

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Caracterización mineralógica y geoquímica de caolines del área de Huayacocotla, Veracruz, (México) para uso industrial

TESIS

Que para obtener el título de Ingeniera Geóloga

PRESENTA

Yezmín Ivón Hernández Pérez

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Teresa Pi Puig



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LA PIEDRA

El distraído tropezó con ella; el violento la utilizó como proyectil. El emprendedor construyó en ella. El campesino cansado la utilizó como asiento. Para los niños fue sólo un juguete. David la utilizó para matar a Goliat y Miguel Ángel le sacó la más bella escultura. En todos los casos, la diferencia no estuvo en la piedra, ¡Sino en el hombre! No existe "piedra" en tu camino que no puedas aprovechar para tu propio crecimiento.

Anónimo

Una vez decidida una acción, no debemos reparar en el camino ni detenernos ante la objeción mejor fundada. Éste es el signo de un carácter fuerte; aunque a veces implique la voluntad llevada hasta la torpeza.

F. Nietzche

Un hombre vale no por los triunfos que ha acumulado sino por las veces que se ha levantado de sus fracasos.

Carlos Cuauhtémoc Sánchez

No te rindas, por favor no cedas, aunque el frío queme, aunque el miedo muerda, aunque el sol se esconda y se calle el viento, aún hay fuego en tu alma, aún hay vida en tus sueños.

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Esperanza Pérez y Andrés Hernández por siempre brindarme su apoyo, por creer en mí, por nunca dejarme caer y darme aliento para seguir adelante. Por enseñarme a nunca desistir y luchar por mis sueños. Un agradecimiento muy especial a mi mamá, por ser mi motor de vida, por ser mi mejor amiga, por escucharme, secar mis lágrimas y siempre tener una palabra de aliento cuando más la necesito, por nunca dejarme sola y estar ahí en los peores momentos, por darme las armas necesarias para salir adelante y enseñarme a nunca darme por vencida en la vida, gracias por enseñarme a ser una guerrera. Mami eres mi ejemplo a seguir. Te amo.

A mi herma Sonia Hernández, por ayudarme y ser mi cómplice. A mis abuelas Julia Santillán y Carmen Pérez por brindarme un amor incondicional y por enseñarme que en esta vida se puede lograr todo lo que uno se propone.

A la UNAM, por brindarme la oportunidad de formar parte de ella y hacerme vivir los mejores momentos, por permitirme conocer personas maravillosas que cambiaron mi vida para bien. A mi alma mater, la Facultad de Ingeniería, por brindarme la mejor enseñanza, por hacerme crecer intelectualmente y como persona.

Agradezco con todo mi corazón a la Dra. Teresa Pi Puig, por haberme dado la oportunidad de realizar mi servicio social y mi trabajo de tesis con ella, por aconsejarme y centrarme en todo lo que realizaba, pero sobre todo, por brindarme su ayuda y apoyo cuando más lo necesité, por brindarme una esperanza de poder mejorar mi calidad de vida, por siempre alentarme a seguir adelante y nunca dejarme caer. Muchas gracias por su tiempo y paciencia, nunca olvidaré todo lo que ha hecho por mí.

Gracias a la Dra. Adela Margarita Reyes Salas, del Instituto de Geología de la UNAM, por explicarme el funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido y por ayudarme con el análisis EDS de mis muestras, y por su apoyo en la revisión y corrección de mi trabajo de tesis.

Gracias a cada uno de mis sinodales de la Facultad de Ingeniería: al Dr. Enrique Alejandro González Torres, al Ing. Alfredo Victoria Morales y al Ing. Marco Antonio Rubio Ramos por su tiempo y apoyo en la revisión y corrección de mi trabajo de tesis.

A la Restauradora Perito Luisa Mainou del Instituto Nacional de Antropología e Historia por su apoyo en el análisis EDS y fotografías de algunas de mis muestras por medio de Microscopio Electrónico de Barrido.

Al biólogo René Alcalá quien me brindó datos de propiedades físicas de los caolines estudiados.

Al M. en C. Eduardo Morales de la Garza del Instituto de Limnología y Ciencias del Mar por su tiempo y ayuda con los análisis granulométricos.

Gracias a esos maestros de la Facultad que marcaron mi vida: al físico Sergio Arzamendi, quien siempre se interesó por que uno aprendiera, al Ing. Cesar Vázquez a quien lo considero un amigo y quien me explicaba pacientemente hasta que entendiera y al M.C. Noé Santillán con quien nunca llevé clases, pero siempre me recibió con gusto en su cubículo y me alentaba a seguir adelante.

Gracias a mis amigos, en especial a: Memo Romero, por ser como un hermano para mí, quien ha tolerado todos mis berrinches y bipolaridades, quien nunca me ha abandonado y siempre me ha apoyado en los peores momentos, el único que estuvo para mí cuando me dieron (hasta ahora) la peor noticia de mi vida, quien nunca me ha juzgado y quien siempre me ha brindado una mano para ayudarme y un hombro sobre el cual llorar. A Moisés, o como yo le digo -mi Amoi-, quien siempre tiene una palabra de aliento o un consejo para mí sea la hora que sea, quien me hace reír y quien siempre está al pendiente de mí. A Karlita, quien a pesar de conocerla tan poco tiempo, es una luz en mi vida, esa personita que me brinda su cariño incondicionalmente. A Victor (Rancher) una de las pocas personas más sinceras e incondicionales que conozco, quien siempre tiene un apapacho para mí. A Israel con el que compartí grandes momentos y quien ha estado al pendiente de mí desde que me enfermé. A Iván que siempre me ha alentado a seguir y nunca desistir, el que siempre ha estado al pendiente de mí física y emocionalmente, con quien me he apoyado más cuando las cosas andan mal, con quien puedo pelear a cada momento pero sé que siempre va a estar ahí para mí. Y por último pero no por eso menos importantes, gracias a todos esos amigos que faltan por mencionar, a los que se fueron y sobre todo a los que se quedaron, cada uno de ellos han significado mucho para mí, me han dejado muchas enseñanzas y momentos maravillosos. Muchas gracias a todos, siempre los llevaré en el corazón.

DEDICATORIA

A mi madre Esperanza Pérez A mi padre Andrés Hernández A mi abuela materna Carmen Pérez que me cuida desde el cielo A mi abuela paterna Julia Santillán

RESUMEN

La explotación de diversos yacimientos de caolín se realiza en México desde tiempos de la colonia, cuando se empieza a fabricar loza de porcelana y distintos objetos en los que se emplea ese grupo mineral. En la actualidad dicho mineral se utiliza también en otras muchas aplicaciones industriales como son por ejemplo la elaboración de papel, la fabricación de caucho y las industrias farmacéutica y de cosméticos. Ciertamente las culturas prehispánicas ya utilizaban materiales arcillosos para morteros, vasijas, entre otros.

Por las condiciones geológicas y climáticas de México, nuestro país posee importantes yacimientos de dicho mineral, pero la industria mexicana presenta un déficit en dicho producto, ya que la mayoría de éste es importado principalmente de Estados Unidos, Francia y España. Esto se debe en parte a que el grado de pureza mineralógica y las características texturales del caolín mexicano en general no se conocen desafortunadamente de manera detallada.

En México uno de los yacimientos de caolín más importantes es de origen hidrotermal y se localiza al noroeste del estado de Veracruz, en el límite con el estado de Hidalgo, en la región de Huayacocotla que comprende los municipios de Huayacocotla y Zacualpan.

En este trabajo de tesis se presentarán análisis de DRX para seis caolines industriales y también se muestran los resultados de la caracterización mineralógica y geoquímica detallada de siete muestras de caolín procedentes de Huayacocotla. El estudio se realizó utilizando una gama de técnicas que incluyó: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectrometría de Infrarrojo de Onda Corta (SWIR),

хi

Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Granulometría Láser (GL).

La difracción de rayos X se utilizó para determinar la pureza mineralógica de cada muestra y también su cristalinidad (Índice de Hinckley e Índice Aparicio-Galán). Por medio del método de Microscopía Electrónica se obtuvo la morfología de los cristales de caolinita y se correlacionó la misma con el grado de cristalinidad medida mediante DRX. Con el estudio ICP se determinó la pureza geoquímica de estos caolines y la presencia de elementos potencialmente tóxicos o perjudiciales para la salud. Con los estudios de espectrometría de onda corta se observó el patrón de absorbancia y reflectancia representativo que tiene el caolín y con el análisis térmico diferencial se verificaron las trasformaciones químicas que sufre este material al ser sometido a diferentes temperaturas. Por último, con el estudio de granulometría láser se determinó la distribución de las partículas de diferente tamaño en los caolines naturales.

Con los resultados obtenidos a partir del análisis integral se hace una comparación entre los caolines industriales que se comercializan en México, con aquellos procedentes de Estados Unidos, y los caolines de Huayacocotla para así finalmente obtener la caracterización mineralógica y geoquímica de éstos, y poder definir una gama más amplia de usos industriales de los caolines mexicanos estudiados.

ABSTRACT

The exploitation of various deposits of kaolin has been carried out in Mexico since colonial times, when porcelain earthenware is started and different objects in which that mineral group has been used. At present, this mineral is also used in many other industrial applications such as papermaking, rubber manufacturing and the pharmaceutical and cosmetic industries.

Due to the geological and climatic conditions on Mexico, our country has important deposits of this mineral, however the Mexican industry holds a deficit in this product, since the majority of it is mainly imported from the United States, France and Spain. This is due, partly, because the degree of mineralogical purity and the textural characteristics of kaolin in general are not well known in detail in our country.

One of the most important kaolin's deposits of the country is of hydrothermal origin and it is located northwest of the state of Veracruz, close to the border with the state of Hidalgo, in the Huayacocotla region which includes the towns of Huayacocotla and Zacualpan.

In this thesis work will be presented six analysis of industrial kaolins with DRX and the results will be presented for detailed mineralogical and geochemical characterization for seven kaolin samples from Huayacocotla by using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Short-wave Infrared Spectrometry (SWIR-s), Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP), Differential Thermal Analysis (DTA) and lasser granulometry.

X-ray diffraction was applied to determine the mineralogical purity of each sample but also its crystallinity (Hinckley Index and Aparicio-Galán Index). By means of the Electronic

xiii

Microscopy method, the morphology of kaolinite crystals were obtained and the results were correlated to the degree of crystallinity at measured by XRD. The ICP study determined the geochemical purity of these materials as well as the presence of elements harmful to health. Short-wave Infrared Spectrometry studies showed the representative spectrum of kaolin whereas the Differential Thermal Analysis was used to verify the chemical transformations that kaolin undergoes at different temperatures. Finally with laser granulometry study was determined the distribution of particles of different size upon natural kaolins.

With the results obtained from the different analyzes a comparison is made between the industrial kaolins which are commercialized in Mexico from the United States and the kaolins of Huayacocotla to obtain the mineralogical and geochemical characterization of these, in order to define a range of industrial uses of the studied Mexican kaolins.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	17
1.1. Introducción	21
1.2. Objetivos	22
1.3. HIPÓTESIS	23
1.4. Definición de arcilla	23
1.5. Clasificación de los minerales del grupo de la arcilla _	24
1.6. Origen de las arcillas	34
1.7. Grupo del Caolín	49
1.8. Referencias	57
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	59
2.1. Propiedades del caolín	63
2.2. Exploración y minado	69
2.3. TRATAMIENTO	70
2.4. Usos	73
2.5. TIPOS DE YACIMIENTOS	81
2.6. Principales yacimientos de caolín en el mundo	84
2.7. Principales yacimientos de caolín en México	86
2.8. Yacimiento de Huayacocotla, Veracruz	90
2.9. Referencias	93
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	97
3.1. Introducción	101
3.2. Difracción de Rayos X (DRX)	104
3.3. MICROSCOPÍA	111
3.4. Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de Onda Cort	A (SWIR)
	115

3.5. Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductiv	vo (ICP-
MS)	118
3.6. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	124
3.7. Granulometría Láser	129
3.8. Referencias	135
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	139
4.1. Análisis por Difracción de Rayos X	145
4.2. Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	175
4.3. Análisis por Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de C	NDA
Corta (SWIR)	184
4.4. Análisis por Espectrometría de masas con plasma de acoplan	1IENTO
INDUCTIVO (ICP-MS)	188
4.5. Análisis por Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acc	PLADA
INDUCTIVAMENTE (ICP/OES)	191
4.6. Análisis Térmico Diferencial	193
4.7. Análisis por Granulometría Láser (GL)	201
4.8. Referencias	209
CAPÍTULO V. DISCUSIÓN	211
5.1. Datos mineralógicos	215
5.2. Datos quíміcos	221
5.3. Usos industriales	228
5.4. Referencias	242
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	245
6.1. CONCLUSIONES	247
6.2. RECOMENDACIONES	250
ANEXO	251
GLOSARIO	251



CAPÍTULO I

1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	21
1.1. INTRODUCCIÓN	21
1.2. Objetivos	22
1.2.1. Objetivos generales	22
1.2.2. Objetivos específicos	23
1.3. HIPÓTESIS	23
1.4. DEFINICIÓN DE ARCILLA	23
1.5. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ARCILLA	24
1.5.1. Grupo de la Esmectita	32
1.5.2. Grupo de la Illita	32
1.5.3. Grupo de la Clorita	33
1.5.4. Grupo de la Paligorskita-Sepiolita	33
1.5.5. Interestratificados de arcillas	34
1.6. Origen de las arcillas	34
1.6.1. Perfil suelo-roca	40
1.6.2. Efectos del clima	41
1.6.3. Relieve topográfico	45
1.6.4. Alteración Hidrotermal	45
1.6.5. Precipitación y sedimentación	47
1.7. GRUPO DEL CAOLÍN	49
1.7.1. Caolín	52
1.7.2. Tipos de Caolín	54
1.8. REFERENCIAS	57
1.8.1. Bibliografía	57
1.8.2. Internet	58

ÍNDICE DE FIGURAS

1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

A través de la historia los minerales arcillosos se han utilizado para infinidad de cosas, se sabe por ejemplo que los egipcios los utilizaban como conservantes en las momias, sin embargo es hasta el siglo VIII, en China, cuando se resalta la importancia, específicamente a un tipo de mineral arcilloso llamado *caolín* debido a que con este mineral se realizaba material de porcelana de gran vistosidad y calidad. El término caolín proviene de la voz China Kao-Ling que significa "alta montaña", y hace referencia a la localidad situada al norte de China, cerca de Janchu Fun, en la provincia de Kiangsi de donde se extraía esta arcilla (Domínguez y Shifter, 1992).

