir el pH [24].

1.4. Agentes de combustión

Una alternativa muy poco estudiada para mejorar la obtención de materiales que sólo son producidos a temperaturas elevadas está dada por el uso de agentes de combustión. Estos se definen como aquellas sustancias que inician o promueven la combustión, calcinación o sinterización de los materiales con los que están en contacto, ya que al combustionar u oxidarse producen reacciones exotérmica que transfieren energía a su alrededor, lo que ha demostrado que puede disminuir los tiempos o temperatura requeridos para sintetizar ciertos materiales. Además, presentan un efecto en la cristalinidad (grado de ordenamiento de los componentes del cristal), debido a que, al estar mezclados con las materias primas y someterse al tratamiento térmico en conjunto, forman puntos calientes “hot spots” distribuidos en el material, facilitando el inicio de la cristalización en distintos puntos simultáneamente. El polietilenglicol, glicina, urea, ácido cítrico son ejemplos de estos [25], siendo estos últimos dos los más utilizados por su mayor asequibilidad [26].

1.4.1. Urea

La urea tiene la formula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y es de las pocas moléculas que se consideran orgánicas sin tener enlaces C-C o C-H. Su descomposición comienza desde los 132°C y el calor de combustión es de hasta -631.1 KJ/mol . Al combustionar en contacto con materiales inorgánicos como polvos cerámicos ha demostrado tener un efecto en la composición final del material [27].

1.4.2. Ácido cítrico

El ácido cítrico cuenta con tres grupos carboxilos y por lo tanto tres dobles enlaces lo que la hace una molécula reactiva que fácilmente se descompone. De hecho, a tan sólo 175°C se comienza a degradar exotérmicamente, generando un calor de combustión de $-1,985.308 \text{ KJ/mol}$, el cual se ha utilizado en síntesis de materiales por combustión asistida [28].

Algunos ejemplos de la aplicación tanto de la urea como del ácido cítrico en la obtención de distintos materiales se describen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Uso de agentes de combustión en la obtención de distintos materiales.

Agente de combustión	Material obtenido	Ventajas	Adicionales	Ref.
Urea	Espinelas tipo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	La urea generó una reacción altamente exotérmica entre los polvos lo que mejoró la conversión a producto.	Se comprobó que las relaciones con urea afectaban a la estructura cristalina y el tamaño de partícula de la espinela.	[29]
Urea	Hematita tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$	Se logró sintetizar la hematita a 600°C durante 3 horas de manera fácil y barata gracias a la urea.	La combustión de la urea generó altas temperaturas en tiempos cortos, generando la hematita pero sin dar tiempo a que se produzcan grandes granos, además la liberación del gas de combustión evita que se aglomeren las partículas.	[30]
Ácido cítrico	Titanato de sodio y bismuto dopado con Pr	Al utilizar ácido cítrico se obtuvo una estructura de perovskita favorable para las propiedades requeridas. Generando en el material una constante dieléctrica más	Mencionan haber obtenido mejores resultados con el ácido cítrico que con otros agentes de combustión como la glicina o el polietilenglicol.	[31]

		alta y el tamaño de cristalito optimo.		
Ácido cítrico	Metacaolín a partir de caolín	Gracias a la ácido cítrico se formó la fase metaestable del caolín a menores condiciones.	Durante el proceso de calcinación, la intensidad de las señales obtenidas por DRX disminuyeron en el caolín comprobando la obtencion de metacaolín.	[32]

De los trabajos resumidos en la Tabla 1.2, puede observarse que la combustión de la urea genera reacciones exotérmicas que pueden ayudar a obtener productos de manera más efectiva, además de comprobar que la relación entre la urea y los reactivos puede modificar la cristalinidad [29-30]. Sin embargo falta comprobar la efectividad de estos agentes en materiales como los refractarios.

En el caso del ácido cítrico, ya se ha analizado su comportamiento en la calcinación del caolín para obtener de mullita y se ha concluido que el ácido cítrico tiene efecto en la estructura cristalina y genera materiales con mejores propiedades [31-32].

1.5. Referencias

- [1] “Refractario,” Real Academia Española. Consultado: el 19 de agosto de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.rae.es/diccionario-estudiante/refractario>
- [2] C. A. Schacht, *Refractories Handbook*, 1ra ed. Pennsylvania: Marcel Dekker, 2004.
- [3] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2da ed. John Wiley and Sons, Inc., 1976.
- [4] R. Inoriza, “Introducción a los materiales refractarios,” *Técnica Industrial*, vol. 248, pp. 54-57, 2003. Consultado: el 19 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.tecnicaindustrial.es/wp-content/uploads/Numeros/6/43/a43.pdf>

- [5] “Morgan Advanced Materials Thermal Ceramics,” Products and systems. Consultado: el 20 de enero de 2025. Disponible en: <https://www.morganthermalceramics.com/en-gb/products-systems/insulating-firebricks-firebricks-and-mortars/>
- [6] “Tamaño del mercado de refractarios y análisis de participación tendencias de crecimiento y pronósticos (2024-2029).,” Mordor, Intelligence. Consultado: el 7 de agosto de 2024. Disponible en <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/refractories-market>
- [7] “Materiales refractarios ácidos, neutros y alcalinos.,” Materiales refractarios. Consultado: el 19 de agosto de 2024. Disponible en <https://www.ce-fire.com/2015/06/materiales-refractarios-acidos-neutros-alcalinos/>
- [8] J. C. Vilela y F. Herrero Antolín, “Productos refractarios y semirefractarios no conformados.,” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, pp. 367–373, ISSN: 0366-3175, 1980.
- [9] “Proyecto de clasificación y especificaciones de materiales refractarios.,” *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Ciencia y Técnica*, vol. 2, núm. 3, pp. 151–155, ISSN 0366-3175, 1963.
- [10] W. Cameron, “Exsolution in stoichiometric mullite,” *Nature*, vol. 264, pp. 736–738, 1976, doi: 10.1038/264736a0.
- [11] K. Jones, *The Laser Ablation ICP-MS Analysis of Olivine-Hosted Melt Inclusions from the Mull Plateau Group Lavas, Mull, Scotland*, Cardiff University, 2005.
- [12] R. Roy, D. Das y P. K. Rout, “A Review of Advanced Mullite Ceramics,” *Engineered Science Publisher*, vol. 18, núm. 11, pp. 736–738, 1976, doi: 10.30919/es8d582.

- [13] H. Schneider, J. Schreuer y B. Hildmann, “Structure and properties of mullite-A review,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 28, núm. 2, pp. 329–344, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.
- [14] K. Cui, Y. Zhang, T. Fu, J. Wang y X. Zhang, “Toughening mechanism of mullite matrix composites: A review,” *MDPI AG*, vol. 10, núm. 7, pp. 329–344, 2020, doi: 10.3390/coatings10070672.
- [15] A. Keziz, M. Heraiz, M. Rasheed y A. Oueslati, “Investigating the dielectric characteristics, electrical conduction mechanisms, morphology, and structural features of mullite via sol-gel synthesis at low temperatures,” *Mater Chem Phys*, vol. 325, pp. 4-15, 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129757.
- [16] M. Fu, J. Liu, X. Dong, L. Zhu, Y. Dong y S. Hampshire, “Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, núm. 16, pp. 5320–5331, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.042.
- [17] C. Y. Chen, G. S. Lan y W. H. Tuan, “Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, núm. 15, pp. 2519–2525, 2000. doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00125-4
- [18] J. Ma *et al.*, “Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin,” *Ceram Int*, vol. 44, núm. 11, pp. 13320–13327, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.163.
- [19] V. J. Da Silva *et al.*, “Production of mullite from bentonite clays and alumina residue,” *Materials Science Forum*, pp. 84–89, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.820.84.
- [20] J. T. Klopogge, *Spectroscopic methods in the study of kaolin minerals and their modifications*. Springer, 2018.

- [21] Coordinación general de Minería, “Perfil de mercado del caolín,” Dirección General de Desarrollo Minero, México, pp. 1–46, 2014 . Consultado: el 4 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/692303/3._Perfil_Caol_n_2021__T_.pdf
- [22] S. C. Aboudi Mana, M. M. Hanafiah y A. J. K. Chowdhury, “Environmental characteristics of clay and clay-based minerals,” *Geology, Ecology, and Landscapes*, vol. 1, núm. 3, pp. 155–161, 2017, doi: 10.1080/24749508.2017.1361128.
- [23] T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori y K. Okada, “Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina,” *J Mater Chem*, no. 9, pp. 549–553, 1999, doi: 10.1039/A806728G
- [24] S. Zanganeh *et al.*, “Self-assembly of boehmite nanopetals to form 3D high surface area nanoarchitectures,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 99, núm. 1, pp. 317–321, 2010, doi: 10.1007/s00339-009-5534-2.
- [25] U. Basu, “AFNS Safety, University of Alberta,” Oxidizing Agents. Consultado: el 5 de diciembre de 2024 Disponible en: <https://afns-safety.ualberta.ca/chemical-safety/oxidizing-agents/>
- [26] F. Legorreta-García, L. E. Hernández-Cruz, F. J. García-Delgado, A. María Bolarín-Miró y F. Sánchez De Jesús, “Comparative study of the use of citric acid and urea in the synthesis of calcium manganites doped with Eu, by combustion method,” *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, vol. 32, núm. 1, pp. 1-7 , 2012. ISSN 0255-6952
- [27] C. Muñoz y A. Fernández, *Urea: Synthesis, Properties and Uses*. 1ra ed. Nova Biomedical, 2012.
- [28] A. Muñoz-Villa, A. Sáenz-Galindo, L. López-López, L. Cantú-Sifuentes y L. Barajas-Bermúdez, “Ácido Cítrico: Compuesto Interesante Citric Acid: Interesting

- Compound,” *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, vol. 6, núm. 12, pp. 18–23, 2014.
- [29] K. Yang, J. Su, L. Zhang, Y. Long, X. Lv y Y. Wen, “Urea combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a cathode material for lithium-ion batteries,” *Particuology*, vol. 10, núm. 6, pp. 765–770, 2012, doi: 10.1016/j.partic.2011.12.003.
- [30] Z. Zhang, D. Zhou, X. Bao, G. Huang y B. Huang, “One-pot synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ by urea combustion method as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 5, pp. 2877–2882, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.034.
- [31] K. A. Razak, M. A. Anuar y C. Y. Ng, “The effects of combustion agents on the formation of Bi-based compounds synthesized using the soft combustion method,” in *Advanced Materials Research*, 2013, pp. 156–160. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.620.156.
- [32] C. Zhang, Z. Zhang, Y. Tan y M. Zhong, “The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation,” *Ceram Int*, vol. 43, núm. 1, pp. 1466–1471, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.115.



Ghost Head Nebula, 28 de marzo del 2000.

La moderación presupone el placer; la abstinencia, no. Por eso hay más abstemios que moderados.

-Lichtenberg, Aforismos.

Capítulo II: Metodología

En el presente capítulo se muestra la metodología desarrollada en este trabajo, la cual se dividió en 5 secciones: *i)* descripción de los materiales y reactivos utilizados, *ii)* caracterizaciones realizadas donde se describen los equipos y condiciones de los análisis, *iii)* el procedimiento realizado en los tratamientos térmicos de referencia, *iv)* la metodología propuesta para ajustar la concentración de aluminio en el material por medio de boehmita, *v)* los tratamientos térmicos con el material modificado utilizando agentes de combustión.

2.1. Materiales y reactivos

Se adquirió caolín comercial de la empresa Abreiko, proveniente de Guadalajara, Jalisco, México. Así como Boehmita comercial de la empresa Engelhard.

En grado reactivo se utilizó Ácido Cítrico en polvo marca J.T. Baker al 99.5%, Urea en forma de cristales marca Meyer al 98% y por último, Ácido Nítrico marca Meyer al 68% de pureza.

2.2. Caracterizaciones

2.2.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva

La muestra de caolín se analizó por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), con el fin de determinar su composición elemental. Para dicho análisis se utilizó un detector marca OXFORD modelo INCA PENTA acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV. Las muestras fueron colocadas en un porta muestras con ayuda de cinta de carbono doble cara.

2.2.2. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se empleó para determinar la pureza de las dos materias primas, mediante la identificación de las fases cristalinas presentes en estos. También se utilizó esta técnica para identificar los cambios estructurales que presentaron las muestras tratadas. Todas las

muestras se analizaron en un intervalo de 5 a 30° de 2-theta, con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 0.5 segundos. Se empleó un Difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Discover, el cual cuenta con un haz de electrones provenientes de un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5406 Å. La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante un proceso de indexación utilizando las fichas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

Por medio de la información obtenida con estos análisis se realizaron cálculos de intensidades relativas, tamaño promedio de cristal, distancias interplanares y se cuantificaron las fases cristalinas por Refinamiento Rietveld.

Para los cálculos de intensidades relativas se utilizó el programa Origin [1], con el cual se generó una línea base en los espectros para hacer una sustracción y que todas las señales comenzaran desde cero. A partir de esto, la señal más intensa de cada espectro se tomó como referencia y se le consideró con el valor del 100%, así el porcentaje de intensidad de las demás señales se calcularon en base a esta señal.

Para el cálculo de distancias interplanares se utilizó la Ley de Bragg (Ecuación 2.1) donde n es 1, λ es la longitud de onda de 1.5406 Å, θ es el ángulo de Bragg y d la distancia interplanar de un plano en específico los cuales son identificado con los índices de Miller (hkl), como se representa en la Ecuación 2.1.

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\sin \theta} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Para calcular el tamaño promedio de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer descrita en la Ecuación 2.2 donde K es un valor constante de 0.9, λ es la longitud de onda del haz de electrones de cobre con el que se realizó el análisis que es de 1.5406 Å, θ es el ángulo de Bragg y el espectro y L el tamaño promedio de cristal. En el caso de β o FWHM (por sus siglas en inglés) representa el ancho donde cruza la señal con la mitad de la altura máxima, en la Fig. 2.1 se ejemplifica visualmente este dato. Para contar con un cálculo preciso de este valor se utilizó el programa Peakfit [2], donde todos los valores se obtuvieron con un $r^2 > 0.91$.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

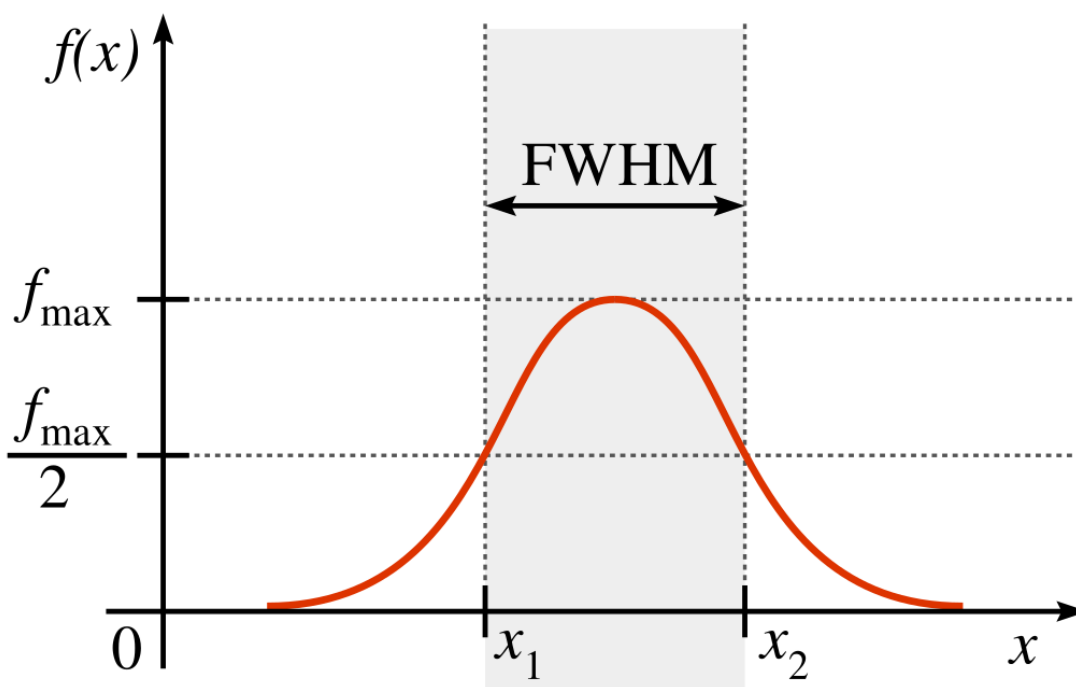


Figura 2.1 Representación del valor FWHM

Para el refinamiento Rietveld, se utilizó el software Profex en el que primero se realizó la identificación de las fases cristalinas cargando los parámetros de red de las fichas cristalográficas con las que cuenta el programa al ser de software libre, además de las condiciones del equipo y radiación utilizada. Primero se calculó el “background” para poderlo descartar, posteriormente se corrieron las muestras hasta que se generó una convergencia en los datos. Todos los valores tuvieron valores de $R_{wp} < 15$. R_{wp} es una medida estadística que refleja un buen ajuste entre el modelo teórico y el experimental y en base a la literatura valores menores a 20 proporcionan resultados fiables [3].