En los primeros años del siglo XVIII, el sacerdote Jesuita Francis d'Entrecolles envía a sus superiores de París dos muestras de una arcilla blanca que recolectó del monte Kao-Ling. Dichas muestras fueron a su vez enviadas y estudiadas por el naturalista Reamur, de la Real Academia de Ciencias, quien descubre que a diferentes temperaturas de cocción de dicho material se pueden obtener diferentes propiedades de materiales: una porcelana dura y semitransparente y otra muy blanca y opaca.

En el mismo siglo XVIII se encuentran depósitos minerales de caolín en Francia, Alemania, en algunas colonias inglesas de Norteamérica y en Gran Bretaña. A comienzos del siglo XIX el caolín se introduce en las industrias textiles y papeleras, después en la fabricación de refractarios.

En la actualidad las arcillas comerciales sirven como materia prima industrial, están entre los recursos minerales más importantes por el volumen explotado y por el valor de la producción. Su demanda va aumentando conforme van pasando los años y se estima que

el 90% de la producción se utiliza para la fabricación de materiales de construcción y agregados, y sólo un 10% es utilizado para otros fines, como son, la industria del papel, el caucho, las pinturas, para la elaboración de farmacéuticos, la agricultura, entre otros (De Pablo, 1964).

La explotación de diversos yacimientos de arcillas, entre las que se tiene al caolín, se realiza en México desde tiempos de la Colonia, cuando se empieza a fabricar loza de porcelana y distintos objetos en los que se emplea ese grupo mineral. A pesar del amplio tiempo en el que se ha explotado el caolín, la información acerca de la distribución de sus yacimientos, sus rasgos geológicos y sus características de explotación son escasos y/o imprecisos (Domínguez y Shifter, 1992).

El mineral caolinita es uno de los minerales mayoritarios en los diez primeros metros de la corteza continental. Sólo en contadas ocasiones posee todas las propiedades necesarias para que merezca la pena su explotación (Bartolomé, 1997).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos generales

- Realizar los estudios correspondientes para la caracterización mineralógica y geoquímica detallada de los caolines del área de Huayacocotla mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de Onda Corta (SWIR), Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS/OES), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y granulometría láser (GL)
- Determinar el posible uso industrial que pueden tener los caolines de Huayacocotla al compararlos con caolines comerciales.

1.2.2. Objetivos específicos

- Aplicar y adquirir nuevos conocimientos sobre las diferentes metodologías con las que la mineralogía puede apoyarse.
- Determinar la génesis del caolín de Huayacocotla.
- Caracterizar caolines comerciales naturales y calcinados mediante DRX.
- Determinar la morfología de las láminas de caolín de Huayacocotla mediante el análisis de MEB.
- Determinar el tamaño predominante de los caolines de Huayacocotla mediante granulometría láser.
- Determinar el contenido de elementos traza que pueden contaminar al caolín para sus diferentes usos.

1.3. Hipótesis

El estudio geoquímico y mineralógico detallado de los caolines de Huayacocotla permitirá conocer mejor el uso industrial que le podría dar el producto. El índice de cristalinidad del caolín puede correlacionarse como una medida indirecta de su calidad industrial.

1.4. Definición de arcilla

El término arcilla no tiene un significado genético sino textural y de tamaño de grano, ya que se utiliza para describir los productos de meteorización residuales, para materiales alterados hidrotermalmente y depósitos sedimentarios.

En geología el término "arcilla" es utilizado comúnmente para describir tamaños granulométricos de sedimentos o para nombrar a un tipo de roca. Murray (2007) nos menciona que Wentworth en 1922 realiza una clasificación, en donde define que la arcilla tiene un tamaño menor o igual a las 4 μ m, éste término se sigue utilizando en el área de ingeniería. Para los mineralogistas los minerales del grupo de la arcilla (filosilicatos en su

mayoría), se encuentran en la fracción menor o igual 2 µm y sus propiedades físicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño.

La arcilla desde el punto de vista petrológico, se puede describir de la siguiente manera: tiene aspecto terroso y está constituida fundamentalmente de minerales arcillosos o mejor conocidos como filosilicatos. Es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2 µm. Para un ceramista, una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas que se utilizan para diferentes usos (García y Suárez, 2013).

En la industria la arcilla es considerada como una materia prima abundante, que tiene la ventaja de ser utilizada para varias aplicaciones, y sus propiedades dependen de su estructura y composición (García y Suárez, 2013).

1.5. Clasificación de los minerales del grupo de la arcilla

Grim (1968) definió el término de mineral arcilloso, declarando que las arcillas están compuestas esencialmente de un pequeño grupo de partículas cristalinas extremadamente pequeñas de uno o más miembros de un grupo de minerales, que son conocidos como minerales arcillosos. Los minerales arcillosos son *silicatos de aluminio hidratados*, en algunos de estos minerales, el hierro y el magnesio substituyen estructuralmente al aluminio, y en algunos se encuentran otros elementos y metales alcalinos como componentes esenciales.

Todos los minerales arcillosos tienen como contenido esencial el grupo SiO₄, pero lo que permite identificar el tipo de grupo de mineral arcilloso son los contenidos de diferentes elementos, como son: Al, Mg, Fe, K, y en menor grado el Na y Ca. Un criterio adicional importante para poder identificar un grupo de mineral arcilloso de otro es la distancia que hay entre capas de la estructura cristalina de cada uno, dado que la composición es poco variable, la estructura es la que varía. A esta característica se le denomina **espaciado basal** (Velde, 1992).

Los minerales arcillosos presentan cierta estructura cristalina, están compuestos por capas octaédricas (O) y tetraédrica (T), las cuales se describirán a continuación.

<u>Capa tetraédrica</u>. Esta estructura es llamada capa silicatada o estructura filosilicatada, está determinada esencialmente por enlaces cruzados bidimensionales de SiO₂. Cada átomo de sílice es rodeado por cuatro átomos de oxígeno para formar un tetraedro (Fig. 1.1).



Fig. 1.1. Arreglo tetraédrico con un átomo de sílice rodeado por cuatro átomos de oxígeno (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

Este arreglo es la unidad básica de la estructura de las arcillas y de todos los silicatos. Los arreglos tetraédricos de sílice se relacionan unos con otros mediante un enlace covalente dada la compartición de oxígenos, formando así capas tetraédricas (Fig. 1.2). Esta unión entre oxígenos forma un plano de átomos a lo largo de la base de los tetraedros. A esta

interrelación de los oxígenos se le llama oxígenos basales. La relación tetraédrica forma arreglos bidimensionales de átomos, lo cual forma la base de la estructura laminar (Velde, 1992).



Fig. 1.2. Diagrama esquemático de una capa tetraédrica (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

La disposición de la interrelación de los oxígenos basales del tetraedro ocurren de tal manera que dejan un espacio en la red de átomos de oxígeno en forma hexagonal. Estos espacios o cavidades son importantes en el proceso de atracción entre los planos basales sucesivos de los tetraedros para así unir una a una las estructuras laminares (Velde, 1992).

Del lado opuesto del tetraedro encontramos los oxígenos apicales. Estos oxígenos se comparten con otra serie de cationes. Lo que los distingue es, que los oxígenos basales sólo se comparten entre tetraedros y los oxígenos apicales se comparten con otros cationes para formar otros poliedros. Los cationes que se coordinan en tetraedros, dominados por cationes de Si, están claramente vinculados con otras capas de diferentes cationes a través de sus oxígenos ápice (Fig. 1.3).

Los cationes que se encuentran en la coordinación tetraédrica son principalmente de Si. Algunas veces los cationes de Si son substituidos por Al, y ocasionalmente por Fe³⁺. Todos los aniones que se encuentran en la coordinación tetraédrica están compuestos por oxígenos.



Fig. 1.3. Diagrama esquemático de la coordinación tetraédrica (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

<u>Capa octaédrica</u>. En cada estructura de la arcilla existen cationes que están coordinados con seis oxígenos o hidroxilos formando un poliedro octaédrico (Fig. 1.4). La coordinación octaédrica está intercomunicada con las capas tetraédricas a través de los oxígenos que comparten. En las estructuras de las arcillas hay dos direcciones de oxígenos compartidos: en la dirección de la capa y entre las unidades del tetraedro y el octaedro (Velde, 1992).



Fig. 1.4. Arreglo octaédrico compuesto por oxígenos, hidroxilos y aluminio mostrando la distancia interatómica entre átomos de oxígeno (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

Los cationes que forman al octaedro son más variados, siendo los más comunes: Al, Mg, Fe²⁺, aunque también pueden contener Fe³⁺, Ti, Ni, Zn, Cr y Mn. La manera en que se unen las coordinaciones tetraédricas y octaédricas es por medio de los oxígenos apicales.

Los cationes intermedios que se encuentran en el octaedro consisten no solamente de oxígenos, sino también de aniones de hidroxilo, los cuales comparten iones con otras coordinaciones octaédricas para formar las estructuras laminares (Fig. 1.5). Los aniones de hidroxilo pueden ser sustituidos por aniones halogenados de F o Cl. Los oxígenos apicales de los poliedros octaédricos se componen únicamente de unidades OH, cuando no están coordinados con tetraedros (Velde, 1992).

Los aniones del poliedro se acomodan de la siguiente manera: oxígenos del tetraedro, oxígenos que unen cationes entre tetraedros y octaedros; OH y oxígenos uniendo otros octaedros; OH cuando no existen uniones.



Fig. 1.5. Diagrama esquemático de la coordinación octaédrica (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

La relación que existe entre la coordinación tetraédrica y la octaédrica es la característica fundamental de la estructura laminar que presentan los minerales arcillosos o filosilicatos. La coordinación poliédrica está unida en un plano, la cual es la dirección cristalográfica *a-b* de la estructura, que forman las arcillas. La unión en el plano *a-b* es considerado semiinfinito, comparado con los oxígenos que son compartidos en la dirección perpendicular de la lámina (Velde, 1992).

La unión de los tetraedros y octaedros está hecha de una manera de sucesivos desplazamientos de capas de oxígeno. Los octaedros no están acomodados exactamente

debajo de las capas tetraédricas, por lo tanto las estructuras del mineral no son ortogonales en todas direcciones (Velde, 1992), teniendo por tanto una estructura monoclínica.

La variedad de especies de minerales arcillosos encontrados en la naturaleza están formados a partir de la sustitución de mismas o diferentes cargas en los sitios de los tetraedros y los octaedros. Estas sustituciones determinan el nombre del mineral, las propiedades físicas de las partículas y acotan los límites de estabilidad de los minerales arcillosos, en función de parámetros térmicos y químicos. Si dentro de la estructura uno de los cationes es sustituido por otro, las dimensiones del poliedro cambian (Velde, 1992).

En la coordinación octaédrica las celdas unitarias tienen seis cargas positivas, y uno puede encontrarse ya sea iones di- o tri- valentes en la mayoría de los sitios.

Dioctaedro (dos iones). Si sólo están ocupados 2/3 de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante.

Trioctaedro (tres iones). Cuando todos los huecos octaédricos están ocupados.

Estos términos se refieren a los espacios que pueden ser ocupados o no por iones. Dentro de la estructura octaédrica (Fig. 1.6).



Fig. 1.6. Estructuras (a) Trioctaédrica y (b) dioctaédrica debido al llenado de los sitios octaédricos por tres o dos cationes por tres sitios (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

Los minerales arcillosos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica, las cuales se denominan bilaminares, capas 1:1 o capas T:O; o bien pueden estar formadas por tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T.

La estructura de las arcillas son capas de cationes de oxígenos coordinados que están unidos en láminas bidimensionales. Estas láminas están apiladas una sobre otra constituyendo la estructura o red cristalina, así formado un cristal. En cada lámina existe una distancia entre tetraedros y octaedros. Las láminas tetraédricas en su conjunto forman arreglos hexagonales, dándole así a las arcillas una forma de hexágonos apilados entre sí y provocando una estructura monoclínica (Velde, 1992).

El hábito que presentan los minerales arcillosos es en forma de láminas, lo cual hace que cada partícula tenga una gran área superficial determinada, permitiendo la capacidad de adsorción de agua. Esta atracción de agua genera reservas de ésta en el ambiente en que se encuentran las arcillas. Su capacidad de adsorción proporciona a las arcillas una gran

tendencia para permanecer en suspensión en un medio acuoso y así puedan ser transportadas fácilmente hacia otros ambientes.

Casi todas las arcillas presentan la propiedad de atraer al agua en su área superficial (adsorción), pero otras tienen la capacidad de alojarla dentro de su estructura cristalina (absorción: es la incorporación de moléculas de agua dentro de la estructura).

Las propiedades físicas y químicas de un mineral arcilloso en particular dependen dominantemente de su estructura y composición. Estas importantes características se relacionan a la aplicación de los materiales arcillosos que se muestran a continuación (Murray, 2007).

- Porcentaje de grano (<44 µm)
- Tamaño de partícula, forma y distribución
- Mineralogía y química
- Área superficial y carga
- pH
- Capacidad de intercambio iónico
- Brillo y color
- Capacidad de sorción
- Reología
- Propiedades cerámicas
- Dispersabilidad

Al conocer la estructura y propiedades de los minerales arcillosos, se puede hacer una clasificación en base a: 1) el espesor de la unidad estructural, 2) la composición química y contenido iónico y 3) su orden y simetría (De Pablo, 1964). Por lo que se tiene como resultado diferentes grupos de minerales arcillosos, los cuales son:

- Grupo de la Esmectita
- Grupo de la Illita
- Grupo de la Clorita
- Grupo de la Paligorskita-Sepiolita
- Interestratificados de arcilla
- Grupo del Caolín (este grupo se explicará por separado, ya que es el grupo de interés)

1.5.1. Grupo de la Esmectita

Este grupo tiene una estructura 2:1, esto quiere decir que su coordinación básica tiene como unidades dos tetraedros y un octaedro (Murray, 2007). Las unidades octaédricas están coordinadas a través de las uniones de los oxígenos compartidos de las dos capas tetraédricas. Los iones hidroxilo se encuentran únicamente en las capas intermedias de las estructuras octaédricas. La estructura de dos tetraedros y un octaedro es llamado *estructura dioctaédrica 2:1* (Velde, 1992). En los sitios octaédricos únicamente dos iones llenan los tres posibles sitios con un total de seis cargas positivas. Las moléculas de agua ocupan el espacio ente las capas 2:1. La fórmula teórica del grupo es Al₄Si₈O₂₀(OH)₄*nH₂O (Murray, 2007).

Los minerales que pertenecen a este grupo son: montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, saponita (montmorillonita calcio-magnésica), nontronita (montmorillonita sódico-férrica), hectorita (montmorillonita sódica de litio) y beidelita (montmorillonita sódico-cálcica de aluminio) (Murray, 2007).

1.5.2. Grupo de la Illita (pertenece al grupo de las micas) La illita es una arcilla muy parecida a una mica. Tiene una estructura 2:1 + 1 de iones entre capas. La estructura de iones entre capa es generalmente de potasio. Este tipo de arcilla se genera a bajas temperaturas. La estructura de la illita es muy parecida a la

estructura y composición de la muscovita, $KAI_2(Si_3,AI)O_{10}(OH)_2$. Generalmente existen sustituciones en la capa octaédrica de AI^{3+} por Mg^{2+} y Fe²⁺ (Velde, 1992).

1.5.3. Grupo de la Clorita

La clorita tiene una estructura 2:1 + 1. Esto quiere decir que existe un segundo elemento en la estructura, el cual está presente como una capa octaédrica aislada de iones, la cual no está ligada a los aniones apicales de la capa tetraédrica. Esta capa puede ser de brucita (Mg(OH)₂) (Velde, 1992).

Los dos miembros dominantes son la chamosita y el clinocloro. La composición química de la clorita es representada como $(Mg,Fe)_6(Si,AI)_8O_{20}(OH)_4$. La capa de brucita tiene la siguiente composición $(Mg,AI)_6(OH)_{12}$. Generalmente hay sustituciones de AI^{3+} por Fe^{3+} , Mg^{2+} por Fe^{2+} y de Si^{4+} por AI^{3+} (Murray, 2007).

1.5.4. Grupo de la Paligorskita-Sepiolita

Este grupo tiene una estructura 2:1. Las capas tetraédricas están unidas infinitamente en dos direcciones. Este grupo es diferente a los demás debido a que la capa octaédrica solo es continua en una sola dirección y la capa tetraédrica está dividida en cintas debido a la inversión periódica de filas tetraédricas (Murray, 2007).

Estos dos minerales están cercanamente asociados en su estructura mineral, composición química y proceso genético, por lo que se confunden fácilmente. La paligorskita tiene un mayor contenido de aluminio que la sepiolita. Este grupo es el que está más enriquecido de minerales ferromagnesianos. La fórmula general de la paligorskita es (Mg,Al)₂ Si₄O₁₀(OH)*4H₂O. La fórmula general de la sepiolita es Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂*6H₂O (Murray, 2007).

1.5.5. Interestratificados de arcillas

Estas arcillas son creadas a partir de sustituciones de material sólido (minerales formadores de rocas), en donde cambia la química de estas en una escala general en todo el cristal, sobre las mismas proporciones en cada unidad de cada capa. Los minerales arcillosos están mezclados entre sí o existen intercalaciones muy delgadas, por lo que no es tan fácil identificar a que grupo pertenecen (Velde, 1992).

En los interestratificados existen tres arreglos básicos de los átomos de las capas de los minerales arcillosos: a) distribución aleatoria, b) un ordenamiento con una alternancia regular de los átomos en cada capa y c) una segregación de átomos por capa (Velde, 1992).

Las capas mezcladas de los minerales usualmente indican cambios físicos o químicos variables, los cuales indican a su vez cambios en la estabilidad de uno de los minerales arcillados encontrados en la mezcla (Velde, 1992).

Las interestratificaciones de arcillas más comunes son illita/esmectita y clorita/esmectita, las cuales se encuentran en eventos de diagénesis o alteración hidrotermal. Las mezclas muscovita/vermiculita, muscovita/esmectita y biotita/saponita o biotita/vermiculita que se encuentran en zonas de meteorización. La mezcla glauconita/esmectita se encuentran en ambientes sedimentarios que presentan eventos de diagénesis (Velde, 1992).

1.6. Origen de las arcillas

El origen de las arcillas está estrechamente relacionado con cierto tipo de ambientes geológicos, los cuales tienen ciertas condiciones químicas y termodinámicas, y estas condiciones determinan el tipo de arcilla que se encontrará en la zona de estudio.

Las arcillas pueden generarse a partir de tres procesos, a) INESTABILIDAD, ya que la mayoría de los casos los minerales de la superficie se alteran fácilmente; b) RECRISTALIZACIÓN,

debido a que los minerales son sometidos a diferentes presiones y temperaturas y; c) aunque poco usual es debido a la PRECIPITACIÓN de soluciones (Velde, 1992).

Se ha observado que para dar origen a las arcillas es fundamental la presencia del agua. La génesis de las arcillas involucra la disolución de un mineral o de un grupo de minerales, los cuales produzcan una solución de composición diferente de la de cada uno de los sólidos con que reaccionan (Velde, 1992).

La solución resultante, puede precipitar a un mineral arcilloso o incluso fomentar el crecimiento de una arcilla que tiene una serie de propiedades físicas y químicas que reflejen la baja temperatura del ambiente acuoso en donde la arcilla fue formada. El rango de temperatura en la que las arcillas se originan varía de los 4° hasta los 200°C. Esto dependerá de los procesos geológicos en donde se forme (Velde, 1992).

Básicamente existen cuatro procesos geológicos que propician el origen de los minerales arcillosos. Cabe mencionar que estos procesos involucran necesariamente la interacción agua-roca (Velde, 1992).

- Meteorización (i.e. bauxitas)
- Precipitación de soluciones concentradas (i.e. limolitas, lutitas)
- Diagénesis por enterramiento (i.e. glauconita)
- Alteración hidrotermal (i.e. formación de yacimientos minerales)

La meteorización y la alteración hidrotermal son los dos procesos geológicos más importantes ya que son procesos fisicoquímicos.

El origen de las arcillas está estrechamente relacionado con cierto tipo de ambientes geológicos, los cuales tienen ciertas condiciones químicas y termodinámicas, y estas condiciones determinan el tipo de arcilla que se encontrará en la zona de estudio.
Los ambientes geológicos en los que se encuentran las arcillas se pueden dividir en dos categorías:

- a) Superficial
- b) Subacuática

En estas categorías se observa que la meteorización producida, sobre todo por los fluidos es importante, ya que gracias al agua existe un intercambio entre los componentes de la roca que es alterada. La diferencia que existe entre estas categorías es sólo la cantidad de líquidos involucrados y la cantidad de sales disueltas en el mismo (Velde, 1992).

Uno de los ambientes importantes durante la evolución geológica es el SEPULTAMIENTO o la continua sedimentación. Mientras exista un mayor confinamiento en un sistema químico y la temperatura se incremente, afectará más a lo que es la diagénesis (Velde, 1992).

Otro de los ambientes son las zonas HIDROTERMALES, ya que existe una intensa interacción roca-agua a altas temperaturas. Este ambiente está asociado casi siempre a la intrusión de magmas de cualquier tipo, y las arcillas que se encuentran se forman a partir de un rango de condiciones químicas y térmicas en un espacio relativamente restringido. Las vetillas que se forman muestran las condiciones físico-químicas de cambio. Estas características se encuentran tanto en rocas continentales, como en rocas del piso oceánico (Velde, 1992).

Existen varios factores que dominan en la interacción del agua superficial con las rocas en el proceso de meteorización, produciendo así minerales arcillosos. Estos factores pueden ser considerados de origen físico o químico (Velde, 1992).

En la meteorización, los parámetros que consideran los geólogos y los químicos de suelos son: tipo de roca, clima, topografía y edad.

El TIPO DE ROCA es considerado como un factor químico; el CLIMA está compuesto por la lluvia (un factor químico) y la temperatura (un factor físico); la TOPOGRAFÍA o la VELOCIDAD DE FLUJO es un factor químico, debido a que determina la relación que hay entre el agua y la roca a través del drenaje. Este drenaje puede en gran parte estar condicionado debido a la permeabilidad del suelo o la roca alterada. La cuarta variable es la EDAD de un perfil o una secuencia de exposición al intemperismo (tiempo), la cual es un parámetro físico (Velde, 1992).

Los factores probablemente más importantes para determinar el tipo de mineral arcilloso que será producido son: temperatura, tiempo, factores químicos de la composición de la roca y la relación agua-roca. La temperatura y el tiempo son factores cinéticos que determinan la velocidad a la cual los procesos químicos procederán (Velde, 1992).



Fig. 1.7. Minerales arcillosos formados durante el intemperismo como función del progreso de reacción del proceso de intemperismo (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals)..

La Figura 1.7 muestra el progreso de interacción de la reacción del intemperismo (que incluye tiempo y temperatura) contra la intensidad de reacción del intemperismo (lluvia). Se puede observar que la mayoría de las arcillas se forman durante valores más altos de precipitación pluvial, debido a que existen más soluciones diluidas en el agua, y mientras más arcillas estén presentes el tipo de mineral cambiará a p. ej. esmectita (estructura 2:1), a caolinita (estructura 1:1) y eventualmente el grupo de los óxidos está presente cuando existen altos niveles de precipitación.