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se utilizó para determinar la morfología de las partículas del caolín y sus diferencias con el material con mayor porcentaje en peso de fase mullita. Los análisis se realizaron en un microscopio JEOL JSM-6610 LV, equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de 20 KeV.

2.2.4. Análisis termogravimétrico.

Se realizó un Análisis Termogravimétrico para identificar las pérdidas que presenta el caolín y boehmita a través de un intervalo extenso de temperaturas, de 500 a 1,200°C. Se utilizó un analizador termogravimétrico de la marca Netzsch modelo STA-449F3 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min usando nitrógeno como gas de arrastre.

2.3. Tratamientos térmicos

Se realizaron distintos tipos de tratamientos térmicos, pero todos tienen en común el uso de una mufla marca THERMO SCIENTIFIC THERMOLYNE F6020C-33-80 con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Una vez alcanzada la temperatura requerida las muestras se mantuvieron durante el periodo especificado para cada una. Gracias a la programación de la mufla después de alcanzado este tiempo el equipo se apagaba automáticamente dejando enfriar las muestras con una rampa promedio de 2°C/min. Una vez, alcanzada una temperatura apta para su extracción (~200 °C) se almacenaban en un desecador para su posterior análisis.

Los primeros tratamientos que se realizaron consistieron en barridos al caolín para identificar la posibilidad de formar mullita al tratar la arcilla por sí sola. Para lo cual se calcinaron muestras de 10 g de caolín en un intervalo de 500°C a 1,200°C durante una hora.

En base a los primeros resultados se generó un nuevo intervalo de análisis, de 1,000°C a 1,200°C, y se estableció un tiempo fijo de 2 horas.

Siendo los 1,200°C y 2 horas las condiciones con resultados más satisfactorios, se trató a las mismas condiciones la bohemita para identificar cómo se comportaba por sí sola y contar con resultados de referencia también.

La elección de las condiciones se basaron además, en trabajos de investigación que anteceden [4-6].

2.3.1. Tratamientos con agentes de combustión

Con el propósito de analizar cómo afecta la adición de agentes de combustión durante los tratamientos térmicos en la formación de mullita, se utilizaron ácido cítrico y urea. Estos fueron triturados en un mortero de ágata, para después ser tamizados en tamiz número 20, que corresponde a un tamaño de partícula de 841 μm , y almacenados en desecador.

Posteriormente, se pesaron 2 muestras de 10 g de caolín y se les agregó un 20% en peso de un tipo de agente de combustión a cada una, mezclándose uniformemente y se calcinaron a 1,200°C por 2 h. La cantidad fue la misma en los dos agentes, con la finalidad de mantener fija esta variable y se optó por este porcentaje por ser el más bajo dentro de los valores trabajados en otras investigaciones [7-8].

2.3.2. Tratamientos con fuente de aluminio.

La metodología propuesta para el aumento en la producción de mullita a pesar de no poder incrementar la temperatura a más de 1,200°C, consistió no sólo en el uso de agentes de combustión sino en mejorar la relación Al/Si de la mezcla inicial, esto gracias a la adición de una fuente de aluminio (boehmita). La metodología empleada fue la siguiente: se pesaron 30 g de boehmita y se adicionaron a 160 mL de agua. Después se realizó el proceso de peptización, en el que se modificó el pH de la mezcla Agua-Boehmita agregando gota a gota ácido nítrico hasta obtener un pH de 2. Posteriormente, se le adicionaron 16 g de caolín a la suspensión y se agitó magnéticamente por 1 h a 400 rpm en una parrilla a una temperatura de 80°C. En seguida, se trasladó la mezcla a una estufa a 100°C por 3 horas. Por último, se trituró el producto en un mortero de ágata hasta tener un polvo uniforme. En la Fig. 2.2 se ejemplifica la metodología descrita con anterioridad.

Para determinar las cantidades mencionadas se realizaron los cálculos necesarios para tener una relación estequiométrica mínima de 3:2 de Alúmina: Sílice y 3:1 de Al:Si [9-11]. También se consideraron diagramas de fase del sistema sílice-alúmina [12], (se presentan ejemplos en la Fig. 4.1 de anexos). Adicionalmente, para que las relaciones se cumplieran en un material que inicialmente ya contaba con polimorfos de óxido de silicio, se utilizaron los resultados del análisis elemental del caolín el cual proporcionó el porcentaje en peso de aluminio y silicio con una desviación estándar menor al 3% y se completó la relación con el aluminio presente en la boehmita.

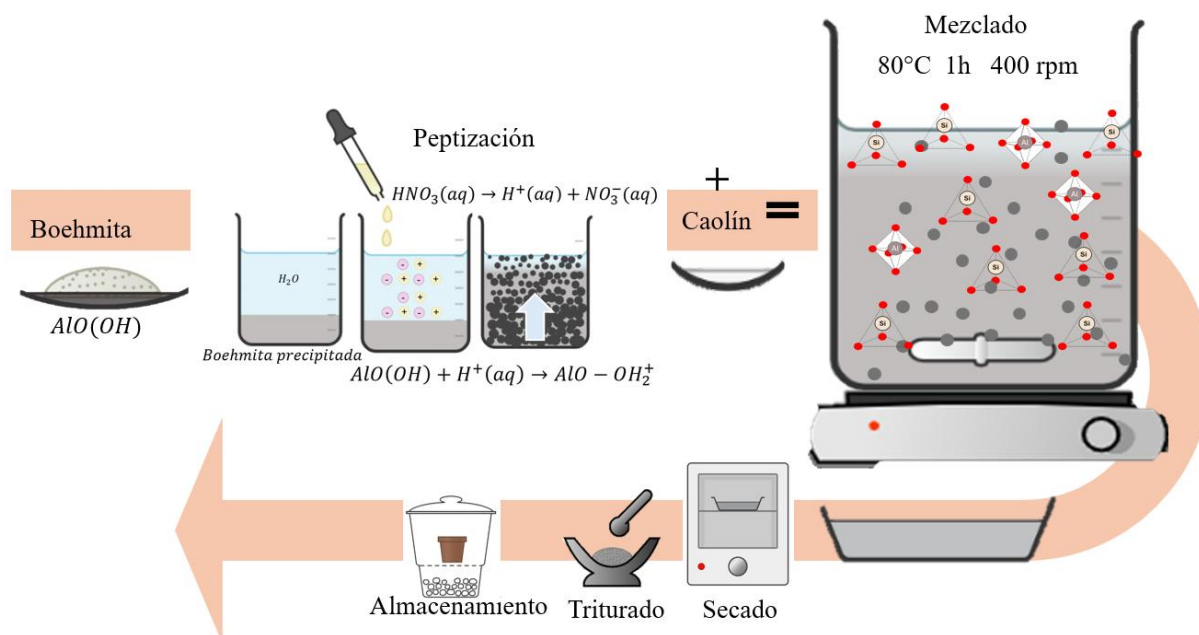


Figura 2.2 Descripción visual de la metodología realizada para mejorar la relación Al/Si

Finalmente, se realizaron nuevos tratamientos térmicos, pero ahora con el material cuya relación Al/Si fue previamente ajustada. Se tomaron 3 muestras de 10 g del material, a la primera se le adicionó 20% en peso de ácido cítrico, a la siguiente el mismo porcentaje pero de urea y la tercera se por si sola. Todas las muestras fueron calcinadas a 1200°C durante 2 horas.

2.4. Referencias

- [1] Origin(Pro), Versión 2022 OriginLab. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [2] Tom O'Haver, peakfit, MATLAB, 2022,
<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23611-peakfit-m>.
- [3] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Loue y P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *International Union of Crystallography Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 36–50, 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [4] M. C. Martelli, E. Mochiutti, J. P. O. Lima y R. De F. Neves, “Quantification of mullite from kaolin wastes from the amazon region: Use of the rietveld method,” *Quim Nova*, vol. 44, núm. 4, pp. 402–409, 2021, doi: 10.21577/0100-4042.20170696.
- [5] H. Yin et al., “Regulation of Reactivity of Calcined Ultrafine Kaolin Products”, *Processes*, vol. 12, núm. 10, 2024, doi: 10.3390/pr12102268.
- [6] P. J. Sánchez-Soto, V. García-Garzón, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, J. A. Sánchez-Garrido y E. Garzón, “Influence of features and firing temperature on the ceramic properties and phase evolution of raw kaolins”, *Constr Build Mater*, vol. 466, 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.140215.
- [7] F. García, L. Hernández, F. García, A. Bolarín y F. Sánchez, “Estudio comparativo del uso de ácido cítrico y urea en la síntesis de manganitas de calcio dopadas con europio, por el método de combustión.” *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 32, núm. 1, p. 18, 2012.
- [8] D. Simmi, K. Verjesh, y T. Shaveta, “Thermochemical Analysis of Urea and Citric Acid-Fuelled Solution Combustion for Zinc-Based Nano Oxide Synthesis”, *Int J Sci Res Sci Eng Technol*, vol. 12, núm. 3, pp. 1315–1326, 2025, doi: 10.32628/ijrsrset2512177.

- [9] J. Ma et al., “Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin,” *Ceram Int*, vol. 44, núm. 11, pp. 13320–13327, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.163.
- [10] J. S. Valente, M. Sánchez-Cantú, E. Lima, y F. Figueras, “Method for large-scale production of multimetallic layered double hydroxides: Formation mechanism discernment,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, núm. 24, pp. 5809–5818, 2009, doi: 10.1021/cm902377p.
- [11] T. Pochwała, R. Kusiorowski, A. Śliwa, y B. Psiuk, “Modification of the microstructure of refractory materials by the impregnation process,” *Ceram Int*, vol. 47, núm. 22, pp. 31843–31851, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.068.
- [12] K. Dana, S. Sinhamahapatra, H. S. Tripathi y A. Ghosh, “Refractories of Alumina-Silica System”, *Transactions of the Indian Ceramic Society* , vol. 73 núm. 1, pp. 1-13, 2014. doi: 10.1080/0371750X.2014.905265.



Nebula NGC 2074, 10 de Agosto del 2008.

Yo no te quiero así,
disfrazada de otra,
hija siempre de algo.
Te quiero pura, libre,
irreductible: tú.
Sé que cuando te llame
entre todas las gentes
del mundo,
sólo tú serás tú.

-La voz a ti debida, Pedro Salinas.

Capítulo III: Resultados y Discusión

En el capítulo III se muestran todos los resultados obtenidos en el presente trabajo, así como el análisis y discusión de estos. Se inicia con los resultados de las técnicas de caracterización realizadas a las materias primas. Después, continua el análisis de las muestras tratadas térmicamente por medio de difracción de rayos X, de donde se obtiene la información necesaria para los cálculos de intensidades relativas, tamaños promedio de cristal, parámetros de red, así como los porcentajes en peso de la fase mullita obtenidos gracias al Refinamiento Rietveld. En base a toda esta información y su cotejo con la literatura también se propone el mecanismo de reacción que se pudo haber generado con la metodología planteada. Se finaliza con un panorama general comparativo respecto a las ventajas y desventajas de cada tratamiento.

3.1. Caracterización de materias primas

3.1.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Los resultados obtenidos a partir del análisis EDS (ver Tabla 3.1), demostraron que el caolín cuenta con un promedio de 58.16% en peso de oxígeno, 27.96% de silicio y 13.46% de aluminio, así como un porcentaje mínimo de titanio de 0.42%. Pudo verificarse que el caolín cuenta con un considerable porcentaje de silicio a comparación del aluminio lo que se considera una desventaja sabiendo que la relación Al/Si en la caolinita es de 1 [1]. En consecuencia, se infiere que este caolín contiene otros minerales a base de silicio distintos a la caolinita [2-3].

Tabla 3.1 EDS realizado a muestra de caolín

Elemento	Porcentaje en peso (%) promedio	Desviación estándar
O	58.16	2.39
Si	27.96	3.09
Al	13.46	2.16
Ti	0.42	0.11
Total	100	

3.1.2. Difracción de Rayos X

El caolín también fue caracterizado por Difracción de Rayos X, y los resultados se presentan en la Fig. 3.1. Las señales de los espectros se compararon con las fichas cristalográficas del Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS por sus siglas en inglés), con el fin de identificar que fases cristalinas están presentes en la muestra, y por ende, su pureza. En la Fig. 3.2 se aprecian las 3 fichas que coincidieron con las señales del espectro, confirmando la presencia de 3 fases cristalinas, caolinita, cuarzo y cristobalita, respectivamente. Primero se encuentra la ficha a) la cual cuenta con las señales más intensas a 24.9° , 21.24° , 20.33° y la más característica a 12.37° , por mencionar sólo algunas, de la ficha PDF:80-0886 perteneciente a la fase caolinita. Después se cuenta con la ficha b) PDF:88-2302 que pertenece al cuarzo con las señales características a los 59.97° , 20.86° y la más característica a los 26.64° . Finalmente se identificó la fase cristobalita con la ficha PDF: 82-1403 al tener las mismas señales a los 36.05° , 31.42° y la más característica a los 21.96° .

Del análisis por DRX se comprobó lo que se suponía con EDS con relación a la existencia de otras fases presenten en el caolín aparte de la caolinita (cuarzo y cristobalita); adicionalmente, sus intensidades son importantes lo que podría significar un elevado porcentaje y, por ende, podría interferir en la obtención de mullita al saber que otras fases pueden llegar a actuar como impurezas.

Que la arcilla contenga cuarzo no es novedad, ya que el cuarzo es uno de los minerales más comunes en la corteza terrestre. En cambio, contener cristobalita es poco frecuente, por ser un material que se genera a condiciones más específicas y elevadas. Al menos para el caso de caolines de otras partes del mundo como China o India es inusual; sin embargo, es más habitual encontrar cristobalita en los caolines Mexicanos debido a cuestiones geológicas de nuestro país al ser una zona que presentó en sus orígenes bastante actividad volcánica y mayor movimiento de placas tectónicas, generando condiciones que facilitan la formación de estos materiales [4-6].

Se realizó un cálculo semicuantitativo, común en trabajos enfocados a análisis por Difracción de rayos X, el cual consiste en calcular las intensidades relativas de las señales más representativas de cada fase cristalográfica [7-8]. Para lo cual, primero al espectro se le generó una línea base y se sustrajo (ver Fig. 3.3), acto seguido se identificó la señal más intensa de todo el espectro la cual representaría el 100% de intensidad relativa, a partir de esto se identifica el porcentaje de la intensidad de las otras señales y se pueden comparar como se observa en la Tabla

3.2. A partir de estos porcentajes resulta claro que la intensidad relativa de las señales de la cristobalita y el cuarzo son menores en comparación a las de la caolinita, pero también es indiscutible el alto porcentaje de la señal de la cristobalita siendo mayor al 50%.