La mayoría de las veces los minerales arcillosos se presentan en los niveles superficiales, teniendo así un perfil de suelo característico. La base con la que se inicia dicho perfil es la roca cristalina inalterada, en dicha roca, todos los minerales se vuelven inestables y son reemplazados por minerales arcillosos e iones acuosos que se filtran en las soluciones. Todas las rocas que se encuentran en la superficie terrestre presentan fisuras y grietas que se producen debido a la liberación de las fuerzas que provoca la temperatura y la presión que existe a cierta profundidad. Estas fisuras y grietas son los trayectos iniciales de infiltración de los fluidos. Entre más larga sea la fisura o la grieta, más profunda se encuentre la zona de infiltración, y más alterada se encuentre, nos indica que por dichas fisuras o grietas corre un mayor contenido de fluido. Entre más agua sea infiltrada, la fisura se irá ampliando debido a la disolución de las fases silicatadas. Mientras la proporción de agua con respecto a la roca se mantenga alta, la zona de alteración en cada lado de la roca se desarrollará y se incrementará su extensión debido a la disolución congruente e incongruente de los silicatos. Las grietas iniciales en una roca expuesta a la alteración superficial son la senda de la transformación y el proceso de la formación de arcillas. Cuando pequeñas grietas se vuelven activas e incluso entran en la secuencia de alteración, permiten que la red de alteración se amplifique, haciendo que la mayoría de los minerales se destruyan y que la roca se vaya alterando homogéneamente (se transforma en una mezcla de arcillas y óxidos), pero en la etapa inicial de alteración uno

encuentra zonas cercanas a las fisuras que muestran alteración intensa y zonas medias con etapas intermedias de alteración, mientras que las zonas más lejanas del inicio de las fisuras serán inalteradas y no contendrán arcillas (Fig. 1.8) (Velde, 1992).



Fig. 1.8. Esquema de diagrama de intensidad de alteración alrededor de una fractura en una roca macrocristalina (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

Las zonas de fracturas más estrechas y pequeñas producen arcillas tipo 2:1 que son más dominantes en su composición por los minerales que la fractura corta. La zona de la fractura más larga muestra una zona disuelta en su zona central, creados debido a los grandes flujos de solución, los cuales están recubiertos de un segundo depósito de arcillas que han sido transportadas a su actual sitio. Esto es a menudo una mezcla de arcillas 1:1, tales como caolinita. Las paredes de las fracturas con mayor extensión están altamente alteradas sobretodo predominantemente en arcillas de tipo 2:1 (Velde, 1992). La Figura 1.8 muestra que dos tipos de arcillas diferentes pueden encontrarse en la misma zona de alteración de una roca, dependiendo de su posición relativa a la afluencia de soluciones que la alteran.

1.6.1. Perfil suelo-roca

A continuación se describirá las zonas de alteración más frecuentes que se encuentran en las rocas (perfil suelo-roca):

Bedrock: Es la roca base sin alterar.

Saprock: La primera zona de alteración es conocida como saprock (suelo C u horizonte de meteorización). En este horizonte los minerales están más o menos alterados a arcillas, pero la estructura petrográfica de la roca se mantiene. La alteración presente es controlada por las fracturas iniciales de las rocas, las cuales se han convertido en importantes vías para la circulación de soluciones. Dichas soluciones contienen minerales arcillosos, los cuales empiezan a recubrir las fracturas y poros de las rocas, acomodándose de manera paralela a las paredes por las que pasa el fluido.

La arcilla que se encuentra en este horizonte es muy heterogénea. A partir de esta zona la cantidad de arcillas comienza a incrementarse en gran medida sobre la roca base, a través de la modificación y transformación de los minerales originales. En esta zona se pueden encontrar varios tipos de arcillas y grandes porciones de rocas inalterada o con escasa alteración.

Saprolita: La siguiente zona de alteración corresponde a la saprolita (horizonte B), en donde ya casi no se observa presencia de la roca base. La parte superior de esta zona ya forma parte del horizonte del suelo y empiezan a predominar las arcillas con suelos húmicos o fluvicos.

Los efectos de la trasformación química es mejor en esta zona; la mayoría de los minerales originales son en gran medida alterados. Las arcillas de la zona saprolítica pueden tener dos orígenes: una es por las reacciones químicas y la otra debido al

trasporte mecánico. Los minerales arcillosos presentes en este horizonte no están formados necesariamente bajo las mismas condiciones químicas (Velde, 1992).

Superficie: Es el horizonte superior (horizonte A), el cual contiene comúnmente mucho material llamado –suelo- y en donde la capa superficial está dominada por materia orgánica. El horizonte de los suelos superficiales bien desarrollados se caracteriza a menudo por el bajo contenido de arcillas debido a la iluviación de los minerales arcillosos por soluciones infiltradas. Los minerales presentes tienden a ser aquellos que son insolubles en soluciones acuosas como los óxidos de zircón, hierro y titanio. Los minerales más comunes producidos por la intemperie son los óxidos hidratados de hierro y aluminio, o de silicio, debido a que estos minerales son resistentes a la disolución. Tanto el suelo como el horizonte superior de saprolita son caracterizados por transformaciones minerales arcilla-arcilla y arcilla-óxidos (Velde, 1992).

1.6.2. Efectos del clima

El clima es un factor importante en la formación de minerales arcillosos, ya que éste puede catalizar el intemperismo que sufren las rocas debido a: temperatura y precipitación de agua. El clima modifica la importancia relativa de las diferentes partes de los perfiles y define la profundidad total a la cual el proceso de formación de las arcillas tiene lugar. También es cierto que el tiempo sobre el cual ocurre esta transformación es importante, ya que indica el proceso que ha seguido para que ocurra. El proceso de formación de las arcillas se realentiza en climas fríos o áridos, y se agiliza en climas cálidos con alto índice de lluvias (Velde, 1992).

Para que el clima haga su trabajo es importante tener en cuenta la composición química de la roca fuente, ya que a partir de ésta se determina la especie del mineral arcilloso que se formará en las etapas de avance de reacción. Algunas arcillas se originan específicamente a partir de determinados tipos de roca fuente o de ciertos minerales,

mientras que otros son encontrados en variados escenarios químicos. Los feldespatos potásicos y las plagioclasas que generalmente son muy inestables, dan lugar a la caolinita debido a la pérdida de Ca, Na y Si que se encuentran en las rocas (Velde, 1992).

A continuación se mencionará los tipos de arcilla que se producen a partir de diferentes tipos de rocas que son sometidas a un clima templado (Fig. 1.9).

<u>Granito</u>. Los minerales que se vuelven inestables son las plagioclasas, biotita, moscovita y hasta cierto punto los feldespatos potásicos. Uno de los elementos que sufre mayor cambio debido a su alta concentración en esta roca, es el sodio, esto se debe a la hidratación de la roca, la cual refleja la disolución de las plagioclasas para formar caolinita. Esto se debe al desplazamiento químico que se lleva a cabo sobre la argilización (aumento del contenido de arcillas) del granito bajo condiciones de meteorización. Los cambios efectuados por la meteorización principalmente involucran cambios en la mineralogía. Básicamente la composición pelítica es estable cerca de la superficie debido a la baja movilidad de los iones de Si y Al presentes en la roca inicial bajo ciertos potenciales químicos (Velde, 1992).

La caolinita que se forma a partir de esta roca se debe generalmente a la desestabilización temprana de las plagioclasas y los feldespatos potásicos en las zonas de fracturas y al elevado valor de la relación agua-roca. (Velde, 1992).

<u>Rocas básicas</u>. Este tipo de rocas en los diferentes horizontes que presenta, no se encuentra el mineral caolinita, pero se pueden encontrar otros minerales arcillosos como son: vermiculita y esmectita.

La anfibolita, que es una roca básica, puede generar caolín, la única característica que debe de tener es que esta roca tenga un gran contenido de plagioclasas y aluminio. El perfil de suelo de alteración comienza a los 3 m de profundidad. La caolinita se genera a

partir de la alteración de la anfibolita de aluminio debido a su gran contenido de Al. La alteración de esta roca mantiene casi siempre su misma mineralogía en todos los horizontes de alteración, y se debe a la gran cantidad de aluminio. El aluminio hace que los minerales arcillosos dioctaédricos se estabilicen y los minerales arcillosos trioctaédricos se preserven en las partes más altas de los perfiles de alteración (Velde, 1992).

Otra roca básica es la anfibolita micácea con alto contenido de dos tipos de anfíbol: glaucófano (sódico) y actinolita (cálcico). También puede contener granate, micas y epidota. En este caso los minerales que se alteran en caolinita son el granate y las micas. La caolinita se encuentra en el perfil de alteración más bajo, conforme se sube en el perfil se pueden encontrar más minerales arcillosos.

<u>Rocas ultrabásicas</u>. En este tipo de rocas las alteraciones dan lugar a minerales arcillosos como saponita, nontronita y talco (Fig. 1.9).



Fig. 1.9. Relación de rocas tipo magmáticas y los minerales arcillosos producidos en condiciones de clima templado. La mayoría de los minerales magmáticos determinan en gran medida las arcillas formadas (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

La caolinita formada en climas templados no es necesariamente producto de la meteorización, pero sí de la inestabilidad de una fase individual. La proporción presente de caolinita puede deberse al incremento del intemperismo químico y la alta relación que existe entre el agua y la roca. Un ejemplo es que se encuentra a lo largo de pasajes de

flujos de agua como son grietas, fisuras y poros intercomunicados en las rocas (Velde, 1992).

Los fenómenos de intemperismo y erosión son muy importantes en el origen de las arcillas. Existen dos tipos de intemperismo: mecánico y químico, pero es el segundo el que da origen a las arcillas, mientras que la interacción mecánica es la que permite su trasporte a diferentes ambientes geológicos ajenos al lugar de formación (Velde, 1992).

1.6.3. Relieve topográfico

Otro factor importante en la formación de minerales arcillosos es el relieve topográfico, ya que las pendientes determinan la profundidad de la reacción de meteorización y, en cierto modo, la extensión del tipo del mineral arcilloso que se ha formado en el perfil. El tipo de arcillas cambia respecto a la pendiente. En las zonas más altas, en donde las proporciones agua-roca son grandes, tienden a formarse óxidos de hierro y aluminio. Conforme uno baja sobre la pendiente es común encontrar minerales arcillosos del tipo 1:1 (principalmente caolinita) y en las zonas más bajas de la pendiente se pueden encontrar minerales del tipo 2:1. En una pendiente muy pronunciada el espesor de las capas de suelo son delgadas, conforme la pendiente se va suavizando las capas de los suelos se van haciendo más anchas (Velde, 1992).

1.6.4. Alteración Hidrotermal

Un factor igualmente importante para la generación de minerales arcillosos es la interacción que existe a profundidad entre el agua y las rocas cristalinas, a una temperatura aproximadamente de 250°C, propiciando así la generación de arcillas en ciertas zonas. El tipo de arcilla que se produzca dependerá de la relación entre el agua y roca, y los contenidos iónicos de la solución acuosa. La distribución y la localización del conjunto de arcillas en las rocas dependen enteramente de los canales por donde circula el agua. Ciertos volátiles se escapan rápidamente a lo largo de vías producidas a partir del

fracturamiento de la roca, produciendo halos de alteración alrededor de dichas vías que contienen arcillas, carbonatos, sulfatos o cuarzo. En casos en donde las vías de escape son múltiples y los movimientos de la solución es lenta, la cantidad de interacción de aguaroca es mayor y los halos de alteración son más amplios, a veces invadiendo toda la roca. La extensión de la alteración también podría ser un factor dependiendo la longitud involucrada del proceso. En cualquier evento, en última instancia, la intensidad de alteración, la cantidad de material disuelto y los cambios en la mineralogía son grandes. Los ejemplos más notables de alteración hidrotermal es la producción integral de roca caolinitica pura o roca silícica pura (Velde, 1992).

Para la generación de arcillas debe de haber una estrecha relación entre la temperatura y la composición de las rocas para que las facies características de alteración hidrotermal se puedan producir.

La relación entre temperatura y composición se muestra en la Figura 1.10, en donde se muestra un diagrama que indica que a altas temperaturas (300°-500° C) las facies de alteración incluyen illita, feldespato potásico y clorita. Cuando la temperatura disminuye se puede encontrar arcilla como illita/esmectita y empieza la estabilidad de la caolinita. En temperaturas muy bajas los minerales arcillosos que predominan son la esmectita y la caolinita.



Fig. 1.10. Relación entre temperatura y composición en la producción de arcillas en facies de alteración hidrotermal. Los minerales iniciales son feldespatos, micas y clorita los cuales forman o son transformados en micas (illita), esmectita o caolinita (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals)

1.6.5. Precipitación y sedimentación

Las arcillas que se generan a partir de la precipitación son el resultado de disoluciones incongruentes de soluciones acuosas. Se forman debido a la evaporación o a la saturación de dichas soluciones, que alcanzan a disolver las especies minerales, dando así el origen de las arcillas presentes en condiciones estables superficiales y debido a la precipitación de éstas. (Velde, 1992).

A niveles superficiales, existen materiales sedimentarios que suelen ser afectados por nuevas soluciones, dando paso a nuevas reacciones solución-arcilla. Esto se debe a la difusión de los elementos presentes en las soluciones acuosas que interactúan con el material arcilloso y su estructura. Existe transferencia de materiales dentro y fuera de los minerales arcillosos, produciéndoles un cambio en su interior. Las arcillas producidas en este tipo de contexto son indicadores de los ambientes sedimentarios en los que se han formado (Velde, 1992). Las arcillas debido a su tamaño de partícula suelen tener un mayor transporte, ya sea por medio del aire o por medio del agua. Por ejemplo, las arcillas que se trasportan en suspensión por medio de ríos se pueden encontrar alrededor de la desembocadura de éstos, suavizado a lo largo de la orilla. Si se observara una sección transversal de la desembocadura del río, se podría observar la disposición de las arcillas, las cuales se encuentran en los bordes de plataforma y talud continentales situados en la desembocadura de los sistemas fluviales (Fig. 1.11) (Velde, 1992).



Fig. 1.11. Sección transversal de los depósitos de facies de arcillas en función de un ambiente sedimentario oceánico (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals).

Después de que los minerales arcillosos son transportados y depositados incluso en otro tipo de ambiente, éstos empiezan a tener ciertas transformaciones. Por ejemplo, en una cuenca sedimentaria que tiene un buen aporte a partir de un sistema fluvial, se empiezan a formar capas que contienen pequeñas cantidades de arcillas sin alterar. Con el tiempo estas capas empiezan sepultarse una tras otra, provocando que el agua ligada que se encuentra alrededor de las arcillas se elimine, haciendo que su porosidad decrezca. Mientras la profundidad vaya aumentando y el contenido de agua vaya disminuyendo los sedimentos empiezan a estar en un equilibrio químico, formando así nuevas fases en respuesta al incremento de las condiciones de temperatura. Gracias a este sepultamiento se pueden observar dos cosas: 1) las fases presentes llegan a ser menos numerosas en número de especie y 2) las fases inestables tienden a desaparecer. Hay una simplificación mineralógica y la creación de nuevos minerales (esto se debe a la edad que tienen los sedimentos y las condiciones termales que presenta durante el sepultamiento) (Velde, 1992).

1.7. Grupo del Caolín

El caolín es un grupo de minerales arcillosos blancos o casi blancos que comprende minerales de origen natural.

Los minerales del grupo del caolín son filosilicatos dioctaédricos 1:1, que tienen una capa de átomos de silicio en una coordinación tetraédrica con cuatro átomos de oxígeno, y una capa de átomos de aluminio en una coordinación octaédrica con dos átomos de oxígeno y cuatro moléculas de hidroxilo (Fig. 1.12) (Pruett y Pickering, 2006). Las cimas de los octaedros son exclusivamente unidades de hidroxilo. Los sitios de los aniones intermedios están ocupados tanto por oxígenos e hidroxilos (Velde, 1992). La fórmula química general de la caolinita es $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ y es producto de la descomposición de rocas principalmente feldespáticas. Su composición química teórica es SiO_2 , 46.54%; Al_2O_3 , 39.50%; y H_2O , 13.96% (Murray, 2007); el espesor de las dos capas es de 7Å. El espesor de la capa tetraédrica es aproximadamente de 3Å y el espesor de la capa octaédrica es aproximadamente de 4Å (Velde, 1992); las capas son continuas, según sus ejes *a* y *b* se apilan en un orden determinado según el eje *c*.



Fig. 1.12. Estructura dioctaédrica 1:1 del caolín a) 2D (Velde, 1992. Introduction to Clay Minerals) y b) 3D (Pruett y Pickering, 2006. Kaolin).

En el plano común a tetraedros y octaedros, 2/3 de los huecos están ocupados por oxígenos y el resto por hidroxilos. Por su parte, en la capa octaédrica solamente 2/3 de los huecos están ocupados por aluminios distribuidos hexagonalmente en el centro de la capa. Las láminas formadas se unen mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos OH de la capa octaédrica y los átomos de oxígeno de la capa tetraédrica (Bartolomé, 1997).

La estructura de la caolinita es importante, ya que representa a todo el grupo de los minerales de caolín. Otros tipos de minerales arcillosos no pueden derivar de estos. Existen pequeñas sustituciones dentro de la estructura, por lo que los minerales de este grupo son químicamente puros, dándoles las propiedades necesarias para su uso industrial.

La sustitución del silicio por otro elemento, como el aluminio, o bien la sustitución del aluminio en la hoja tipo octaédrica por otro elemento de menor carga, por ejemplo el magnesio, causa un cambio químico en el material pero mantiene esencialmente la misma estructura. Estas sustituciones dan origen a la familia de los caolines (Domínguez y Shifter, 1992).

La estructura básica del mineral de caolín comprende a los politipos minerales:

• Caolinita (triclínico)

- Diquita (monoclínico)
- Nacrita (monoclínico)
- Halloysita (monoclínico)

Estos politipos tienen la misma composición química, pero se diferencian por las variaciones en la orientación y apilamiento de las capas que los forman. Los nombres diquita y nacrita indican un apilamiento diferente de la estructura de la capa unitaria. La diquita tiene una capa unitaria que consiste de dos capas tetraédrica-octaédrica apiladas entre sí, los tres grupos OH participan en la unión de las láminas. La dickita es la forma más estable de los polimorfos de la caolinita, se da en condiciones de mayor presión, acidez y temperatura. La nacrita tiene en su capa unitaria seis capas tetraédrica-octaédrica apiladas entre sí y su orden de distribución de espacios octaédricos forma un cristal con simetría romboédrica, sólo dos grupos OH forman un enlace de hidrógeno, mientras que el tercer grupo OH exhibe un enlace débil. Estas diferencias entre los enlaces de hidrógeno tienen consecuencias cristalográficas, de tal forma que las láminas están desplazadas entre sí en las direcciones *a* o *b* (Bartolomé, 1997).

La halloysita es una caolinita con una capa extra de moléculas de agua entre las capas de 7Å, cambiando el espacio basal a 10Å, otra diferencia es que la halloysita contiene altas cantidades de Fe₂O₃ (arriba de un 15%). También tiene una estructura tabular de capas enrolladas en lugar de las típicas capas planas que presenta la caolinita y otros filosilicatos. Murray (2007) dice que la halloysita tiene dos formas: una hidratada, en la cual hay una capa de moléculas de agua entre cada capa tetraédrica-octaédrica; y una deshidratada. La halloysita hidratada tiene un espacio basal de 10Å y es referida como 10Å-halloysita. La halloysita deshidratada tiene un espacio basal de 7.2Å y es referida como 7Å-halloysita o metahalloysita.

1.7.1. Caolín

El término caolín es utilizado en la industria para nombrar tanto a una roca como a un mineral. Como roca, el término se refiere a su composición predominantemente de caolinita y/o de uno o más minerales del grupo del caolín. Como mineral, el término se utiliza para nombrar al grupo de minerales caolinita, diquita, nacrita y halloysita (Murray, 2007). La caolinita es el mineral más común de este grupo; es de color blanco, aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas, su brillo es generalmente terroso mate, es higroscópico (absorbe agua) y su plasticidad es de baja a moderada, presenta baja absorción y adsorción, lo que está relacionado directamente con la baja carga de superficie sobre la partícula. La diquita, nacrita y halloysita son relativamente raros y son formados comúnmente por alteración hidrotermal, aunque hay ejemplos de su aparición en depósitos sedimentarios y residuales en asociación con la caolinita (Haq y Riaz, 2006).

La coloración blanca del caolín puede ser natural o puede ser del resultado de extensos procesos de remoción de color por rodamiento y compuestos orgánicos que absorben ciertas longitudes de ondas de la luz visible. Otro componente que le da la apariencia blanca al caolín es derivado de sus partículas finas, lo que hace que la luz se disperse (Pruett y Pickering, 2006).

Las impurezas más comunes que se pueden encontrar en los caolines son: cuarzo, mica, illita, esmectita, feldespatos, goethita, hematita, pirita, anatasa, rutilo, ilmenita y trazas de turmalina, zircón, cianita y otros minerales pesados (Murray, 2007).

El origen de los minerales de caolín en la naturaleza está controlado por una litología favorable y unas condiciones de ambiente que permitan la transformación de los silicatos ricos en alúmina (feldespatos) en filosilicatos. Esto se debe a que los feldespatos favorecen la eliminación de los elementos alcalinos. En determinadas condiciones, los feldespatos y en especial los cálcicos, pueden producir halloysita o mezclas de halloysita y

caolinita. La génesis de la caolinita se relaciona siempre con un ambiente de fuerte lavado y movilización de cationes. La energía necesaria para la alteración puede ser exógena (climas cálidos) o endógena (fluidos hidrotermales de temperatura media-baja). El campo de estabilidad del caolín es muy grande, por lo que es un material bastante común en la superficie de nuestro planeta.

La caolinita se origina también debido a la alteración de diferentes rocas como son: graníticas, gneises, rocas volcánicas félsicas, grauvacas, arcosas, micasquistos y pizarras alumínicas, debido al intemperismo en condiciones de clima templado y húmedo, por hidrotermalismo o vulcanismo. Las condiciones ácidas parecen favorecer la formación de caolinita.

El caolín a lo largo del tiempo ha sido valorado debido a sus propiedades, algunas de las cuales son:

- Blancura
- Brillo terroso mate
- Propiedad higroscópica (absorbe humedad)
- Resistencia a agentes químicos
- Aislante eléctrico
- Inodoro
- Resistente a altas temperaturas
- No tóxico
- No abrasivo
- Refractario
- Moldeable
- De rápida dispersión
- Alta adherencia

• Baja viscosidad a alto porcentaje de sólidos en solución

1.7.2. Tipos de Caolín

Los caolines se pueden clasificar (Keller, 1978):

- <u>Mineralógicamente</u> los caolines pueden ser monominerálicos, o pueden estar compuestos de mezclas de varios minerales del grupo del caolín.
- <u>Morfológicamente</u> el caolín puede presentarse en forma apilada o en forma de libro (Fig. 1.13 A y B), de forma recta o curva, construido a partir de láminas u hojuelas pseudohexagonales (Fig. 1.13 C y D). Otras morfologías que puede presentar el caolín son en forma tabular, de rollo, prisma, achaparrado, o esbelto y alargado como fibras, en forma de capas globulares o esféricas, y también se puede encontrar en formas irregulares (Fig. 1.13 E).





Fig. 1.13. Imágenes de la morfología que puede presentar un caolín: A) apilados, B) en libro, C y D) hojuelas pseudohexagonales y E) láminas alargadas (halloysita) (Keller y Hanson, 1975. Dissimilar fabrics by scan electron microscopy of sedimentary vs. hydrothermal kaolins in Mexico y www.minersociety.org)

- <u>Genéticamente</u> debido al tipo de agua con que fue intemperizada la roca y su depósito. Si fue trasportado el material o si es *in situ*. Siendo así caolines alóctonos, autóctonos o diagenéticos.
- <u>Texturalmente</u> el caolín puede ser euhedral o subhedral. El caolín puede tener la textura de las rocas clásticas o tener la textura de rocas no clásticas en donde las partículas pueden estar intercrecidas lo que hace que la porosidad sea muy baja.

Como se ha visto el caolín se presenta casi en forma pura o en diversas mezclas con diferentes minerales arcillosos, teniendo así diferentes características y propiedades para su uso industrial, debido a esto se le asignan diversos nombres.

El término *caolín hidratado* (término para uso industrial) generalmente se refiere a productos de caolín procesado que contiene minerales del grupo del caolín con agua en su estructura o el componente hidróxido (Pruett y Pickering, 2006).

El término *caolín calcinado* se refiere a caolín procesado térmicamente, expuesto a temperaturas más altas a 450°C para formar metacaolín, o a temperaturas más altas a

1,000°C para formar minerales de alta temperatura como la mullita , espinela o cristobalita (Pruett y Pickering, 2006).

TÉRMINOS TÍPICOS RELACIONADOS A CAOLÍN PRIMARIO (Pruett y Pickering, 2006).

- China Stone (piedra China). Granito parcialmente caolinizado que es más duro que la roca China-clay (arcilla China). Es el caolín que se utiliza para la cerámica blanca. También es llama cornish Stone.
- China-clay (arcilla China). El granito muestra el grado más alto de caolinización, donde todos los feldespatos se han alterado a caolinita y pueden ser fácilmente separado por la mano.
- Litomarga. Una variedad suave de caolín endurecido, conteniendo una mezcla de caolinita y halloysita.
- Saprolita. Rocas ígneas o metamórficas meteorizadas, mostrando relictos de texturas que pueden tener un alto contenido de mineral de caolín.

TÉRMINOS TÍPICOS RELACIONADOS A CAOLÍN SECUNDARIO (Pruett y Pickering, 2006; García y Martínez, 1992).