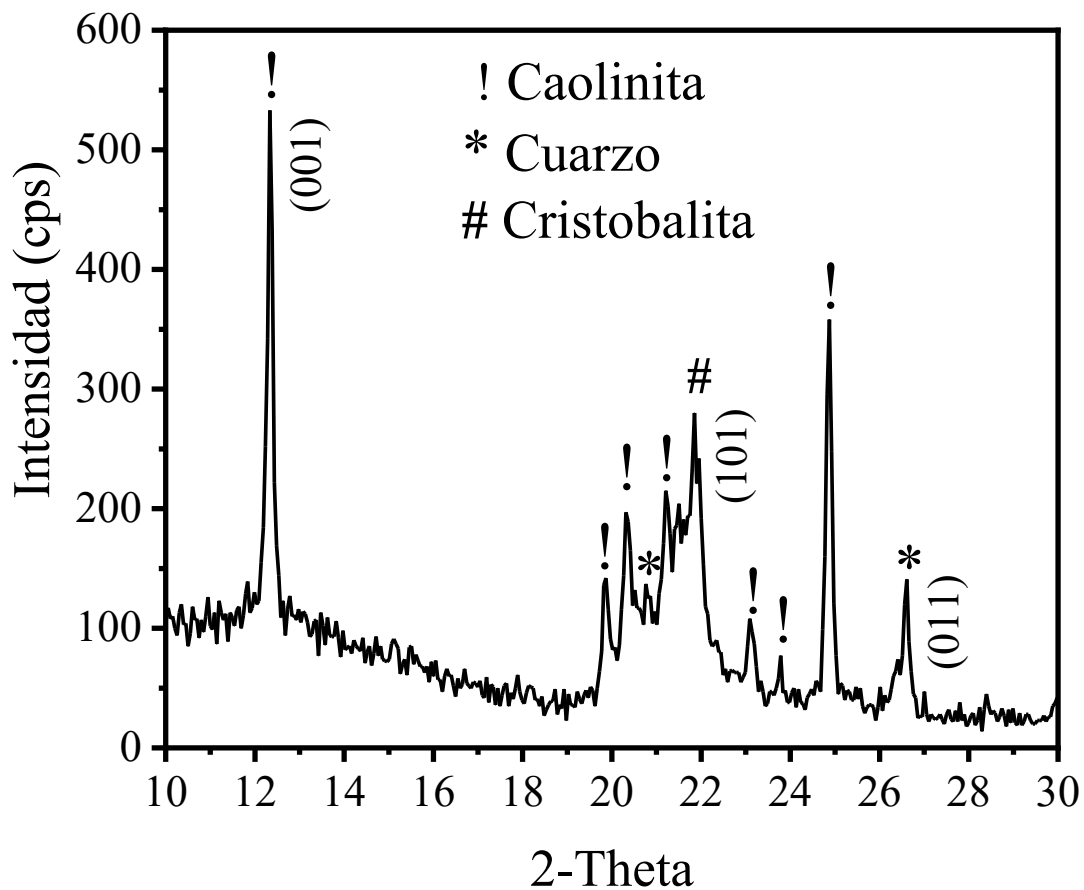


Figura 3.1 Patrón de DRX del caolín comercial

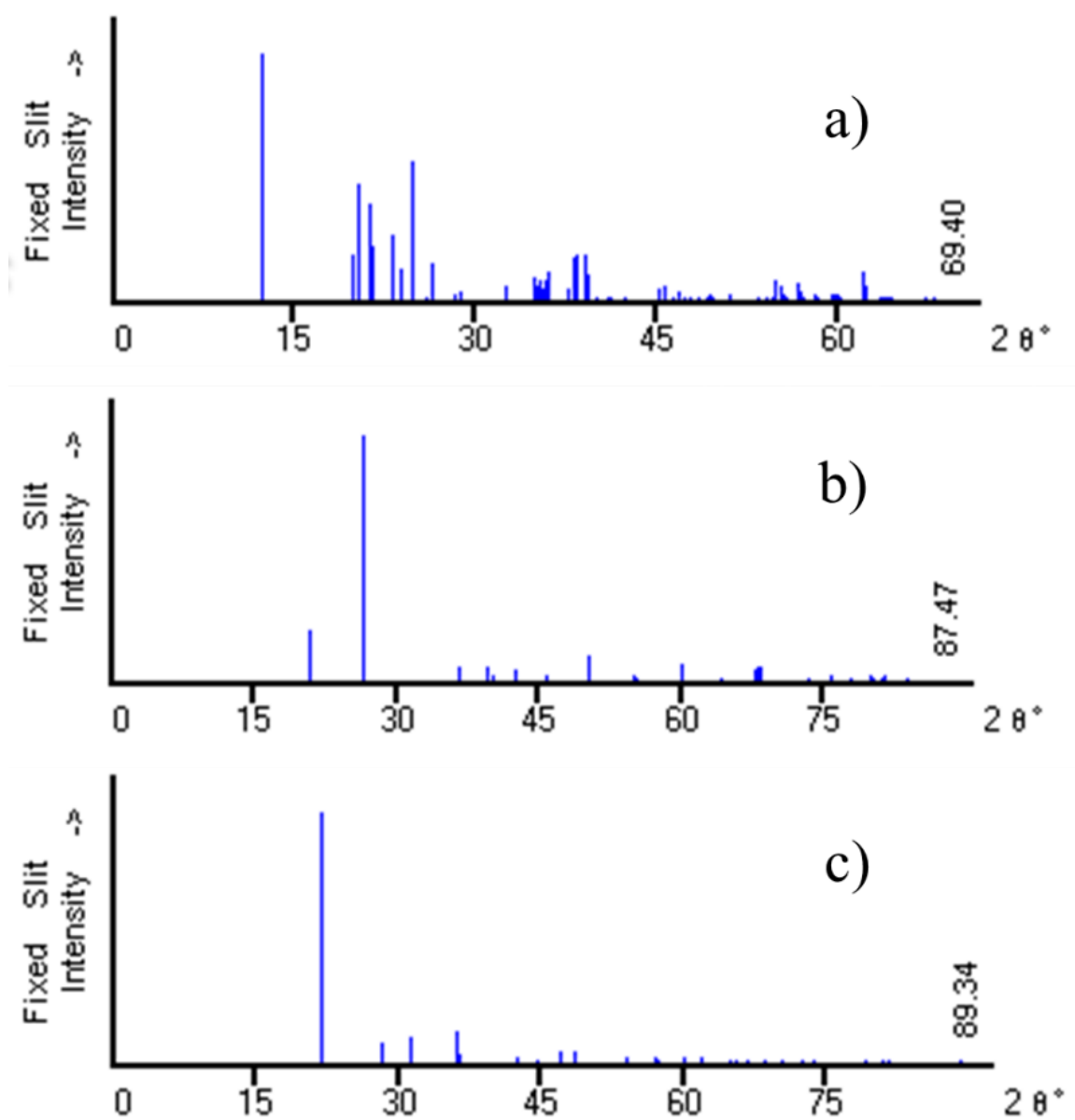


Figura 3.2 Fichas cristalográficas JCPDS correspondientes a: a) Caolinita PDF:80-0886, b) Cuarzo PDF:88-2302, c) Cristobalita PDF: 82-1403.

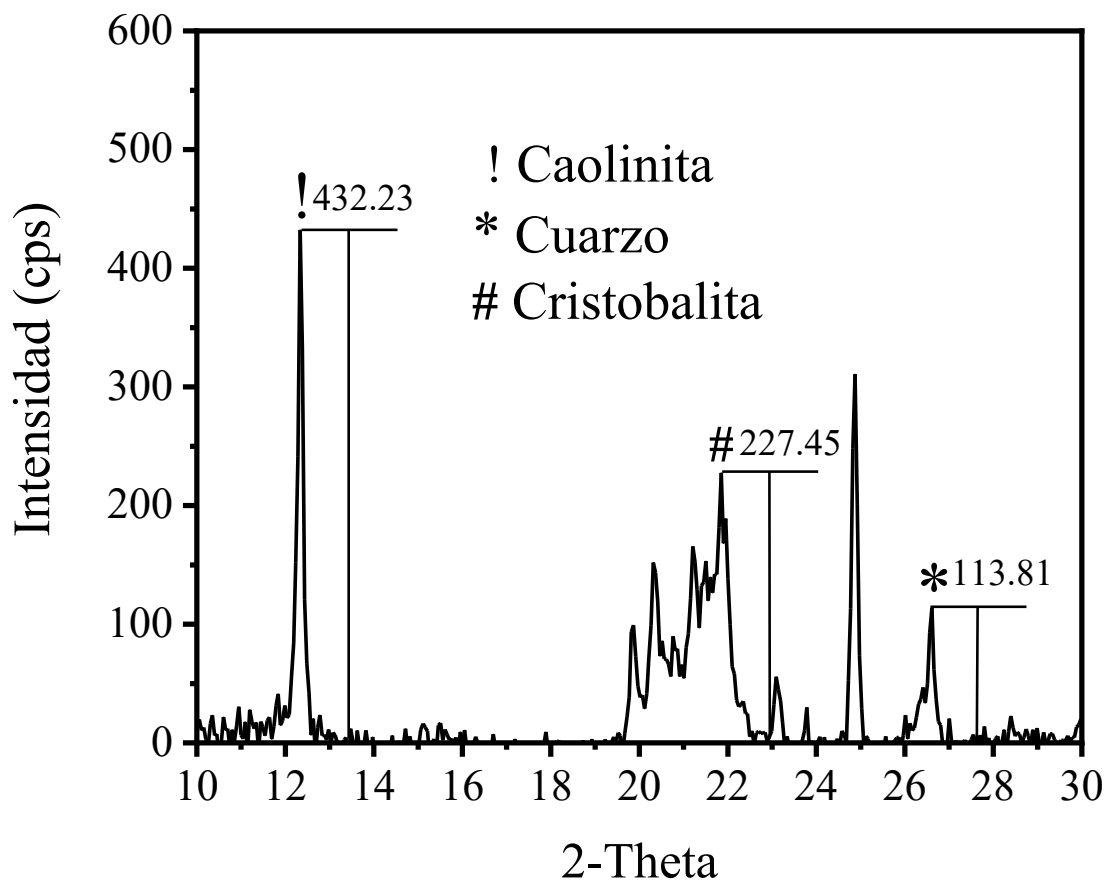


Figura 3.3 Espectro de DRX donde se comparan las intensidades relativas de las distintas fases del caolín comercial.

Tabla 3.2 Relación entre intensidades relativas.

Fase	Intensidad (cps)	Intensidad relativa en base a señal (001) de la caolinita.
Caolinita	432.23	100%
Cristobalita	227.45	52.62%
Cuarzo	113.81	26.33%

Posteriormente, por medio de Difracción de Rayos X también se caracterizó la boehmita, ya que al ser el material que se utilizó para incrementar la concentración de aluminio, era importante identificar que este se presentara en su fase boehmita y no en otras fases las cuales resultan ser más estables y tendrían menos interacción con el caolín. Por medio de este análisis efectivamente se confirmó que se trata de una boehmita con alta pureza al comparar las señales más características de la fase boehmita a 13.68° , 28.25° , 38.34° , 49.15° , 55.48° y 64.96° con la ficha cristalográfica PDF: 03-0065 y no presentar ninguna otra fase adicional (ver Fig. 3.4 y 3.5). Además, comparando el espectro con los de otras boehmitas como los reportados por Y. Yang y colaboradores, se aprecia que se trata de un espectro con señales amplias lo que representa que el material posee tamaños pequeños de cristalito, ideal para cuando se requiere de una materia prima que interactúe con otra como lo es en el presente estudio [9].

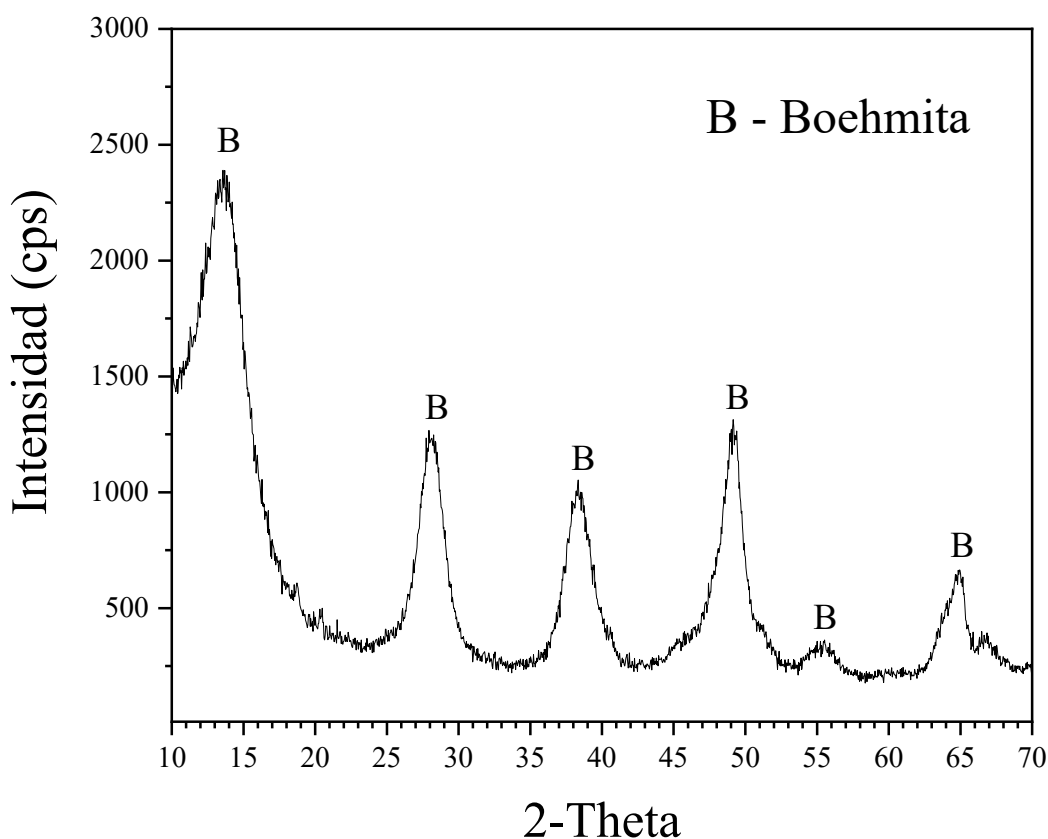


Figura 3.4 Espectro de DRX de Boehmita.

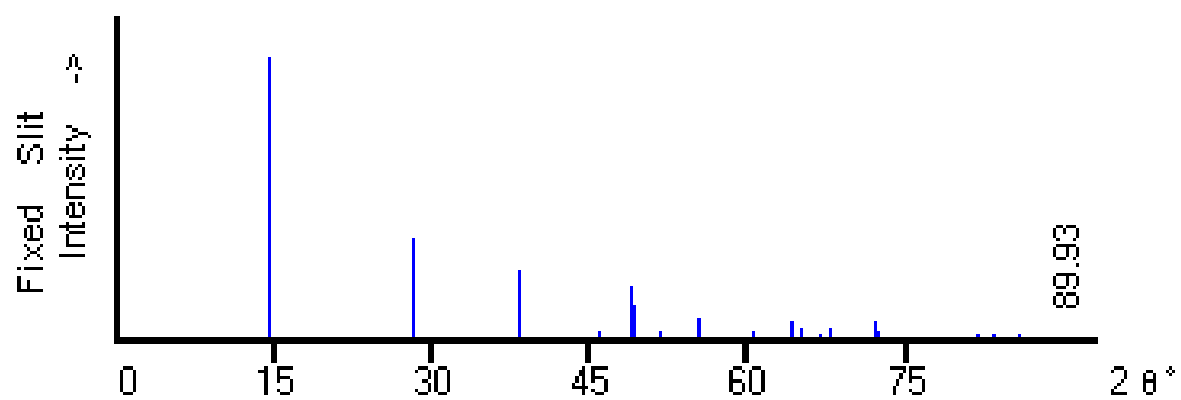


Figura 3.5 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a Boehmita PDF: 03-0065.

3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

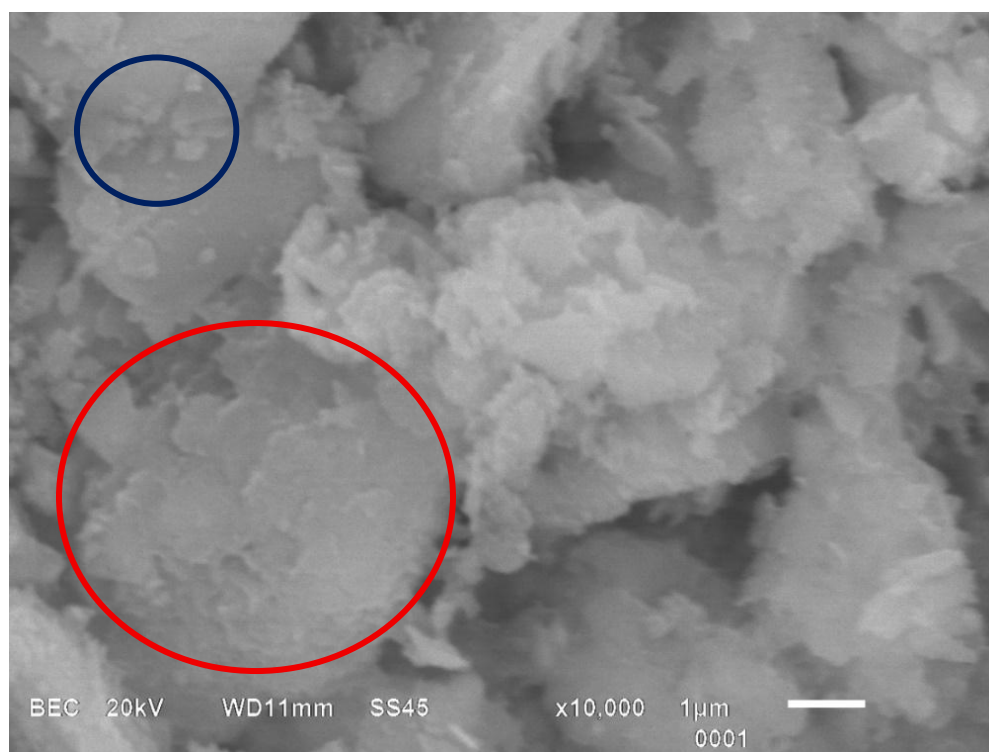


Figura 3.6 Microscopía Electrónica de Barrido de muestra de Caolín a una amplificación de 10,000x.

Subsecuentemente, la muestra de caolín comercial se analizó por microscopía electrónica de barrido con el propósito de analizar la morfología superficial. En la Fig. 3.6 se aprecia la imagen generada a una ampliación de 10,000. En la zona encerrada de color rojo se percibe una morfología laminar o en forma de hojuelas con bordes definidos e irregulares característico de las caolinitas [10] además de granos pequeños dispersos como los encerrados de color azul que son característicos del cuarzo [11] y cristobalita [12]. Confirmando que se trata de una arcilla micronizada de formaciones heterogéneas de entre 2 y 10 μm , donde las de mayor tamaño se deben más bien a aglomerados [13].

3.1.4. Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico al caolín con atmósfera de nitrógeno con el propósito de identificar los cambios en el porcentaje de masa respecto a la temperatura. Los resultados se aprecian en la Fig. 3.7 donde pueden identificarse tres secciones: la primera que parte de la temperatura inicial hasta los 480°C se dio una reducción del 9% en masa que se atribuyó a la pérdida de agua superficial e interlaminar, la segunda de los 480°C a los 580°C con una pérdida del 7% en masa se relacionó con la formación de la fase metaestable en la caolinita, llamada metacaolinita esta etapa se caracteriza por presentar pérdidas de masa en un reducido intervalo de temperatura a causa de la deshidroxilación del material así como el colapso de las láminas; ya en la última sección de los 580°C hasta los 1,200°C sólo se pierde un 10% de masa que se asoció a los últimos remanentes de hidroxilos o a gases atrapados en los poros que se liberan cuando inicia el proceso de sinterizado [14].

En la Fig. 3.8 podemos apreciar el análisis termogravimétrico que se le realizó a la boehmita del cual se identificaron tres secciones, en la primera se aprecia una pérdida en masa de aproximadamente 10% atribuida al agua intersticial que contenía el material, después de los 140°C y hasta los aproximadamente 480°C se identificó la segunda sección con la mayor pérdida de aproximadamente 16% relacionada a la transformación de la boehmita a la fase de transición γ -alúmina donde se pierden por completo los grupos hidroxilo [15]. Finalmente, en la sección tres el material logra cierta estabilidad respecto a la pérdida de masa, ya que en todo este intervalo de temperatura sólo se produce la transformación de γ -alúmina a α -alúmina generando una pérdida del 7% de masa.

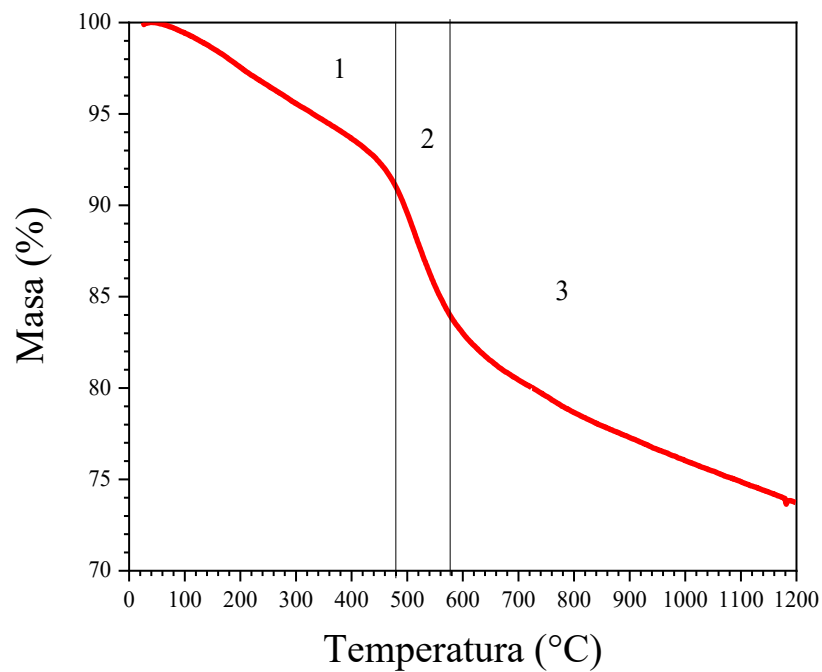


Figura 3.7 Análisis de TGA hasta 1,200°C para el caolín.

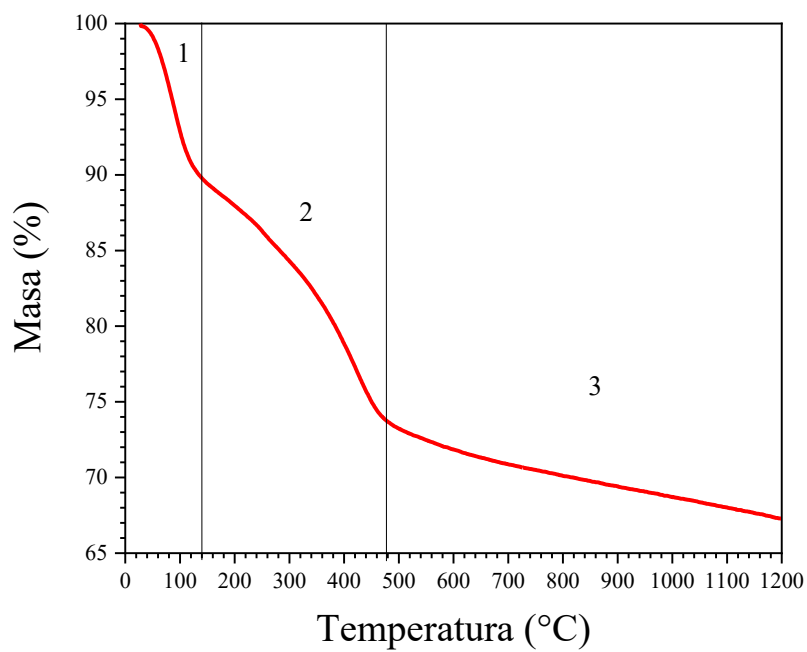


Figura 3.8 Análisis de TGA hasta 1,200°C para la boehmita.

3.2. Análisis de los tratamientos térmicos por Difracción de Rayos X.

Después de finalizar la caracterización de las materias primas se llevaron a cabo todos los tratamientos térmicos descritos en el capítulo 2.

3.2.1. *Análisis del tratamiento térmico de la boehmita.*

En la primera etapa de los tratamientos térmicos, se calentó la boehmita a 1,200°C durante 2 horas, ya que estas condiciones representaron el límite máximo aplicado a las demás muestras. El objetivo fue identificar a que fase se transformaba la boehmita al ser tratada térmicamente por sí sola, para utilizar esta información como referencia más adelante.

En la Fig. 3.9 se observa el difractograma obtenido, al comparar los resultados con la ficha cristalográfica PDF: 11-0661 de la Fig. 3.10 se identifica que se obtiene únicamente la fase α -alúmina. Esto se comprueba al coincidir las señales más características en 25.5°, 35.1°, 43.3° y 57.5°.

La α -alúmina es la fase más estable de todas las transiciones que puede presentar la boehmita durante un tratamiento térmico, A. Boumaza y colaboradores han demostrado que una vez producida esta fase es muy complicado revertir el proceso [16]; además, en el difractograma se identifica que el material formado cuenta con una alta cristalinidad por la forma tan angosta de las señales. Por medio de este análisis se evidenció que la boehmita que no interactuara con el caolín para formar mullita podría transformarse en α -alúmina.

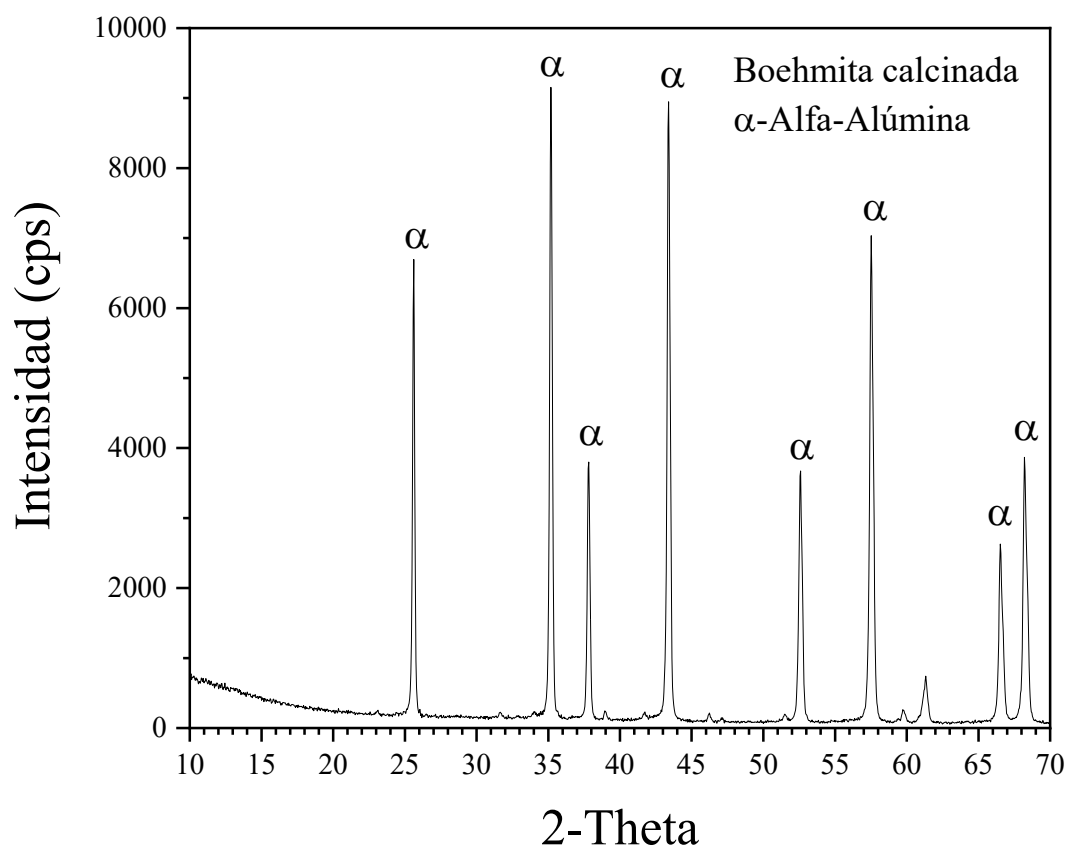


Figura 3.9 DRX de boehmita calcinada a 1,200 durante 2 h.

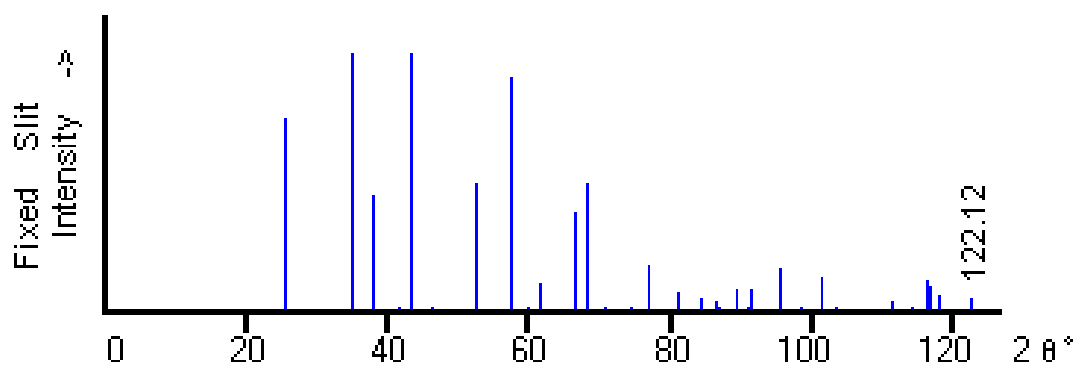


Figura 3.10 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a la α -Alúmina PDF: 11-0661.

3.2.2. Análisis de los tratamientos térmicos del Caolín

3.2.2.1. Muestras de 500° a 1,200°C -1 h

Independientemente de que por el análisis por EDS se demostró que el caolín comercial poseía una relación Al/Si poco adecuada para la obtención de mullita se decidió realizar el tratamiento térmico del caolín para identificar 2 parámetros importantes: i) temperatura de descomposición de la caolinita y ii) obtención máxima de mullita. Por lo anterior, se prosiguió con los tratamientos térmicos al caolín de 500°C a 1,200°C en intervalos de 100°C durante una hora (ver Fig. 3.11), como condiciones iniciales.

Se puede identificar en el difractograma como el caolín a partir de la temperatura de 600°C ya no presenta las señales características del caolín, en específico, las ubicadas en 12.37° y 24.9° de 2-Theta; sin embargo, las señales de cristobalita y cuarzo siguen estando presentes durante todo el intervalo. Además, se demostró que en el extenso intervalo de temperatura de 600 a 900 °C prácticamente no se apreciaron cambios significativos en las fases cristalinas e intensidades de las señales. Hasta después de los 1,000°C las muestras exhibieron cambios significativos, siendo más evidentes los obtenidos a 1,200°C donde se logró identificar con mayor nitidez la formación de una nueva señal a los 16.3°, la cual al comparar con la ficha cristalográfica PDF-882049 de la Fig. 3.12, se confirmó que pertenecía a la fase mullita.

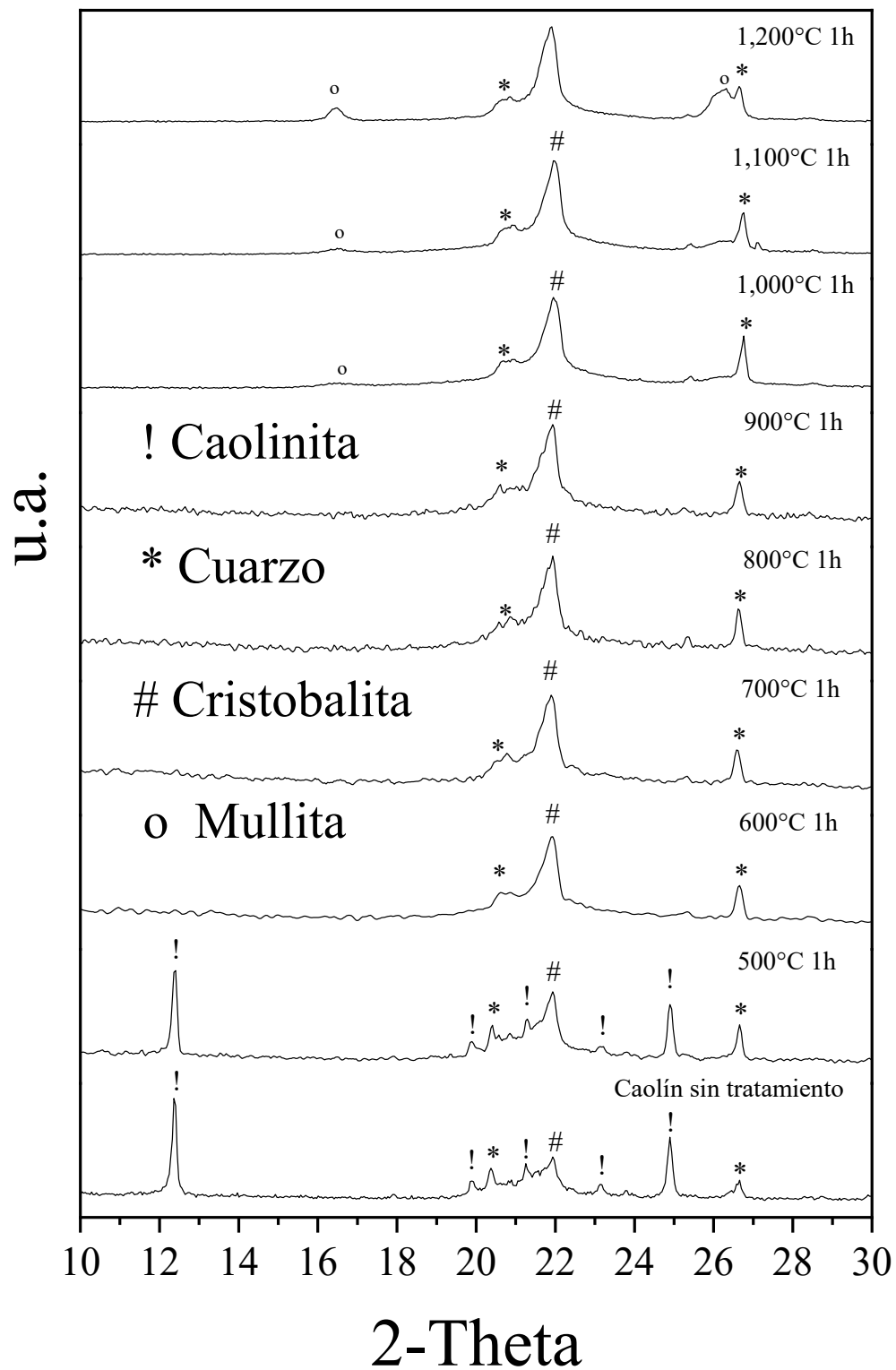


Figura 3.11 Difractograma de muestras de caolín calcinadas de 500 a 1,200°C durante 1 h.