Arcilla caolinífera: Conjunto de arcillas sedimentarias con significativos contenidos de caolinita acompañada de otros minerales detríticos como micas, feldespatos, óxidos de hierro, entre otros. Son de fina granulometría, lo que impide que se separen y concentren las fracciones ricas en caolinita. Este tipo de arcillas son de carácter refractario y son utilizadas para la cerámica en bruto (sin tratamiento previo). Este tipo de arcillas reciben diferentes nombres a partir de sus características físico-químicas, geológicas y mineralógicas, como son:

Ball Clays. Son arcillas caoliníferas altamente plásticas y dispersables en agua.
 Presentan colores obscuros debido a que tienen contenido orgánico. Su

composición mineralógica es mayoritariamente de caolinita desordenada. El tamaño de partículas es inferior a 2 μ m. Son las mejores arcillas refractarias. Su ambiente de depósito es principalmente en lagos o en zonas de desbordamiento de ríos.

- Fireclays (Arcillas refractarias). Son arcillas compactas más o menos plásticas. En general contienen óxido de hierro. Su composición mineralógica es mayoritariamente de caolinita desordenada.
- Flint clays. Son arcillas masivas y duras, carentes de plasticidad, hasta presentar fractura concoidea. Su componente mayoritario es la caolinita ordenada y bien cristalizada, con pequeño tamaño de partícula. Se utiliza en la fabricación de refractarios silico-aluminosos.
- Tonsteins (underclays). Son arcillas que contienen poca o nula cantidad de caolinita, pero presentan carácter refractario. Es un caolín compuesto de cenizas volcánicas que fueron parcialmente o completamente alteradas a minerales de caolín y es comúnmente asociada a depósitos de carbón.
- Arenas caoliníticas. Este tipo de arenas contienen el 20% de caolín. Algunas arenas caoliníticas se forman por la alteración de los feldespatos *in situ* de una arcosa, por la circulación de aguas superficiales. Otros son originalmente depositados como una mezcla de caolín y arena.

1.8. Referencias

1.8.1. Bibliografía

- BARTOLOMÉ, J.F (1997). El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones.
 Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 36(1): 7-19.
- DE PABLO, Liberto (1964). Las arcillas. I. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, 27(2): 49-92.

- DOMÍNGUEZ, José Manuel y Schifter, Isaac (1992). Las arcillas el barro noble. México: Fondo de Cultura Económica. 80 p.
- GARCÍA, Emilia Romero y Suárez, Mercedes Barrios (2013). Las arcillas: propiedades y usos, 1-25.
- GARCÍA, Guinea J. y Martínez, Frías J (1992). Recursos Minerales de España. Madrid: CSIC.
- GRIM, R.E (1968). *Clay Mineralogy*, 2nd ed. New York. McGraw-Hill.
- KELLER, W.D (1978). Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs. *Clay and Clays Minerals*, 26(1): 1-20.
- KELLER, W.D y Hanson, Robert (1975). Dissimilar fabrics by scan electron microscopy of sedimentary vs. hydrothermal kaolins in Mexico. *Clay and Clays Minerals*, 23: 201-204.
- MURRAY, H. H (2007). *Applied clay mineralogy*. The Netherlands: Elsevier. 180 p.
- PRUETT Robert J y Pickering, Sam M. (2006). Kaolin. <u>En</u>: Industrial Minerals & Rocks by Jessica Elzea Kogel "*et al.*" 7th edition United States of America. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Pp. 383-399.
- VELDE, B (1992). *Introduction to clay minerals*. Great Britain: Chapman & Hall. 198 p.

1.8.2. Internet

 Mineralogical Society gallery potos <<u>www.minersociety.org/gallery.php</u>> [30 de marzo de 2017]



CAPÍTULO II

2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

ÍNDICE DE CONTENIDO

2.1. PROPIEDADES DEL CAOLÍN	63
2.1.1. Propiedades físicas y químicas del caolín	63
2.1.2. Propiedades industriales	64
2.2. Exploración y minado	69
2.3. TRATAMIENTO	70
2.3.1. Proceso por vía seca	71
2.3.2. Proceso por vía húmeda	72
2.4. Usos	73
2.4.1. Industrias	73
2.5. TIPOS DE YACIMIENTOS	81
2.5.1. Caolín Primario	82
2.5.2. Caolín Secundario	82
2.6. PRINCIPALES YACIMIENTOS DE CAOLÍN EN EL MUNDO	84
2.6.1. Estados Unidos	84
2.6.2. Inglaterra	84
2.6.3. Brasil	85
2.6.4. República Checa	85
2.6.5. China	85
2.7. PRINCIPALES YACIMIENTOS DE CAOLÍN EN MÉXICO	86
2.7.1. Zacatecas	87
2.7.2. Guanajuato	
2.7.3. Hidalgo	
2.8. Yacimiento de Huayacocotla, Veracruz	90
2.9. Referencias	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	2.2.	Μαρά	DE	UBICACIO	ÓΝ [DE	LOS	DEPÓ	SITOS	DE	CAOLÍN				91
Fig.	2.3.	Μαρά	GEC	OLÓGICO	DE	LA	ZON	A EN	DOND	E SI	E ENCUENTR	RA E	L	YACIMIENTO .	92

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	2.1.	ESPECIFICACIONES	PARA	CAOLÍN	GRADO	RECUBRIM	IIENTO	DE I	PAPEL	75
TABLA	2.2.	ESPECIFICACIONES	PARA	CAOLÍN	GRADO	RELLENO	PARA	PAPE	L	75
TABLA	2.3.	REQUERIMIENTOS E	SENCI	ALES DE	LA NO	rma ISO	3262-	8		77
TABLA	2.4.	ESPECIFICACIONES	PARA	CAOLÍN	GRADO	CERÁMICO)			79

2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Propiedades del caolín

La caolinita tiene ciertas propiedades, tanto físicas como químicas que permiten que este mineral pueda utilizarse en diferentes aplicaciones industriales.

La estructura y la composición del mineral controlan las propiedades físicas y químicas que son importantes para determinar que uso industrial se le va a otorgar (Murray, 2007).

2.1.1. Propiedades físicas y químicas del caolín La caolinita tiene las siguientes características (Bartolomé, 1997; De Pablo, 1964; Prasad y Murray, 1990; Murray, 2007):

- Coloración blanca o casi blanca, a veces puede ser gris o amarillenta
- Suave, de aspecto untuoso
- Brillo terroso, mate o nacarado cuando es cristalino
- Raya blanca
- Densidad: 2.40 2.64 ^g/_{cm³}
- Dureza: 2-2.5
- Capa de arcilla 1:1 (capa tetraédrica:capa octaédrica)
- Tiene un rango de pH variable que puede ir de 4 a 9
- Substitución en su estructura muy limitada (Al₄Si₄O₁₀(OH)₈)
- Cargas mínimas en sus capas
- Muy baja capacidad para para el intercambio de cationes
- Tamaño de partícula fina y de forma plana (láminas apiladas de forma pseudohexagonal)
- Área superficial relativamente baja comparada con otros minerales arcillosos

- Hidrofóbico (dispersa el agua rápidamente)
- Baja capacidad de absorción
- Buena reología (suspensión de altas concentraciones en sólidos, baja viscosidad en altos porcentajes de sólidos)
- Es refractaria
- Debe de tener bajas concentraciones de elementos alcalinos
- Es plástica
- Es inodora
- Tiene baja conductividad tanto eléctrica como térmica (es aislante)
- Es moldeable
- No es tóxica
- No es abrasiva

El intercalamiento de otros minerales arcillosos en los cristales de la caolinita puede afectar sus propiedades (Bartolomé, 1997).

2.1.2. Propiedades industriales

Las propiedades por las que el caolín es utilizado en varios usos industriales son:

Brillo. Medida del porcentaje de reflectividad a 457 nm comparado con el óxido de magnesio ahumado, al cual se le asigna un porcentaje del 100% de brillo.

En Norteamérica el brillo se mide utilizando el Test Method 534, Brightness of Clay and Other Mineral Pigments (d/0° diffuse) por la Asociación Técnica de la Industria de la Pulpa y el Papel (TAPPI) y los resultados son reportados en unidades GE. Los pigmentos de caolín que tienen un rango de brillo de 84 GE a 88 GE son considerados como unidades estándar; >89 unidades GE es considerado un alto grado de brillo. Este método sirve para determinar el brillo de las arcillas y otros pigmentos minerales que han sido pulverizadas bajo ciertas condiciones y convertidas en placas uniformes, es usado comúnmente para la industria papelera (Pruett y Pickering, 2006).

<u>Color</u>. El caolín de preferencia debe de tener un color blanco o casi blanco. En este caso el color es medido sobre el espectro que es visible para el ojo humano, que se encuentra esencialmente entre el rango de los 400 a los 700 nm (λ).

Un sistema para medir el color es el Hunter L, *a*, *b*, el cual reporta la reflectancia del pigmento y forma (Fig. 2.1). Este método es intuitivo y está basado en la Teoría del Color-Contrario. Esta teoría supone que los receptores de los ojos humanos perciben colores en pares opuestos. La escala L indica claro vs. obscuro (la escala que va de 0-50 indica obscuro y la escala que va de 51-100 indica claro); la escala *a* indica rojos y verdes, una numeración positiva es de verdes y un número negativo indica rojos; la escala *b* indica amarrillos y azules, números positivos son amarillos y números negativos indican azules (Pruett y Pickering, 2006).



Fig. 2.1. Escala de colores opuestos del sistema L a, b. La imagen a) es la escala Hunter L a, b y la imagen b) es la escala CIE L a, b



Fig. 2.2. Tabla de color Munsell (imagen recuperada de www.edafologia.net)

Otro sistema para medir el color de suelos y arcillas puede ser determinado por la comparación con tablas o cartas estándar de color como las de Munsell (Fig. 2.2). Estas cartas de color incluyen tres características y un nombre para cada color. Por ejemplo, la clave de color café rojizo podría ser 5YR 5/3. La primera característica (5YR) corresponde al matiz o tiente (hue), el cual indica la relación de color con el rojo, amarillo, verde azul o púrpura, y se asigna una carta para cada matiz. La segunda característica (5/n) se refiere a la claridad (value) y (m/3) se refiere al brillo o pureza (chroma). Las divisiones de claridad se representan en sentido vertical, incrementando su valor (haciéndose más claro) de abajo hacia arriba; divisiones las de pureza se

representan en sentido horizontal, en la parte inferior de la hoja, incrementándose de izquierda a derecha (Soto *et al.*, 2012).

Geometría de la partícula. Las especificaciones del tamaño se refieren a la distribución general y a las concentraciones máximas que presentan las partículas gruesas. El tamaño de partícula para uso industrial es menor a 2 µm. La distribución del tamaño puede ser expresada en dos o más puntos en una gama de tamaños, o se puede expresar como una indicación o coeficiente de clasificación que describe la estrechez de una distribución de tamaño de partícula (Pruett y Pickering, 2006).

Los granos pequeños dan mayor **viscosidad** por lo que pueden ser utilizadas eficientemente en maquinaria industrial. Por las diferentes formas que presentan los granos es utilizado con gran ventaja, ya que por esta propiedad la caolinita puede actuar como relleno, ocupando los espacios existentes de otro material (Velde, 1992).

Propiedades reológicas. Las características reológicas están reguladas por la superficie específica del material, por el tamaño y el empaquetamiento de las partículas, estas características nos proporcionan la <u>fluidez</u> con que un porcentaje de sólido en una cantidad mínima de agua necesaria puede ser dispersado, <u>la viscosidad</u> de la suspensión y la concentración de <u>sólidos suspendidos</u> indican, respectivamente, el contenido de agua fangosa en suspensión con viscosidad fija y el contenido de agua recomendada para hacer una suspensión de caolín en forma de líquido, para su uso cuando se aplica a la manipulación de materiales (Pruett y Pickering, 2006). La caolinita pura relativamente tiene una baja viscosidad a muy alto contenido de sólidos, arriba del 70% o ligeramente más alto (Murray, 2007).

Para tener toda la información precisa que permita valorar el comportamiento de un caolín no basta con conocer el contenido en sólidos que se alcanza para un determinado valor de la viscosidad. Es necesario, además, saber cómo varía la viscosidad de la barbotina (mezcla de arcilla y agua para lograr una consistencia barrosa o casi líquida) al modificar el gradiente de velocidad, lo que indicará las características pseudoplásticas (la viscosidad disminuye con un gradiente de velocidad creciente) o dilatantes (aumento de la viscosidad con el gradiente de velocidad), y el estudio de los fenómenos reólogicos dependientes del tiempo, poniendo de manifiesto la posible tixotropia (la viscosidad disminuye con el tiempo si se cizalla a velocidad constante hasta alcanzar un equilibrio, pero si la suspensión se deja reposar, recupera su viscosidad inicial tras un lapso de

tiempo) o los fenómenos de sedimentación diferenciada de los componentes (Bartolomé, 1997).