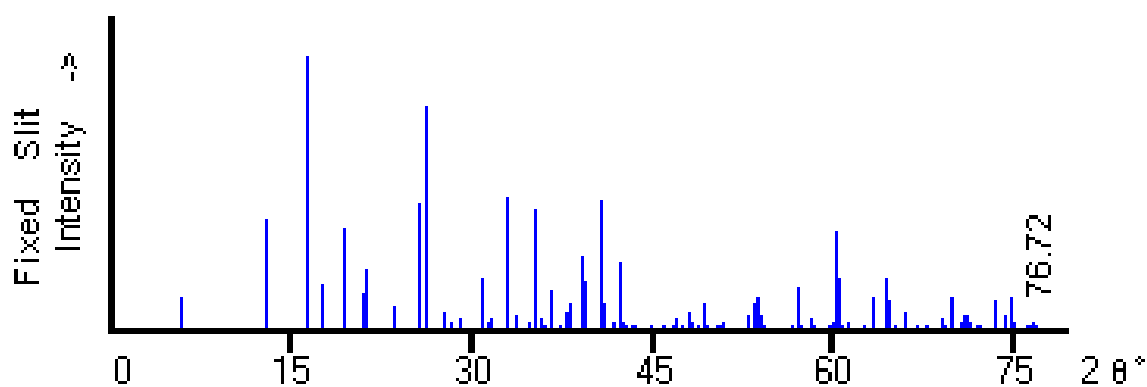


Figura 3.12 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a la mullita PDF-882049.

3.2.2.2. Muestras de 1,000° a 1,200°C -2 h

En base a los resultados anteriores y lo planteado en la literatura se decidió realizar un barrido más, reduciendo el intervalo de 1,000° a 1,200°C donde existe mayor posibilidad de la formación de mullita. En base a la literatura las condiciones que se pueden modificar para tratar de aumentar las señales de la mullita son la temperatura y el tiempo, en este caso la temperatura se tiene restringida a 1,200°C por lo que se duplicó el tiempo a 2 horas.

En los resultados que muestra la Fig. 3.13 se puede apreciar que las señales características del caolín desaparecieron por completo al igual que a una hora. No obstante, la señal de la mullita a 16.3° se presentó con mejor detalle a partir de los 1,000°C. La intensidad de esta señal aumenta respecto a la temperatura, siendo 1,200°C y 2 h las condiciones donde se formó la señal más intensa de la fase mullita. Por otra parte, las fases del cuarzo y cristobalita siguen estando presentes.

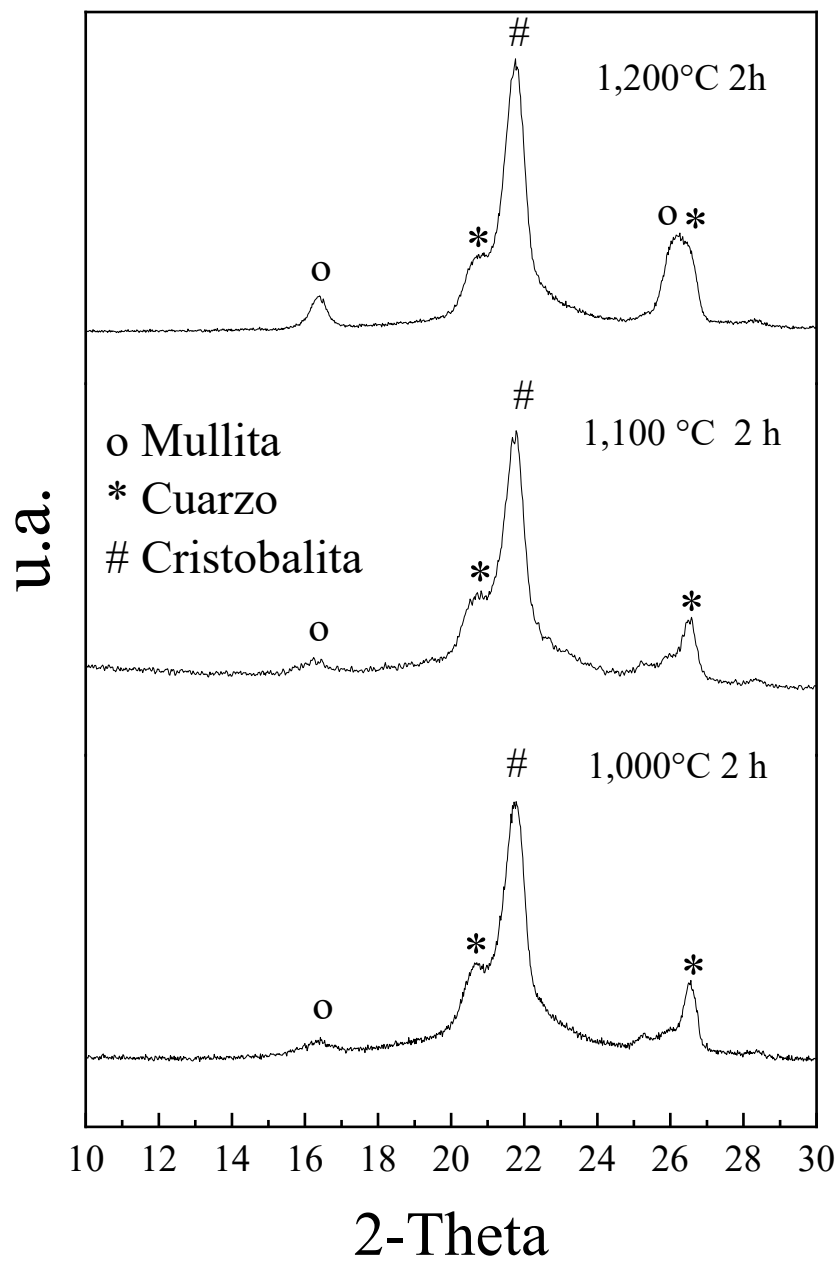


Figura 3.13 Difractograma de tratamientos térmicos para formar mullita a partir de sólo caolín con barrido de 1,000 a 1,200 durante 2 horas.

3.2.3. Análisis de los tratamientos térmicos con Agentes de Combustión

En la Fig. 3.14 se presentan los difractogramas del caolín, caolín con urea y caolín con ácido cítrico a 1,200°C por 2h; en estos pudo apreciarse que los agentes de combustión no promovieron un cambio significativo en la intensidad relativa de la señal de la mullita cuando se utilizaron en el caolín sólo.

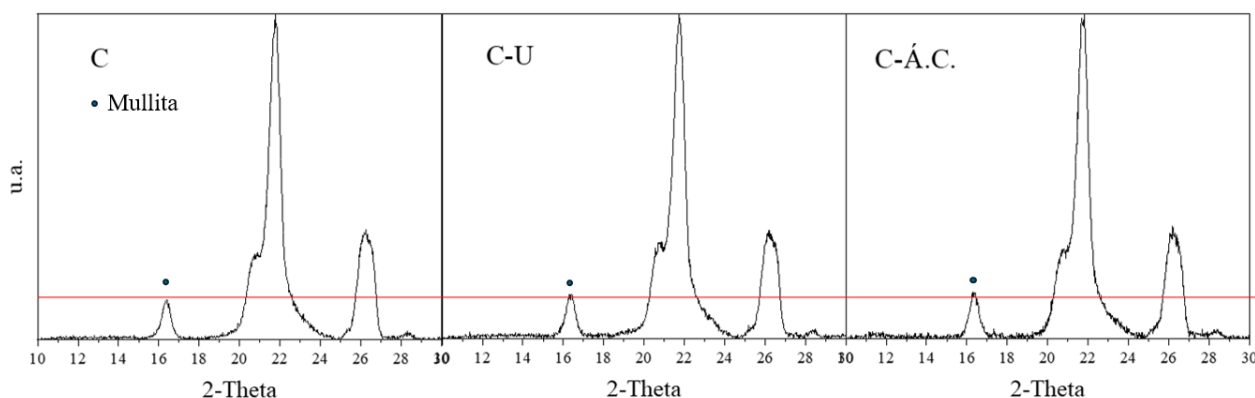


Figura 3.14 Análisis de DRX de caolín, caolín con urea y caolín con ácido cítrico a 1,200°C a 2h.

3.2.4. Análisis de los tratamientos térmicos con fuente de aluminio.

Respecto a los resultados anteriores se corroboró que la relación Al/Si es un parámetro imprescindible en la obtención de la mullita. Por ende, se procedió a realizar los tratamientos térmicos sobre muestras ajustando la relación Al/Si con boehmita como fuente de aluminio: la primera muestra es de la mezcla; caolín y boehmita, la segunda con 20% en peso de urea y la tercera con 20% en peso de ácido cítrico, todas tratadas a 1,200°C durante 2 horas. A continuación, se presenta el espectro de difracción de rayos X de la mezcla de caolín con boehmita (Ver Fig. 3.15). En este se aprecia que no toda la boehmita interactuó con el silicio del caolín para formar mullita, ya que, se aprecian fases cristalográficas como la γ -alúmina y la α -alúmina. La α -alúmina ya se había confirmado que se genera cuando la boehmita se trata térmicamente por sí sola a 1,200°C, pero en esta ocasión se presenta también γ -alúmina, una fase intermedia menos estable que la α -alúmina que normalmente se produce a menores temperaturas o, como en este caso, cuando los

tratamientos térmicos se realizan a mezclas de fases lo que provoca que aunque la temperatura en general del equipo sea alta la energía térmica está distribuida de distinta manera.

Se comprueba la existencia de γ -alúmina en el espectro al compararlas con las señales características en 31.06° , 32.78° , 36.86° , 39.49° , 40.86° y 45.43° de la ficha cristalográfica PDF: 86-1410 que se puede apreciar en la Fig. 3.16.

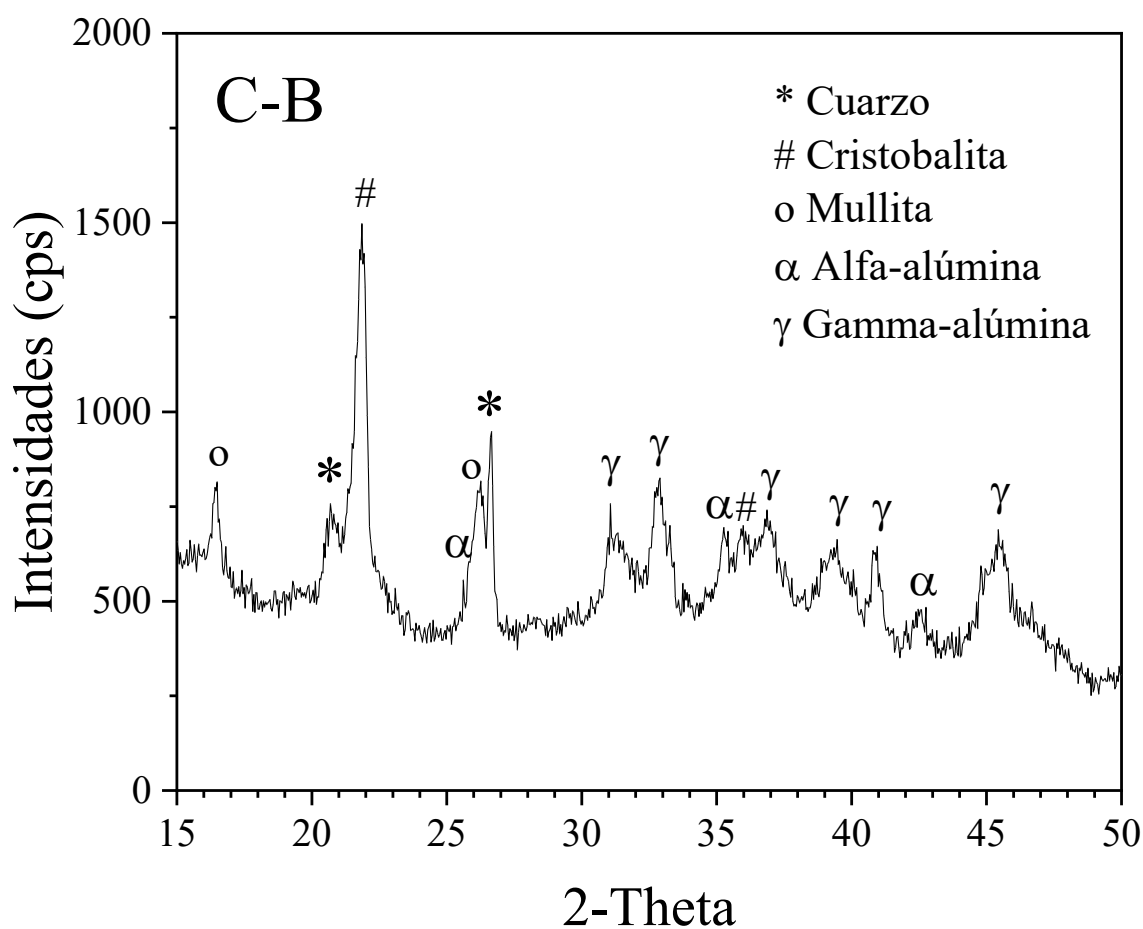


Figura 3.15 Difractogramas de caolín con boehmita a $1,200^\circ\text{C}$ por 2h.

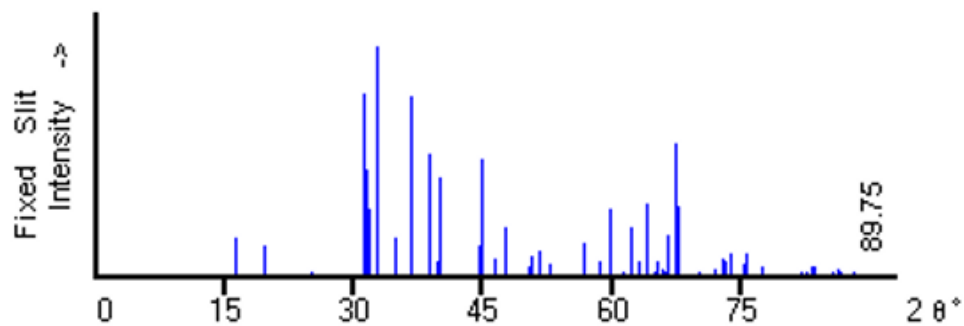


Figura 3.16 Ficha cristalográfica JCPDS correspondiente a γ -alúmina PDF: 86-1410.

En la Fig. 3.17 se aprecian los 3 espectros de las tres muestras con boehmita para apreciar con mayor facilidad el efecto de los agentes de combustión en la señal de la mullita. Se observó que al ya contar con una fuente de aluminio existe un mayor aumento de la intensidad relativa de la mullita al utilizar agentes de combustión.

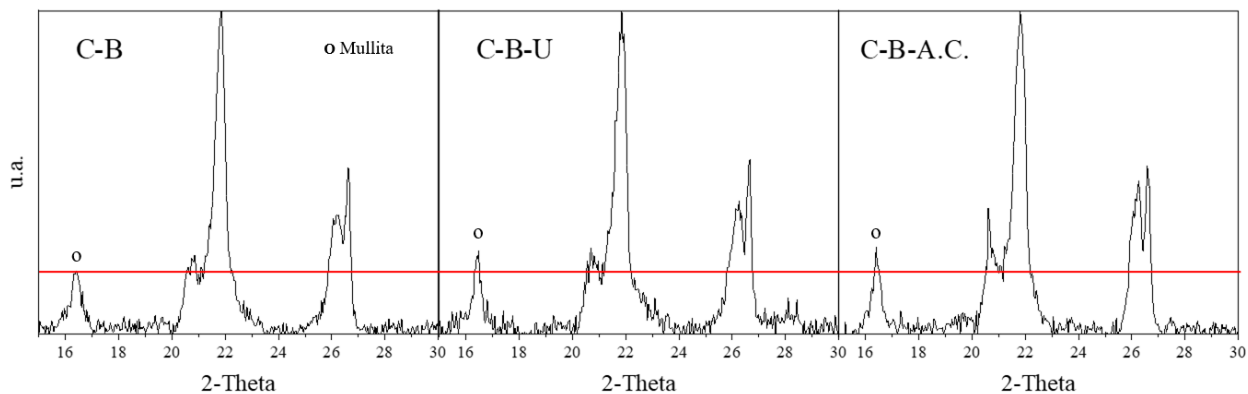


Figura 3.17 Comparación de difractogramas de caolín con boehmita y distintos agentes de combustión a 1,200°C -2h.

3.2.5. Intensidades relativas

Las intensidades relativas son la comparación proporcional de las señales cristalográficas en un espectro de difracción, lo que permite identificar el tamaño de cada señal en relación con la más intensa, a la cual se le asigna un valor del 100%.

Cuando se cuenta con espectros con las mismas fases presentes y la señal más intensa coincide en todos. Puede compararse cualitativamente la intensidad relativa de un plano en específico [17]. En este caso, se calculó en todos los tratamientos la intensidad relativa del plano (110) perteneciente a la mullita, respecto a la señal más intensa en todos los espectros la cual fue la del plano (101) de la cristobalita, elegida también por ser el polimorfo más estable del óxido de silicio y la señal que menos presentó cambios a través de los tratamientos térmicos.

En esta Tabla 3.3 pueden apreciarse los resultados obtenidos, sobre los cuales se pueden realizar las siguientes observaciones: del caolín normal al caolín calcinado se produjo una señal de la mullita con 12.33% de intensidad relativa. Además, se corrobora que el aumento de la señal por los agentes de combustión en el caolín es mínimo al tener sólo un aumento de 1.09% con urea y 2.26% en el ácido cítrico. Sin embargo, se demuestra que la adición de la fuente de aluminio si presenta una mejora más significativa de 7.03% más, de igual forma, al ya contar con la fuente de aluminio los agentes de combustión presentan una mejor función, pues de 19.36% aumentaron a 25.70 y 26.94%, respectivamente.

Tabla 3.3 Cálculo de intensidades relativas.

	Muestra	Intensidad relativa
		(110) Mullita
1	Caolín-Boehmita-Á.C.	26.94%
2	Caolín-Boehmita-Urea	25.70%
3	Caolín-Boehmita	19.36%
4	Caolín-Á.C.	14.59%
5	Caolín-Urea	13.42%
6	Caolín Calcinado	12.33%
7	Caolín Normal	0.00%

3.2.6. Distancias interplanares

Una herramienta más para identificar modificaciones estructurales a causa de los tratamientos térmicos es el cálculo de las distancias interplanares, las cuales se pueden describir como las separaciones que existen entre dos planos cristalográficos. La comparación de estas distancias permite detectar expansiones o contracciones de la red cristalina. A continuación, se presentan los valores de las distancias interplanares de todas las fases presentes en los primeros tratamientos al caolín (ver Tabla 3.4).

De los datos obtenidos se plantea lo siguiente: en la literatura se ha demostrado que el caolín puede llegar a presentar transformaciones cristalográficas significativas alrededor de los 500°C, debido a la deshidroxilación de la caolinita y a su transformación en metacaolinita. La eliminación de los grupos (OH-) que se encuentran entre las láminas de la caolinita disminuyen el volumen de la celda, en específico en el eje z, convirtiéndolo en un material más compacto [14]. Por lo anterior, puede preciarse el efecto de la disminución de la distancia interplanar del plano (001) de la caolinita cuando pasa de 7.1520 a 7.1290Å, confirmando una menor distancia entre las láminas y, por lo tanto, una contracción. Sin embargo, después de los 600°C se deja de apreciar esta señal por su completo colapso y consecuente transformación en metacaolín.

En cambio, en el caso de la mullita se confirmó que la distancia interplanar del plano (110), de los 1,000°C a los 1,200°C, va disminuyendo. Por lo que se deduce que la mullita a estas temperaturas sigue cristalizando, generando con el aumento de la temperatura una estructura más compacta con distancias interplanares cada vez más pequeñas y efectivamente como se menciona en la literatura [18], la mullita a mayor temperatura generará un material más cristalino y compacto lo que le proporciona mejores propiedades físicas.

En cuanto a la cristobalita, en trabajos previos se menciona su gran estabilidad térmica [19] y esto se refuerza al identificar que en casi todo el barrido se presentó la misma distancia interplanar para el plano (101), sólo hasta después de los 1,000°C se puede identificar una pequeña contracción que se diferencia hasta el tercer decimal de las distancias, esto se puede deber a que a esta misma temperatura comienza la formación de mullita, acaparando la energía térmica, provocando en la cristobalita distancias entre los planos aún menores que las que se tenía al principio [20]. No obstante, cuando ya se ha formado la mayor cantidad de mullita a los 1,200°C se volvió a observar un valor de 4.05335Å para la cristobalita.

Por otro lado, para el caso del cuarzo, en investigaciones anteriores se ha demostrado que cuando se trata térmicamente presenta un proceso de expansiones y contracciones entre los 573°C y los 867°C por las transiciones entre α -cuarzo y β -cuarzo[21-22]. En este caso se presentó un efecto similar entre los 600°C y los 900°C con una expansión de 3.3413 a 3.3463 Å que después se revierte. Finalmente, después de los 1,000°C, se redujo la distancia interplanar a 3.3283 Å, lo cual, al igual que en el caso de la cristobalita, se debió al inicio de la formación de la nueva fase mullita, recobrándose una vez más cuando se alcanza la temperatura máxima [23].

Tabla 3.4 Cálculo de las distancias interplanares de distintas fases en caolín sólo y con tratamientos de 1h de 500°C a 1,200 °C.

Distancia interplanar (Å)				
Fase	Caolinita	Mullita	Cristobalita	Cuarzo
Muestra/Plano	(001)	(110)	(101)	(011)
Caolín sin tratar	7.1520	X	4.0491	3.3413
Caolín 500°C 1h	7.1290	X	4.0491	3.3413
Caolín 600°C 1h	X	X	4.0491	3.3413
Caolín 700°C 1h	X	X	4.0491	3.3463
Caolín 800°C 1h	X	X	4.0491	3.3463
Caolín 900°C 1h	X	X	4.0491	3.3413
Caolín 1,000°C 1h	X	5.4380	4.0461	3.3283
Caolín 1,100°C 1h	X	5.4246	4.0461	3.3283
Caolín 1,200°C 1h	X	5.3717	4.0535	3.3413

En la Tabla. 3.5 se presenta un resumen de las distancias interplanares resultantes de las muestras tratadas térmicamente a las mismas condiciones (1,200°C-2h) pero con agentes de combustión y boehmita. Las muestras están ordenadas de menor a mayor respecto la distancia interplanar del plano (110) de la mullita. En esta puede observarse que en general las muestras que utilizaron agentes de combustión presentaron distancias interplanares mayores y por lo tanto materiales más expandidos, lo que puede resultar en materiales menos densos. Este efecto se puede llegar a producir por el calor rápido y local que producen los agentes de combustión al descomponerse, haciendo que los átomos tengan menos tiempo de acomodarse dando estructuras menos ordenadas llegando a perder cristalinidad o que su estructura sea menos compacta [24-25]. De estos dos agentes la descomposición del ácido cítrico es más exotérmica que la de la urea por lo que, es de esperarse que en la tabla la distancias interplanar con este agente sea la más grande.

Tabla 3.5 Cálculo de la distancia interplanar del plano (110) de la mullita en distintas muestras.

Distancia interplanar (Å)	
Muestras tratadas a 1,200°C-2h	
Fase	Mullita
Muestra/Plano	(110)
Caolín	5.3682
Caolín + Boehmita	5.3717
Caolín + Urea	5.3942
Caolín + Boehmita + Urea	5.3977
Caolín + Boehmita + Ácido Cítrico	5.3977
Caolín + Ácido Cítrico	5.4403

3.2.7. *Tamaño promedio de cristal*

El tamaño promedio de cristal es un cálculo que se obtiene por medio de la ecuación de Scherrer, es la media de las dimensiones promedio de los cristales que forman el material y se puede

relacionar con las propiedades finales. En este caso en específico, se calculó con el objetivo de reforzar la comparación del efecto de los distintos tratamientos. En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos. Se ordenaron de menor a mayor, se identifica que los cristales más pequeños corresponden a los tratamientos al caolín con agentes de combustión, seguidos por los que contenían boehmita, finalmente los cristales más grandes se lograron con la muestra de caolín y boehmita alcanzando un tamaño de 273 nm.

En este sentido, se puede comentar, que los agentes de combustión ayudan a obtener tamaños de cristal menores que cuando se tratan por si solos a las mismas condiciones, así como se presentó en la muestra del caolín a 1,200°C donde se obtuvo un valor de 152.44 nm el cual es mayor que los valores de las muestras obtenidas a las mismas condiciones pero con agentes de combustión. Lo mismo ocurrió con las muestras con boehmita, en la última muestra calcinada a 1,200°C durante 2h, se obtuvo un valor de 273.94 nm mucho mayor que los valores de los resultados 6 y 7 a las mismas condiciones.

Yunlong Guo y colaboradores demostraron que al sintetizar cristales de perovskita, el ácido cítrico contribuyó la formación de cristales más pequeños y uniformes [26]. Además, el ácido cítrico modifica el entorno del crecimiento, influyendo en el proceso de cristalización [27]. El crecimiento de los cristales también tiene relación con el tiempo de cristalización, al contar con agentes de combustión se genera mayor energía de reacción con una cristalización más rápida lo que genera cristales pequeños, pero cuando no es así el material tiene más tiempo para reaccionar y cristalizar. Esto mismo pasa con la boehmita, las muestras que la contienen generaron los cristales más grandes, porque seguía habiendo fuente de aluminio lo que contribuía a que continuara la formación del cristal y no se detuviera súbitamente como con las otras muestras [28].

Tabla 3.6 Cálculos del tamaño promedio de cristal de muestras tratadas térmicamente a 1,200°C y 2h.

Tamaño promedio de cristal del plano (110) de la mullita.	
Muestra	<i>nm</i>
1,200 2h A.C.	149.6190
1,200 2h Urea	152.0855
Caolín 1,200 2h	152.4412
1,200 2h Urea-Boehmita	198.5084
1,200 2h A.C.-Boehmita	240.2529
1,200 2h Boehmita	273.9482

3.2.8. Cuantificación de fases

Ahora se presentan los resultados del refinamiento Rietveld de las 4 muestras más representativas donde se formó mullita (ver Tabla 3.7). En estas muestras los Rwp son menores a 15% lo que hace aceptable los valores [29].

El caolín sólo tratado a 1,200°C durante 2h formó un 33.8% de mullita, en cambio la muestra con boehmita y el mejor agente de combustión se generó 50.7% de boehmita, poco más de la mitad de todo el material era mullita, y en comparación con el primer resultado del caolín sólo, se formó un 16.9% más. Además de la gran disminución que hubo en la cristobalita pasando del 50% al 19.7%.

El valor de 50.7% de mullita resulta ser un valor considerable al ser comparado con resultados como el de Cruz Martelli y colaboradores donde obtuvo 62% de mullita y un 32% de cristobalita pero hasta después de calcinar el caolín a 1,500°C [30].

Tabla 3.7 Cálculos de cuantificación de fases por método Rietveld.

Muestra	Rwp	% Mullita	%Cristobalita	%Quarzo	%Alúmina
Caolín Calcinado a 1,200 2h	10.71	33.8	50.0	16.0	-
Caolín-Boehmita 1,200 2h	9.12	46.7	20.0	18.6	14.7
Caolín-Boehmita-Urea 1,200 2h	13.21	47.9	13.8	19.3	19.0
Caolín-Boehmita-A.C. 1,200 2h	11.54	50.7	19.7	16.5	13.1

Finalmente se adjunta en la Tabla. 3.8 una comparativa del mejor resultado obtenido con algunos otros reportados, para apreciar fácilmente las ventajas y desventajas del porcentaje que se obtuvo de mullita respecto la temperatura o la viabilidad de las materias utilizadas en otros casos. Por ejemplo, en los primeros dos casos donde la temperatura es cercana a la utilizada en esta investigación se observa que requirieron de materias primas de alta especificidad como el caolín reactivo KGa-1b o sílica-sol con nitrato de aluminio las cuales superan fácilmente en precio al caolín, boehmita y alguno de los agentes de combustión estudiados. Aún sin considerar que las materias primas utilizadas en esta investigación tienen mayor posibilidad de ser trabajadas a una mayor escala.

En el caso del caolín brasileño el cuál sería el más parecido al caolín mexicano en cuando a fuente de silicio se identifica que lograron formar un 64% de mullita pero sólo hasta temperaturas mayores a los 1,500°C, asimismo su porcentaje de cristobalita fue muy alto a comparación del 19.7% que se obtuvo en este trabajo gracias al uso de boehmita y agentes de combustión.

Tabla 3.8 Comparación de porcentajes de mullita obtenidos con distintas materias primas y temperaturas.

Materia prima	Temperatura	% peso de mullita	% peso de cristobalita	Referencia
Caolín Mexicano Boehmita Ácido cítrico	1,200°C	50.7%	19.7%	Resultados obtenidos
Caolín Brasileño	1,500°C	64.0%	36.0%	[30]
Caolín reactivo de alta pureza tipo KGa-1b.	1,250°C	64.4%	33.1%	[31]
Sílica-sol Nitrato de aluminio	1,200°C	41.0%	No reportado	[32]

3.2.9. Propuesta de mecanismo de reacción.

En la Figura 3.18 se propone un mecanismo de reacción, generado con el programa CaRIne Crystallography [33], para explicar los resultados obtenidos.

Primero, se observa la caolinita, la cual, tras los tratamientos térmicos, perdió paulatinamente sus grupos hidroxilo, transformándose en metacaolinita. Esto se comprobó al desaparecer completamente sus señales características en el espectro de difracción después de los 600 °C.

Por otro lado, se demostró que el caolín requería mayores concentraciones de aluminio para formar mayor cantidad de mullita; por ello se utilizó boehmita. Esta, al ser calcinada, también perdió sus grupos hidroxilo hasta convertirse en una buena fuente de aluminio.

Parte de este aluminio, junto con el proveniente de la caolinita, interactuó con cierto porcentaje de silicio para formar finalmente mullita. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados para favorecer una mejor interacción mediante peptización, no todas las materias primas reaccionaron completamente.

Esto provocó que en las muestras finales permaneciera sílice en forma de cuarzo y cristobalita. Además, la boehmita experimentó varias transiciones, formando fases de alúmina como gamma-alúmina y alfa-alúmina.