El contenido de esmectita puede causar problemas reológicos, porque afecta la viscosidad, pero en algunas aplicaciones cerámicas puede ser ventajoso debido a que aumenta la resistencia mecánica (Bartolomé, 1997).

<u>Abrasividad</u>. El caolín utilizado en la industria debe de ser poco abrasivo, esta característica se debe al contenido de minerales como son cuarzo y feldespato (Pruett y Pickering, 2006).

Inercia ante los reactivos químicos. La estructura cristalina de la caolinita es generalmente resistente al ataque por la mayoría de los fluidos corrosivos, por lo que puede ser considerada como un polvo blanco inerte, el cual no reacciona con muchos medios en los que está presente, lo que es una propiedad comercial importante (Batolomé, 1997).

Plasticidad-Resistencia mecánica. La plasticidad y resistencia mecánica de un caolín están estrechamente relacionadas en el grado de empaquetamiento de sus partículas, y serán tanto mayores cuanto más fina sea su distribución granulométrica. La relación entre estas dos propiedades permite la evaluación de la plasticidad a partir de la determinación del módulo de rotura en seco de probetas extrusionadas (Bartolomé, 1997).

Refractariedad. El comportamiento del caolín durante el proceso de cocción puede ser evaluado a partir de diferentes ensayos, de los cuales el más sencillo y de uso general es la determinación de la porosidad abierta como una medida del desarrollo de fases vítreas, con la consiguiente reducción del número y tamaño de poros. Este parámetro está claramente relacionado con la cantidad de fundente presente en la composición del caolín, y con el grado de finura de las partículas sobre las que actúa el vidrio (cuanto más

fina es la granulometría, menor porosidad permanece después de la vitrificación) (Bartolomé, 1997).

El caolín que se utiliza industrialmente presenta ciertas características por lo que debe respetar ciertas constantes físicas como son (Murray, 2007):

- Debe de tener un peso específico de 2.62
- Debe de tener un índice de refracción de 1.57
- Debe de tener una dureza de 2-2.5 en la escala de Mohs
- Debe de tener una temperatura de fusión de 1600-1750°C
- Debe de tener un número de abrasión Eilehner de 4-10
- Debe de tener un brillos seco a 457 nm(%) de 75-93
- Debe de pertenecer al sistema cristalino triclínico

2.2. Exploración y minado

El material extraído se denomina <u>caolín</u> <u>bruto</u> del cual debe realizarse un estudio mineralógico y de la historia geológica del depósito, para poder definir sus aplicaciones y el tratamiento o procesado mineralúrgico que debe seguir (Bartolomé, 1997).

Una vez que los depósitos son encontrados, un programa de perforación determina la extensión del área, el espesor y el tipo de recubrimiento. Para la mayoría de los depósitos, son usados patrones de rejillas para la perforación para determinar el tamaño y la calidad del depósito. Las zonas de perforación se basan en diferentes características como son: topografía, geología, extensión lateral y uniformidad, también se considera la presencia de acuíferos. Estas características se toman en cuenta ya que es diferente perforar y estudiar yacimientos formados de forma secundaria que de forma primaria (Murray, 2007).

El recubrimiento es perforado usando un barreno, esto es para ver si la zona es viable para explotar y para ver el tamaño de grano y calidad que tiene el yacimiento. La información del barreno y el núcleo de perforación proveen información del espesor, el tipo de recubrimiento y la calidad del yacimiento del caolín, por lo que puede ser determinada la proporción del recubrimiento estéril. Dicha proporción estéril es el espesor del recubrimiento sobre el espesor del caolín o de la arcilla. La proporción estéril determina si el depósito mineral es económico o no. Cuanto menor es la relación, menor será el costo de la minería. El programa de perforación es siempre utilizado para evaluar los problemas potenciales que existen al haber agua subterránea, si la capa freática es alta o hay presencia de agua artesiana en los cuerpos de arena inmediatamente debajo de la capa de caolín. En los depósitos de caolín de origen hidrotermal, la localización de las perforaciones están basadas en la topografía, forma y tamaño de la zona de alteración (Murray, 2007).

La gran mayoría de los depósitos se explotan por métodos convencionales a cielo abierto propiciados por las condiciones del yacimiento y economía de costos (Prasad y Murray, 1990; Secretaría de Economía, 2014).

En más de 50 países se explota el caolín y en la mayoría de estos su explotación es de pequeño volumen. Los principales productores son: Estados Unidos, Inglaterra, Brasil, República Checa y China (Murray, 2007).

2.3. Tratamiento

El caolín puro se encuentra en pocas cantidades en la naturaleza. La mayoría de las veces el caolín que se obtiene de la explotación minera consiste en caolinita/halloisita, cuarzo, feldespatos y micas. Además, en función de la roca de procedencia, se presentan varios minerales accesorios, como son óxidos de hierro y titanio, gibsita, alofana, esmectitas, sulfatos, cloritas, carbonatos y pirita. Debido a estas impurezas las propiedades del caolín son afectadas, haciendo que éste no pueda ser usado directamente, los que hace necesario que se implementen métodos de purificación para que pueda ser explotado de forma industrial y que aumente su valor agregado. Por esta razón los caolines son procesados previamente para incrementar las propiedades deseadas, que residen en las partículas más finas (Bartolomé, 1997).

Para concentrar el mineral es preciso someterlo a diferentes procesos que eleven el contenido en filosilicatos por encima del 80%. El producto final generalmente recibe el nombre de caolín lavado (García y Suárez, 2013).

Existen don maneras de procesar el caolín: el proceso por vía húmeda y el proceso por vía seca.

2.3.1. Proceso por vía seca

Es un proceso sencillo que consta de una etapa de trituración por medio de una quebradora de quijada. El caolín ya triturado es conducido por transportadores de banda para ser descargado en una tolva de alimentación de secadores de tipo rotativo y a contra corriente. Lo anterior es con el fin de eliminar la humedad. En seguida el caolín seco cae a un trasportador de banda que lo lleva a la tolva de alimentación del molino de rodillos para reducir su tamaño entre 200 y 325 mallas (74 y 44 µm respectivamente). El material previamente pulverizado asciende hasta donde se encuentra el clasificador. En el clasificador, se separa el producto deseado por aire para aislar las partículas gruesas abrasivas de cuarzo y las perjudiciales micas, el sobretamaño que queda regresa nuevamente a la molienda. Este tratamiento es económico pero no obtiene los rendimientos y la calidad del producto final conseguidos por el procedimiento alternativo (Murray, 2007; Elzea, 2014; Secretaría de Economía, 2014).
2.3.2. Proceso por vía húmeda

Se procede a reducir el tamaño del caolín por medio de una quebradora de quijada dando por resultado un producto de menor tamaño y casi uniforme. El material que se obtiene es caolinita fina, de seguir teniendo material grueso éste es atricionado. El atricionado es un proceso mediante el cual se libera caolín, consistiendo en una agitación energética que da un trabajo mecánico al mineral dejando la caolinita prácticamente libre de la roca encajonante. El material posteriormente es enviado a un agitador, con el fin de dar la consistencia necesaria para que el mineral pueda ser procesado en el hidrociclón, se agita agregándole agua formando con esto una mezcla homogénea que alimenta por gravedad al hidrociclón (Elzea, 2014; Secretaría de Economía, 2014).

El material pasa enseguida a un clasificador que por medio de agua, en porción de 20% de sólidos donde se efectúa la clasificación. La clasificación por hidrociclones es en serie, haciendo un corte por cada paso de hidrociclonado y con sus tanques de paso intermedios dan las características de flujo y presión requeridas para cada etapa. El residuo, denominado "colas", es desechado por medio de una purga que tiene el mismo clasificador (Secretaría de Economía, 2014).

Para reducir el contenido de agua y concentrar más el material, la lechada pasa a través de una máquina centrífuga que elimina parte del agua y concentra el caolín. El producto obtenido en esta etapa ofrece dos alternativas a seguir (Secretaría de Economía, 2014):

 Caso A. Si las impurezas de color, producidas por lo general con óxidos de hierro, no afectan a los fines que se desea el producto, se continúa el proceso en un filtro prensa, enseguida pasa a una tolva que alimenta un secador rotatoria saliendo el producto deseado en un transportador metálico a la tolva de almacenaje y envasado, posteriormente se procede directamente a su embarque. Caso B. Si hay necesidad de someterlo a un proceso de blanqueo, se conduce a las pilas de lavado donde se efectúa el blanqueo por medio de soluciones diluidas de ácido sulfúrico, agitación y asentamiento, por un periodo de 5 a 6 horas, para después seguir con los mismos pasos que en caso A.

2.4. Usos

Las arcillas y los minerales arcillosos son muy importantes en la industria. El caolín es un mineral industrial usado primordialmente como (Pruett y Pickering, 2006):

- Pigmento para mejorar la apariencia y funcionalidad del papel y la pintura.
- Un relleno funcional para caucho, plásticos y papel.
- Como materia prima cerámica.
- Un componente para refractarios, losetas y productos de fibra de vidrio.

Otro pequeño volumen de caolín es usado como:

- Fabricación de productos químicos.
- En ingeniería civil.
- Aplicaciones agrícolas.
- Farmacéuticos.
- Remediación ambiental.

2.4.1. Industrias

Papel. Una de las aplicaciones más importantes del caolín es para el revestimiento y relleno del papel. Como material de relleno, el caolín es mezclado con fibras de celulosa de la pulpa de la madera y como revestimiento. El caolín es mezclado con agua, adhesivos y varios aditivos, para luego revestir la superficie del papel. El revestimiento hace que las hojas de papel sean más suaves, más brillantes, más opacas y lo más importante, mejora la capacidad de impresión (Murray, 2007).

Las propiedades ópticas del revestimiento son brillo y opacidad. El brillo del papel es en gran parte una función de la luminosidad del grado del caolín utilizado. El brillo aumenta con la disminución del tamaño de partícula. La opacidad es controlada por la dispersión de la luz, la cual depende de la diferencia en el índice de refracción de la caolinita y de los vacíos llenos de aire. La distribución del tamaño de las partículas y la cantidad de partículas finas del orden de 0.25 µm tiene una gran influencia en la opacidad (Murray, 2007).

Los caolines necesitan tener una consistencia reológica, unas propiedades ópticas y unas propiedades que den consistencia al papel recubierto. Para conseguir estos fines se elaboran ciertos tipos de caolín con especificaciones muy estrictas (Bartolomé, 1997), elaboradas por la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI).

La Secretaría de Economía de México (SE) en el 2014 indica que la industria del papel divide al caolín en fino (90% <2 μ m) y grueso (50% <2 μ m), requiere arcillas de baja viscosidad y el contenido de bacterias y hongos necesita ser controlado cuidadosamente cuando sea transportado como un sólido en suspensión.

En el caso "grado <u>recubrimiento</u>" se requiere caolinita de 90 a 100%, bajo Fe_2O_3 (0.5-1.8%) y TiO₂ (0.4-1.6%), sin cuarzo abrasivo y brillo >85%. Un tamaño de partícula de 80-100% <2 µm y viscosidad <7000 cpe. Habilidad para ser dispersado en agua para producir sólidos en suspensión con viscosidades bajas en alto contenido sólido (Tabla 2.1).

NO. 5
6 sol
6 sol
6 sol
666

Premium	88-90	80-84%	400 cpe @ 70% sol			
Alto Brillo						
Standard	86-88	95-98%	700 cpe @ 70% sol			
Premium	89-90	98-100%	700 cpe @ 70% sol			
Delaminado						
Standard	87-89	78-82%*	300 cpe @ 67% sol			
Premium	89-90	78-82%*	300 cpe @ 67% sol			
Calcinado**						
Alta opacidad	80-85	78-80%	500 cpe @ 50% sol			
Standard	90-92	84-86%	500 cpe @ 50% sol			
Premium	92-94	90-94%	500 cpe @ 50% sol			
* Tamaño de la partícula	delaminada inexacto debi	do al aspecto de la propor	ción			

** También usado para relleno de papel, pintura y pigmento plástico

Tabla 2.1. Especificaciones para caolín grado recubrimiento de papel (Secretaría de Economía, 2014).

Los productos de caolín de tamaño de partículas relativamente finas, del orden de 80% a menos de 2 µm o más fino, son los grados que se utilizan en el recubrimiento del papel. El tamaño que debe tener una partícula de caolín para poder utilizarlo varía entre 2-0.5 µm para obtener buenas propiedades ópticas, de no tener este tamaño el caolín es procesado (Murray, 2007).

Para el caso del "grado <u>relleno</u>" se necesita caolinita 90%<, <1% Fe_2O_3 y TiO₂, bajo en cuarzo abrasivo (1-2%) y brillo >80%. Tamaño de partícula de 50-70% <2 µm y viscosidad <4000 cpe (Tabla 2.2).