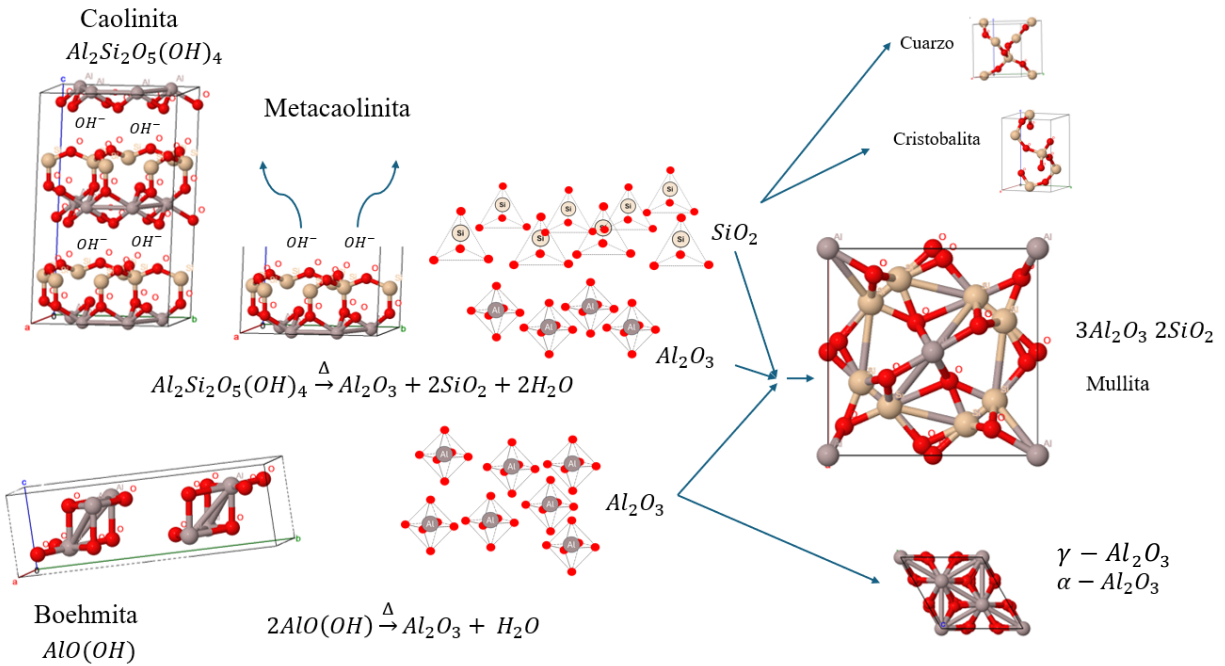


Figura 3.18 Propuesta del mecanismo de reacción de la formación de mullita a partir de Boehmita y Caolín. [33]

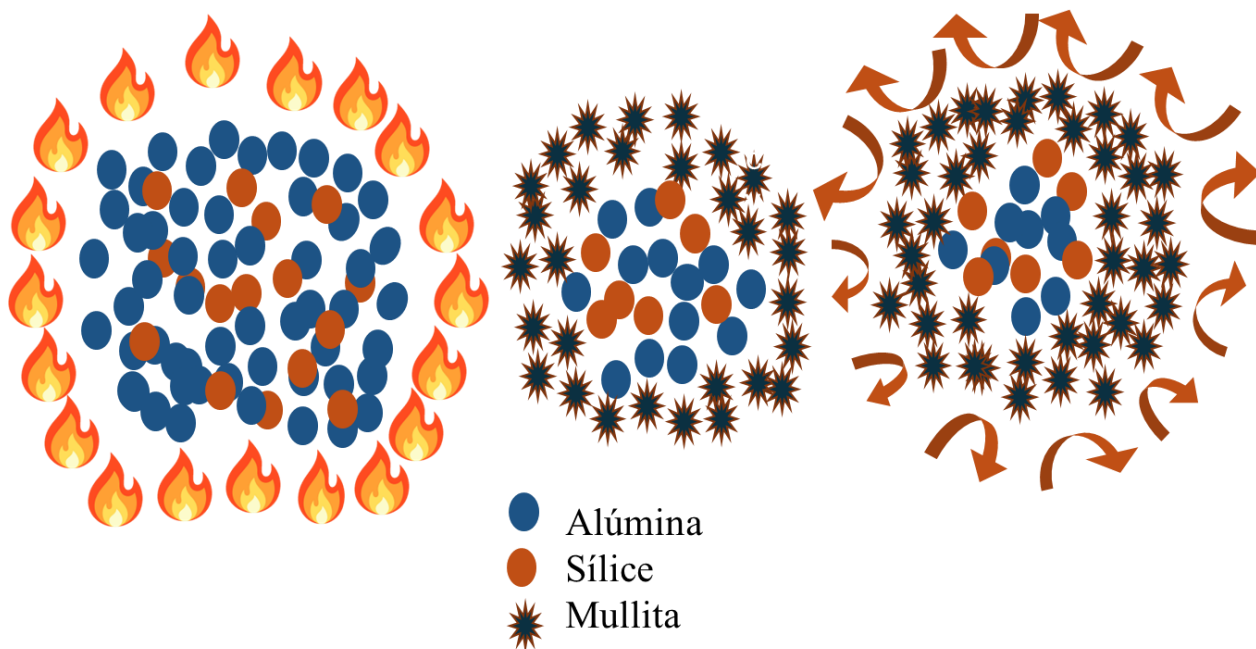


Figura 3.19 Propuesta de formación de mullita superficial.

Por medio del refinamiento Rietveld puede apreciarse que aunque sigue habiendo alúmina y sílice, el proceso tiene cierta limitante y no se transforman todas las materias primas. La teoría propuesta para este fenómeno se ejemplifica en la Fig. 3.19 y se describe a continuación: todas las transformaciones que se presentan no se dan a la par, al generarse la primera mullita esta actúa como lo que es, un refractario de alta estabilidad térmica, imposibilitando la transferencia de energía térmica a los demás materiales, esto lleva a que se siga identificando la presencia de fases como el cuarzo que con tales condiciones su presencia debería ser inexistente. Para evitar este inconveniente, se recomienda mejorar aún más las interacciones entre las materias primas y que la formación de mullita se dé a un tiempo para que no encapsule a los otros materiales dificultando aún más su interacción y generando formaciones independientes. La mullita se da a partir de reacciones en estado sólido a diferencia de la alfa-alúmina y cristobalita que sólo son reorganizaciones de las fases cristalinas lo que explica que se formen con mayor facilidad.

3.3. Microscopía electrónica de barrido de muestra final

Finalmente, en la Fig. 3.20 se muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido correspondiente a la muestra final obtenida empleando de caolín, boehmita y ácido cítrico, tratada a 1,200 °C durante 2 horas.

La imagen revela partículas de tamaños no homogéneos, lo cual es característico de metodologías que emplean diversas materias primas y que, por consiguiente, generan distintos productos. En los agregados de mayor tamaño, como el señalado en color azul, se aprecia la morfología de un material en proceso de sinterización: los contornos de las partículas se vuelven menos definidos, mientras que la superficie se observa más compacta y redondeada. Este comportamiento es esperable debido a la temperatura a la que se sometió la muestra [34].

Por otra parte, en una síntesis controlada de mullita pura suelen observarse morfologías aciculares o en forma de agujas, similares a las que apenas comienzan a distinguirse en el área marcada en color rojo. Estas estructuras sugieren el inicio de un crecimiento unidireccional; sin embargo, su escasa presencia indica que la metodología empleada y las condiciones de tratamiento no fueron suficientes para promover completamente este tipo de morfología [35].

Finalmente, las demás partículas con morfología granular corresponden de manera característica al cuarzo, la cristobalita y las distintas fases de alúmina presentes en la muestra [36].

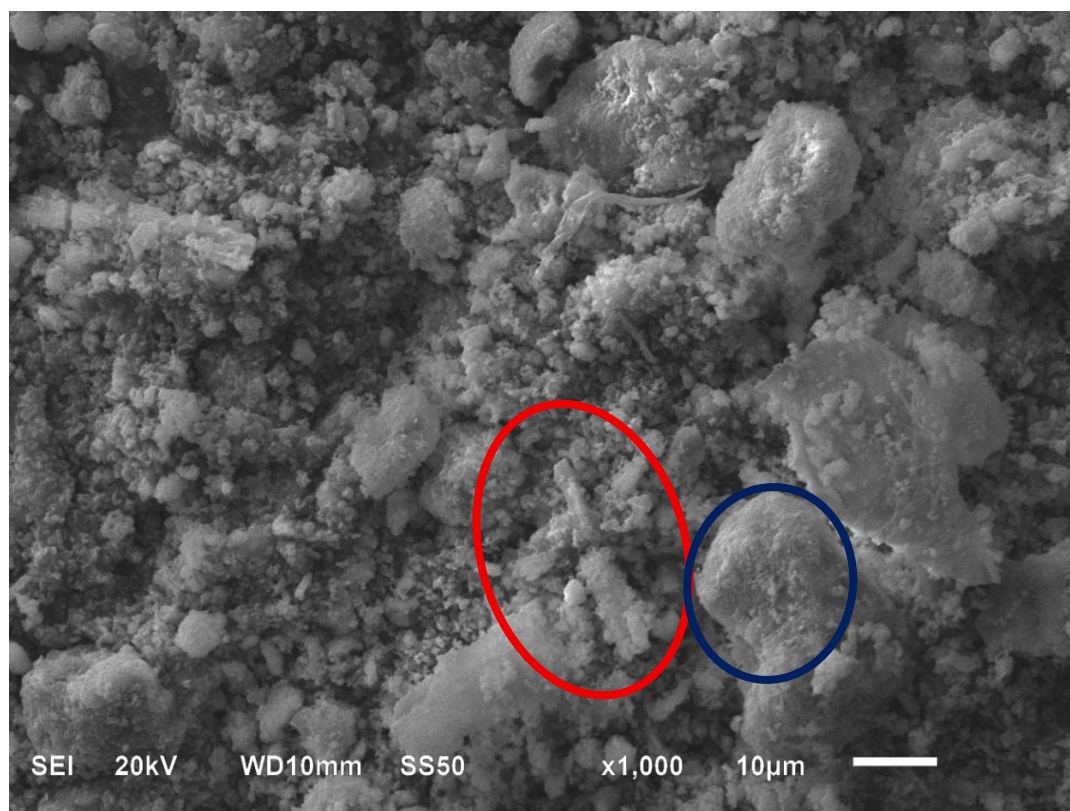


Figura 3.20 Microscopía Electrónica de Barrido de muestra tratada térmicamente de caolín, boehmita y ácido cítrico a 1,200°C y 2 h a una amplificación de 10,000x.

3.4. Referencias

- [1] J. Klopogge, *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*, Springer Mineralogy, 2019.
- [2] C. A. Schacht, *Refractories Handbook*, 1ra ed. Pennsylvania: Marcel Dekker, 2004.
- [3] W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2da ed. John Wiley and Sons, Inc., 1976.
- [4] A. Y. García-Soto, K. Pandarinath, E. Santoyo, y E. Gonzalez-Partida, “Hydrothermal alteration of the surface volcanic rocks at the Acoculco geothermal field, Mexico: a multi-parametric approach”, *Acta Geochimica*, vol. 43, núm. 6, pp. 1037–1053, 2024, doi: 10.1007/s11631-024-00683-5.
- [5] F. Elsass, D. Dubroeuq, y M. Thiry, “Diagenesis of silica minerals from clay minerals in volcanic soils of Mexico”, *Clay Miner*, vol. 35, pp. 477–489, 2000, doi: 10.1180/000985500546954.
- [6] J. F. Parrot, C. R. Núñez, y J. L. P. Prieto, “Geodiversity of Mexico”, *Investigaciones Geográficas*, núm. 115, pp. 1-17, 2024, doi: 10.14350/rig.60903.
- [7] M. Conconi, M. Gauna, y M. Serra, “Quantitative firing transformations of a triaxial ceramic by X-ray diffraction methods”, *Cerámica*, vol. 60, pp. 524–531, 2014, doi: 10.1590/S0366-69132014000400010.
- [8] H. Toraya, “A new method for quantitative phase analysis using X-ray powder diffraction: Direct derivation of weight fractions from observed integrated intensities and chemical compositions of individual phases”, *J Appl Cryst*, vol. 49, núm. 5, pp. 1508–1516, 2016, doi: 10.1107/S1600576716010451.
- [9] Y. Yang, Y. Xu, B. Han, B. Xu, X. Liu, y Z. Yan, “Effects of synthetic conditions on the textural structure of pseudo-boehmite”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 469, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.053.

- [10] N. P. Julien, F. P. Mozalin, L. Raunel, B. S. V. Igor, y M. Joseph-Marie, “Characterization and Evaluation of Some Technological Properties of a Clay Soil Sample Collected at Loudima (Congo-Brazzaville)”, *O A Library Journal*, vol. 11, núm. 06, pp. 1–16, 2024, doi: 10.4236/oalib.1111069.
- [11] W. Li, “Microstructure study of phase transformation of quartz in potassium silicate glass at 900°C and 1000°C”, *Crystals (Basel)*, vol. 11, núm. 12, 2021, doi: 10.3390/cryst11121481.
- [12] U. Nurbaiti y S. Pratapa, “Synthesis of cristobalite from silica sands of Tuban and Tanah Laut”, *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, 2018. doi: 10.1088/1742-6596/983/1/012014.
- [13] X. Tan, F. Liu, L. Hu, A. H. Reed, Y. Furukawa, y G. Zhang, “Evaluation of the particle sizes of four clay minerals”, *Appl Clay Sci*, vol. 135, pp. 313–324, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.10.012.
- [14] M. Izadifar *et al.*, “Comprehensive examination of dehydroxylation of kaolinite, disordered kaolinite, and dickite: experimental studies and density functional theory.”, *Clays Clay Miner*, vol. 68, núm. 4, pp. 319–333, 2020, doi: 10.1007/s42860-020-00082-w
- [15] V. R. Jokanović, V. Jokanović, B. Jokanović, B. Marković-Todorović, y Z. Marković, “Synthesis and characterization of hydrothermally obtained colloidal pseudoboehmite/boehmite”, 2009. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/259225266>
- [16] A. Boumaza *et al.*, “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study”, *J Solid State Chem*, vol. 182, núm. 5, pp. 1171–1176, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.02.006.
- [17] A. Ali, Y. W. Chiang, y R. M. Santos, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions”, *Minerals*, vol. 12, núm. 2, 2022, doi: 10.3390/min12020205.

- [18] T. Pochwała, R. Kusiorowski, A. Śliwa y B. Psiuk, “Modification of the microstructure of refractory materials by the impregnation process,” *Ceram Int*, vol. 47, núm. 22, pp. 31843–31851, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.068.
- [19] K. Thieme, L. Ortmann, y C. Thieme, “Microstructural insights into the stabilization of β -cristobalite”, *Ceram Int*, vol. 2, pp. 2-11, 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.05.114.
- [20] Hao. Yan *et al.*, “Cristobalite-suppressed Al–SiO₂ ceramic coatings: DFT-guided nanoparticle design for durable oxidation resistance”, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 14, pp. 367–378, 2025, doi: 10.26599/JAC.2025.9221090.
- [21] A. N. Nikitin, G. V. Markova, A. M. Balagurov, R. N. Vasin, y O. V. Alekseeva, “Investigation of the structure and properties of quartz in the α - β Transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy”, *Crystallography Reports*, 2007, pp. 428–435. doi: 10.1134/S1063774507030145.
- [22] Z. Wei *et al.*, “Migration Mechanisms of Al³⁺/Li⁺ Lattice Impurities during Phase Transition from α -Quartz to β -Quartz: An Implication for Purification of High-Purity Quartz”, *Minerals*, vol. 13, núm. 10, 2023, doi: 10.3390/min13101280.
- [23] S. Machmudah, A. Riyanto, A. Rosyidy Hilmi, S. Y. Purwaningsih, M. Mashuri, y S. Pratapa, “Thermomechanical properties of PVA composites reinforced with rice husk-derived silica polymorphs”, *Materials Research Innovations*, vol. 37, pp. 201–211, 2025, doi: 10.1080/14328917.2025.2458873.
- [24] V. S. Tulyaganove et al., “Investigation of the phase formation of porcelain-faience composite materials.”, *Turkish Journal of Computer and Mathematics Education*, vol. 12, núm. 13, pp. 3193–3199, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.proquest.com/scholarly-journals/investigation-phase-formation-porcelain-faience/docview/2623931753/se-2>

- [25] V. A. Kukartsev et al., “X-ray Diffraction Phase Analysis of Changes in the Lattice of Pervouralsk Quartzite upon Heating”, *Minerals*, vol. 12, núm. 2, 2022, doi: 10.3390/min12020233.
- [26] Y. Guo *et al.*, “Citric Acid Modulated Growth of Oriented Lead Perovskite Crystals for Efficient Solar Cells”, *J Am Chem Soc*, vol. 139, núm. 28, pp. 9598–9604, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b03856.
- [27] C. Zhang, Z. Zhang, Y. Tan, and M. Zhong, “The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 1, pp. 1466–1471, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.115
- [28] S. C. Aboudi Mana, M. M. Hanafiah, and A. J. K. Chowdhury, “Environmental characteristics of clay and clay-based minerals,” *Geology, Ecology, and Landscapes*, vol. 1, núm. 3, pp. 155–161, 2017, doi: 10.1080/24749508.2017.1361128.
- [29] R. G. Escudero, J. A. Guillén, y R. E. S. Pérez, “Application of the Rietveld Method to Quantify Mineral Phases in a Kaolin Mineral”, *European Journal of Theoretical and Applied Sciences*, vol. 1, núm. 6, pp. 393–398, 2023, doi: 10.59324/ejtas.2023.1(6).38.
- [30] M. C. Martelli, E. Mochiutti, J. P. O. Lima y R. De F. Neves, “Quantification of mullite from kaolin wastes from the amazon region: Use of the Rietveld method,” *Quim Nova*, vol. 44, núm. 4, pp. 402–409, 2021, doi: 10.21577/0100-4042.20170696.
- [31] N. Soro, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas y J. P. Laval, “Role of Iron in Mullite Formation from Kaolins by Mössbauer Spectroscopy and Rietveld Refinement,” vol. 86, núm. 1, pp. 129–134 2003. doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03289.x.
- [32] F. W. Fernandes, T. M. B. Campos, L. de S. Cividanes, J. P. B. Machado, E. A. N. Simonetti y G. P. Thim, “Influence of ethylene glycol on the mullite crystallization

processes analyzed by Rietveld refinement,” *Journal of Aerospace Technology and Management*, vol. 5, núm. 4, pp. 431–438, 2013, doi: 10.5028/jatm.v5i4.273.

- [33] Laclavetine, K. Programa Carine Crystallography versión 3.1.
- [34] J. Sun, Y. Su, Q. Zhao, y G. Wang, “Study of the High-Temperature Sintering Characteristics of Boron Oxide Composite Silicon-Based Ceramics”, *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 14, núm. 23, 2024, doi: 10.3390/app142311179.
- [35] J. Sun *et al.*, “High strength mullite-bond SiC porous ceramics fabricated by digital light processing”, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 13, núm. 1, pp. 53–62, 2024, doi: 10.26599/JAC.2024.9220835.
- [36] R. Di Febo *et al.*, “Recognizing and understanding silica-polymorph microcrystals in ceramic glazes”, *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, núm. 15, pp. 6188–6199, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.063.

Conclusiones

- Se evidenció la presencia de cristobalita y cuarzo en el caolín estudiado, lo que constituye un rasgo distintivo frente a caolines de otras regiones y contribuye a identificar qué implicaciones tendría su uso como materia prima en futuras investigaciones.
- Por medio de tratamientos térmicos y su análisis por difracción de rayos X, se comprobó que el caolín estudiado transformó su contenido de caolinita en metacaolinita a partir de los 600°C tras 1 hora de tratamiento. Además, se inició la formación de mullita a partir de los 1,000°C durante 1 hora.
- Los análisis demostraron que el caolín no presentaba una concentración suficiente de aluminio para continuar formando mullita, aunque se incrementaran las condiciones de los tratamientos térmicos o se emplearan agentes de combustión. En consecuencia, se mejoró la relación Al/Si mediante la incorporación de boehmita, lo que permitió obtener un mayor porcentaje en peso de mullita.
- Los agentes de combustión alteraron factores como la distancia interplanar y el tamaño de cristal promedio. Factores a considerar en futuras investigaciones si el objetivo es obtener una mullita con propiedades específicas.
- Gracias a la cuantificación por el método Rietveld, se estimó una formación de 50.7 % en peso de fase mullita a partir de caolín mexicano, boehmita y ácido cítrico tratado térmicamente a 1,200°C durante 2 horas, lo cual se comparó con trabajos que anteceden y se concluyó que es un porcentaje favorable considerando la calidad del caolín trabajado.
- Se determinó que esta arcilla requiere de pretratamientos sofisticados para competir con las altas calidades de las arcillas importadas; sin embargo, es posible su uso. El identificar las otras fases cristalinas presentes ayuda a conocer mejor la materia prima y así determinar qué implicaciones tendría en la formación del material refractario final.
- Se reafirmó la importancia del tipo de formulación en la que se encuentran las materias primas; por ejemplo, la boehmita al ser un oxihidróxido, tuvo una mejor interacción con el silicio del caolín en comparación con trabajos posteriores donde se utiliza óxido de aluminio. Sin embargo, se propone continuar mejorando la interacción para evitar la formación de polimorfos.

Anexos

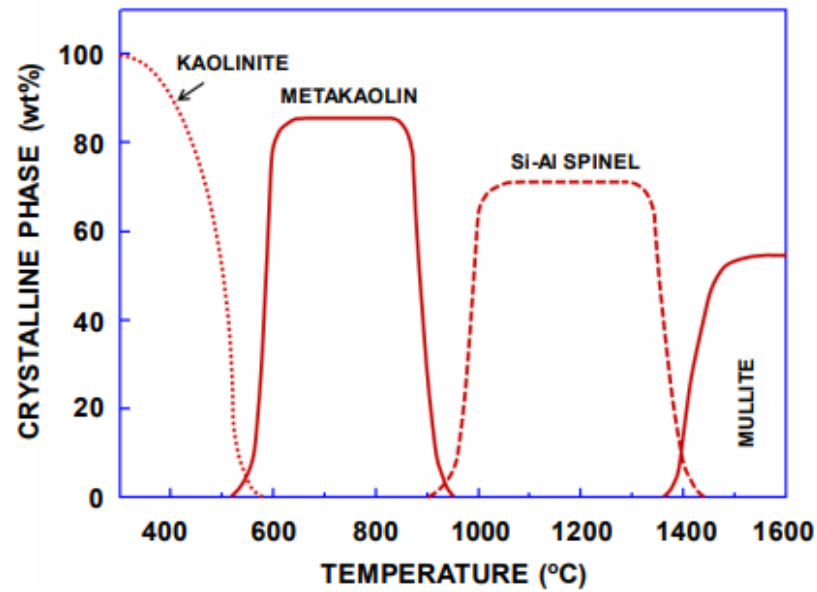
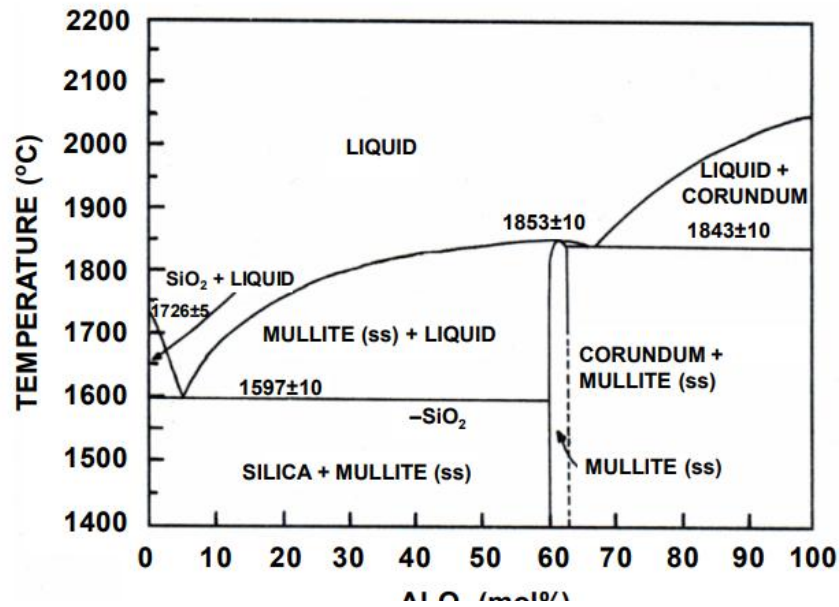


Figura 4.1 Diagrama de fases para la formación de la mullita.

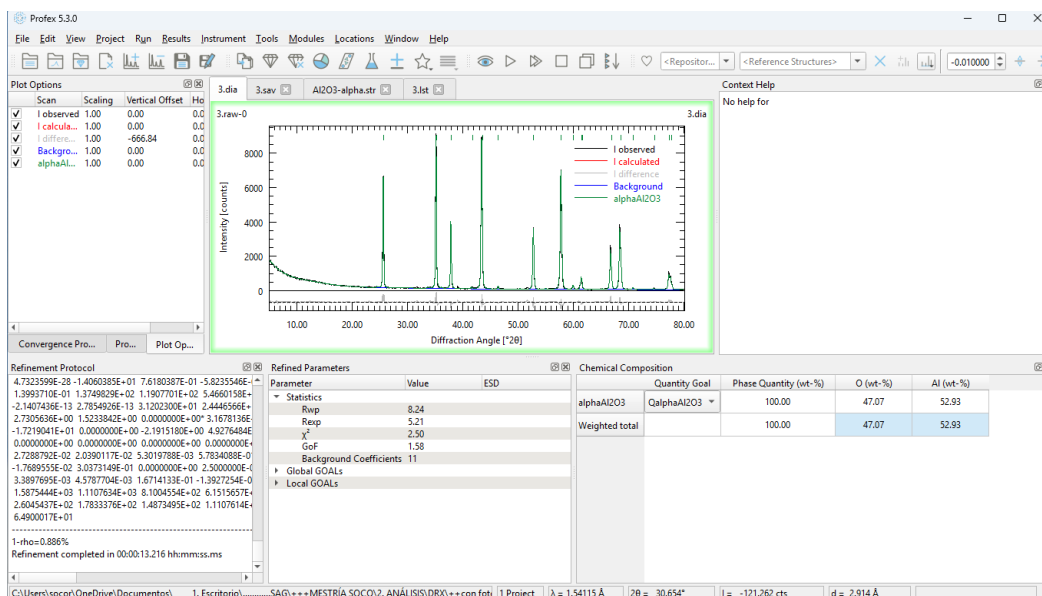


Figura 4.2 Visualización del ambiente de trabajo Profex en la realización de un refinamiento.

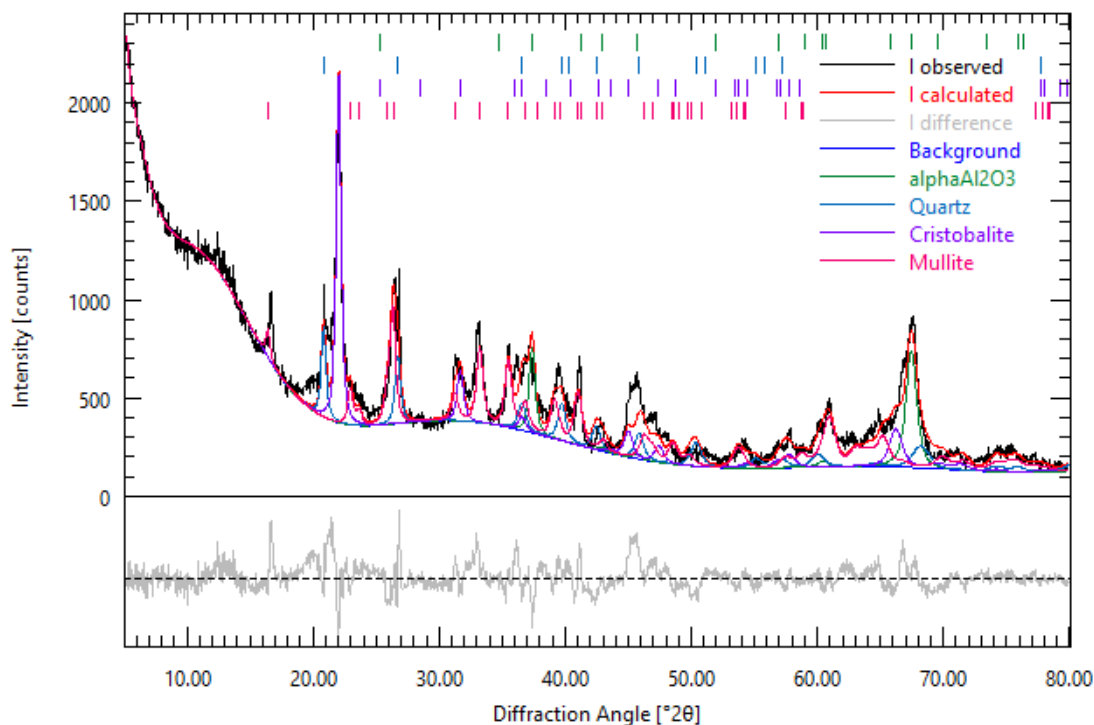


Figura 4.3 Ejemplo de refinamiento Rietveld realizado a la muestra de caolín con boehmita y ácido cítrico calcinado a 1,200°C 2h.

Código utilizado para correr el programa PROFEX.

```

1 PHASE=Mullite // cod_7105575
2 Reference=cod_7105575 //
3 Formula=Al4.8_O9.6_Si1.2 //
4 SpacegroupNo=55 HermannMauguin=P2_1/b2_1/a2/m Setting=2 Lattice=Orthorhombic //
5 PARAM=A=0.758800_0.751212^0.766388 PARAM=B=0.768800_0.761112^0.776488
  PARAM=C=0.288950_0.286060^0.291839 //
6 RP=4 PARAM=k1=0_0^1 k2=ANISO4^0.0001 B1=ANISO^0.01 GEWICHT=SPHAR4 //
7 GOAL:Mullite=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1) //
8 E=AL+3 Wyckoff=a PARAM=x=0.0000_-0.0500^0.0500 PARAM=y=0.0000_-0.0500^0.0500
  PARAM=z=0.0000_-0.0500^0.0500 TDS=0.010000
9 E=(AL+3(0.5500),Si+4(0.2500)) Wyckoff=h PARAM=x=0.1490_0.0990^0.1990 PARAM=y=0.3400_0.2900^0.3900
  PARAM=z=0.5000_0.4500^0.5500 TDS=0.010000
10 E=(AL+3(0.1500),Si+4(0.0500)) Wyckoff=h PARAM=x=0.2625_0.2125^0.3125 PARAM=y=0.2067_0.1567^0.2567
  PARAM=z=0.5000_0.4500^0.5500 TDS=0.010000
11 E=O-2 Wyckoff=h PARAM=x=0.3584_0.3084^0.4084 PARAM=y=0.4224_0.3724^0.4724
  PARAM=z=0.5000_0.4500^0.5500 TDS=0.010000
12 E=O-2(0.4000) Wyckoff=d PARAM=x=0.5000_0.4500^0.5500 PARAM=y=0.0000_-0.0500^0.0500
  PARAM=z=0.5000_0.4500^0.5500 TDS=0.010000
13 E=O-2(0.2000) Wyckoff=h PARAM=x=0.4495_0.3995^0.4995 PARAM=y=0.0509_0.0009^0.1009
  PARAM=z=0.5000_0.4500^0.5500 TDS=0.010000
14 E=O-2 Wyckoff=g PARAM=x=0.1273_0.0773^0.1773 PARAM=y=0.2184_0.1684^0.2684
  PARAM=z=0.0000_-0.0500^0.0500 TDS=0.010000
15

```

```

1 PHASE=Quartz //
2 SpacegroupNo=154 //
3 PARAM=A=0.4913_0.49^0.4935 PARAM=C=0.5404_0.538^0.545 GAMMA=120 //
4 RP=3 PARAM=B1=0_0_0^0.01 //
5 GEWICHT=SPHAR0 GOAL:quartz=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1) GOAL=GrainSize(1,0,1)
6 E=Si+4 Wyckoff=a x=0.47 TDS=0.0056
7 E=O-2 Wyckoff=c x=0.415 y=0.268 z=0.786 TDS=0.0096
8

```

```

1 PHASE=Cristobalite // 04-007-2134
2 MineralName=Cristobalite //
3 Formula=Si_O2 //
4 SpacegroupNo=92 HermannMauguin=P4_12_12 Setting=1 //
5 PARAM=A=0.4972_0.492228^0.502172 PARAM=C=0.6922_0.6850^0.7000 //
6 RP=4 PARAM=k1=0_0^1 k2=ANISO4^0.0001 B1=ANISO^0.01 GEWICHT=SPHAR4 //
7 GOAL=GrainSize(1,1,1) //
8 GOAL:Cristobalite=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1)
9 E=Si+4 Wyckoff=a PARAM=x=0.3003_0.2503^0.3503 TDS=0.006397
10 E=O-2 Wyckoff=b PARAM=x=0.2392_0.1892^0.2892 PARAM=y=0.1044_0.0544^0.1544
    PARAM=z=0.1787_0.1287^0.2287 TDS=0.0129192
11

1 PHASE=gammaAl2O3 // 01-084-9871
2 Formula=Al2_O3 //
3 SpacegroupNo=227 HermannMauguin=F4_1/d-32/m Setting=2 OriginChoice=2 Lattice=Cubic //
4 PARAM=A=0.794000_0.786060^0.801940 PARAM=B=0.794000_0.786060^0.801940
    PARAM=C=0.794000_0.786060^0.801940 //
5 RP=4 k1=0 k2=0 PARAM=B1=0_0^0.01 GEWICHT=SPHAR4 //
6 GOAL:gammaAl2O3=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1) //
7 E=O Wyckoff=f x=0.000000 y=0.125000 z=0.125000 TDS=0.000000
8 E=AL Wyckoff=d x=0.500000 y=0.500000 z=0.500000 TDS=0.000000
9 E=AL Wyckoff=c x=0.000000 y=0.000000 z=0.000000 TDS=0.000000
10

1 PHASE=alphaAl2O3 // 04-004-2852
2 MineralName=Corundum //
3 Formula=Al2_O3 //
4 SpacegroupNo=167 Setting=1 HermannMauguin=R-32/c //
5 PARAM=A=0.4760_0.4712^0.4808 PARAM=C=1.2993_1.2863^1.3123 //
6 RP=4 PARAM=k1=0_0^1 k2=ANISO4^0.0001 B1=ANISO^0.01 GEWICHT=SPHAR4 //
7 GOAL=GrainSize(1,1,1) //
8 GOAL:alphaAl2O3=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1)
9 E=(AL+3(0.5),AL(0.5)) Wyckoff=c PARAM=x=0.0000_-0.0500^0.0500 PARAM=y=0.0000_-0.0500^0.0500
    PARAM=z=0.3522_0.3022^0.4022 TDS=0.00224764
10 E=(O-2(0.5),O(0.5)) Wyckoff=e PARAM=x=0.3062_0.2562^0.3562 PARAM=y=0.0000_-0.0500^0.0500
    PARAM=z=0.2500_0.2000^0.3000 TDS=0.00271875
11

```

Figura 4.4 Código cargado al Software por cada fase cristalina.

Coulda, woulda, shoulda...