Tipo de producto	Blancura	Tamaño de la partícula	Viscosidad @
		70-2 µ	TO KEIVI, UISCO NO. S
Relleno lavado en agua	a		
Standard	82-84	60-70%	400 cpe @ 70% sol
Premium	84-85	60-65%	400 cpe @ 70% sol
Relleno flotado en aire	•		
Standard	76-79	50-60%	400 cpe @ 70% sol
Premium	79-83	50-60%	400 cpe @ 70% sol
			·

Tabla 2.2. Especificaciones para caolín grado relleno para papel (Secretaría de Economía, 2014).

El caolín utilizado como relleno para el papel es relativamente grueso, que va de un rango del 40% al 70% menor que 2 µm. El brillo de las arcillas de relleno es menor que el de revestimiento. También es utilizado el caolín calcinado como relleno y revestimiento del papel por su buena opacidad y alto brillo (Murray, 2007).

El alto contenido de sílice en el caolín puede provocar problemas de abrasión en las aplicaciones del papel. El contenido de esmectita puede causar problemas reológicos en la fabricación de papel, porque afecta la viscosidad (Bartolomé, 1997).

Pintura y tinta. Es utilizado el caolín calcinado para pigmentos de base de agua. El tamaño de partícula de caolín es de 98% menor que 2 µm. El caolín contribuye a la suspensión, viscosidad y en la nivelación de las pinturas (Murray, 2007).

El uso más importante del caolín en tintas es para mejorar su agarre y para ampliar el color y los pigmentos blancos. El tamaño de partícula para poder ampliar la pigmentación debe de estar entre 0.2 y 0.5 µm (Murray, 2007).

La Secretaría de Economía en el 2014 especifica que el caolín debe de tener un brillo y blancura superior a 83%, una granulometría 100% pasando la malla 325, una abrasividad muy baja, y el tamaño de partícula que le de alto poder cubriente. El caolín contribuye dando brillo y opacidad a la pintura y, por lo tanto, los caolines usados en pinturas deben tener un buen brillo y bajos niveles de impurezas, bajo contenido de Fe₂O₃ y MgO. Otros requerimientos adicionales para caolines utilizados en pinturas es que deben deflocular fácilmente y tener bajos niveles de sales solubles. La distribución de tamaño de las partículas tiende a ser 70% a 80% menor de dos micrones. Los caolines calcinados son utilizados en pinturas porque imparten alto poder de cubrimiento en seco a la pintura y también producen una película de pintura más durable.

Para esta industria se toma en cuenta la norma ISO 3262-8 (Tabla 2.3)

Características	Unidades		Requerin	Método			
		Grado A	Grado B	Grado C	Grado D	de prueba	
Contenido de caolinita, min.	%	90	85	70	50	DRX	
Residuo en tamiz de 45 µm, máx.	%	0.02	0.05	0.1	0.5	ISO 787-7	
Distribución de tamaño de partícula, <2µm, min.	%	90	70	40	20		
Materia volátil a 105°C, máx.	%	1				ISO 787-2ª	
Pérdida de ignición	%	12 a 14	11 a 14	10 a 14	6 a 9	ISO 3262-1	
Materia soluble en agua (método caliente de extracción), máx.	%	0.3			0.5	ISO 787-3	
Rango de pH en suspensión de agua	%	4 a 9				ISO 787-9	

Tabla 2.3. Requerimientos esenciales de la norma ISO 3262-8.

Cerámica. La industria cerámica abarca varios sectores como son: cerámica de mesa, sanitaria, azulejos, porcelana eléctrica e industrial, entre otros. Este tipo de industria emplea tanto el caolín como varios tipos de materiales caoliníferos, como son: china clay (el mineral arcilloso predominante es la caolinita con contenido mineralógico de minerales del mismo grupo como son diquita y nacrita), ball clays (conteniendo principalmente de caolinita, con contenido de impurezas que incluye altos contenidos de SiO₂, TiO₂, CaO y Na₂O y bajo contenido en alúmina) y fire clays (constituido principalmente de caolinita mezclada con materia vegetal, pirita, cal, magnesia, álcalis y óxidos de hierro y titanio). Éstas dan consistencia química a la composición, lo que hace

que las características de cocido y vitrificación del cuerpo no cambien, y por tanto, el brillo del cuerpo calcinado sea satisfactorio (Chatterjee, 2009).

La caolinita es el mineral arcilloso más importante usado en la elaboración de cerámica por sus propiedades físicas y químicas que se le imparten al proceso y a los productos finales. Las propiedades cerámicas de los materiales arcillosos son variables. Estos dependen de la composición mineral de las arcillas (factor más importante) y de algunas propiedades como el tamaño y la distribución de partículas, la presencia de materia orgánica y la composición de los minerales no arcillosos (Murray, 2007).

Las propiedades más importantes que le imparten el caolín y las "ball clays" a la cerámica son la plasticidad, resistencia a la tracción, resistencia en seco, resistencia al calor y color, refractariedad, facilidad de fundir en artículos sanitarios, baja o nula absorción de agua y contracción controlada. La contracción es una propiedad muy importante porque los artículos cerámicos se someten a dos puntos de contracción en la secuencia de fabricación (Murray, 2007).

Una característica importante para tener en cuenta en la fabricación de cerámica, es la contaminación por compuestos de hierro, cobre, cromo y magnesio. Estos elementos causan un deterioro de la calidad final del producto cuando están presentes en forma de partículas o absorbidos en la red de caolinita. Cuando se encuentran en forma combinada, estos elementos contribuyen a la pérdida de blancura después del cocido. Los efectos son más perjudiciales si están presentes en forma de partículas, dando como resultado manchas al momento de cocción. Un contenido tolerable de Fe₂O estaría entre 0.6-0.7%, pero por encima de este valor la porcelana sería más opaca ya que el contenido en hierro controla la absorción de la luz. Para que la cerámica tenga una buena resistencia mecánica el tamaño de partícula debe de ser muy pequeña (Bartolomé, 1997).

La Secretaría de Economía (2014) indica que en el grado cerámico se requiere caolinita de 75 a 85%, la porcelana requiere un brillo de 83-91 a 1180°C y <0.9% de Fe₂O₃ (Tabla 2.4).

Tipo de producto	Blancura sin hornear	Tamaño de la partícula % -2 µ	Azul de metileno C.E.C. o % de óxido de fierro				
Alta resistencia	78-83	55-65%	9-12 meq				
Loza para baño	75-80	Menos de 60%	Menos de 0.5%				
Fibra de vidrio	Ninguno	Menos de 70%	Menos de 0.5%				

Tabla 2.4. Especificaciones para caolín grado cerámico (Secretaría de Economía, 2014)

Refractarios. A causa de su elevada temperatura de fusión las arcillas refractarias son usadas primordialmente para la fabricación de ladrillos refractarios y bloque de diferentes tamaños, ladrillos aislantes, mortero refractario, material moldeable, en la elaboración de cemento refractario y resistente a los ácidos. (Murray, 2007; Secretaría de Economía, 2014)

El caolín utilizado tiene alto contenido de sílice, bajo contenido de impurezas (óxidos de fierro, elementos alcalinos y alcalinotérreos) y con un cono pirométrico superior a 35. Para la producción de refractarios se requieren temperaturas de 1500°C, es importante su contenido en Al₂O₃ (29-70.1%); de preferencia bajas en álkali (0.07-0.2%) y en fierro (0.7-3%) (Secretaría de Economía, 2014).

<u>Caucho y plástico</u>. El caolín es utilizado en el caucho porque refuerza y hace más rígidas las propiedades y tiene un costo relativamente bajo en comparación con otros pigmentos. Las arcillas que se utilizan son arcillas duras, las cuales son de tamaño fino, este tipo de arcillas hace que el caucho sea más resistente al desgaste (Murray, 2007).

Es usado adicionalmente como relleno en hules, plásticos y auxiliar en procesos de filtración. En revestimientos plásticos para ductos y tejas plásticas. Se mezcla bien con oleorresinas en plásticos y mejora la rigidez y dureza del mismo. Proporciona suavidad,

estabilidad dimensional, resistencia a ataque químico y mejora las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los plásticos (Secretaría de Economía, 2014).

Las partículas finas de caolín pueden incrementar substancialmente la resistencia de impacto del plástico (Murray, 2007).

<u>Catalizadores</u>. El uso del caolín es en los sustratos donde se encuentra el petróleo, se utiliza en el cracking, ya que el caolín soporta altas presiones y temperaturas. El caolín utilizado debe tener bajo contenido en hierro y álcalis (Velde, 1992).

<u>Fibra de vidrio</u>. El caolín es el componente más usado en la producción de fibra de vidrio. La fibra de vidrio tiene muchos usos, como aislante, reforzamiento de plásticos, de hilados textiles, circuitos electrónicos, papel, telas y tejas para techos (Murray, 2007).

Productos químicos. La industria química consume cantidades importantes de caolín en la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de aluminio. En la elaboración de alúmina y alumbre [KAl(SO₄)₂*11H₂O]; en catalizadores y absorbentes; en el acabado de textiles; en jabón, recubrimientos, curtiduría y productos de asbesto (Secretaría de Economía, 2014).

Cosméticos y fármacos. El caolín se utiliza en la industria cosmética, en la elaboración de talcos para bebe y en talcos corporales. Este mineral es utilizado debido a que su tamaño de partícula es muy fina. Tiene un gran poder de recubrimiento, tiene excelentes propiedades de resistencia a la grasa y tiene una buena adhesión a la piel. Otro uso es en la elaboración de maquillajes y en la elaboración de acondicionadores de cabello. En la elaboración de esmaltes el caolín es utilizado por su poder de suspensión de sólidos en agua y para mejorar la dispersión de todos los ingredientes con que son elaborados (Murray, 2007).

En la industria farmacéutica el caolín es usado como un absorbente para los trastornos gastrointestinales, ya que absorbe las toxinas y las bacterias dañinas y a su vez recubre el

tracto digestivo, como tabletas o cápsulas ya que ayuda a diluirlas y a hacerlas más fuertes y densas a la hora de hacer el comprimido, o como un agente de suspensión, en cataplasmas y para quitar el polvo en operaciones quirúrgicas, por lo que la abrasión es sin duda intolerable y no debe de contener granos gruesos (Murray, 2007).

<u>Remediación ambiental</u>. Se utiliza una forma de zeolita fabricada a partir de la caolinita que resolvería el problema de excesos de fosfatos en los sistemas de drenaje naturales debidos a los vertidos incontrolados de detergentes (Bartolomé, 1997).

Insecticidas. En esta industria el caolín es utilizado como un agente distributivo debido al tamaño de las partículas finas. El mineral debe tener propiedades no abrasivas, una dispersión y una química inerte (Chatterjee, 2009).

2.5. Tipos de Yacimientos

La caolinita es un mineral muy extenso a través de la superficie de la corteza terrestre, especialmente como el mayor componente de suelos en áreas subtropicales y tropicales. Sin embargo el caolín de suficiente pureza, brillo, blancura y apropiada viscosidad es muy raro (Pruett y Pickering, 2006).

En general los depósitos de caolín pueden encontrarse de la siguiente manera (Pruett y Pickering, 2006):

- Cuerpos sedimentarios con bastante a muy bajo contenido de granos en varias etapas de oxidación y recristalización.
- Zonas de alteración hidrotermal, en forma de capas residuales o forma de embudo a lo largo de patrones de fracturamiento de rocas alúminas más viejas, como el granito.
- Depósitos de alteración por meteorización de rocas sedimentarias ricas en feldespatos (arcosas).

A partir de esto el caolín se puede clasificar de dos maneras, según su origen:

2.5.1. Caolín Primario

Generalmente descrito de depósitos minerales alterados de rocas ígneas o metamórficas que fueron caolinizadas "*in situ*" por hidrotermalismo o procesos de meteorización. Estos mantienen una relación directa con la roca madre heredando la mayor parte de las características de la textura y estructura originales de la roca (Pruett y Pickering, 2006). La textura de los caolines alterados hidrotermalmente se caracteriza típicamente por un empaquetamiento ajustado de cristales y una porosidad baja. Este tipo de caolín tiene una densidad aparente alta, la cual es mayor a los 2.0 $\frac{g}{cm^3}$ (Keller, 1978).

- Variedades (Bartolomé, 1997):
 - China-clay.
 - <u>Caolín residual</u>. Son los depósitos primarios más abundantes. Corresponden a rocas meteorizadas en la superficie topográfica que fueron formadas en antiguos ciclos de erosión y han quedado sellados por formaciones geológicas más recientes. Son masas irregulares, tabulares, que siguen la superficie topográfica.
 - <u>Caolín hidrotermal</u>. Se forma a partir de la circulación de agua caliente a través de la roca. Los granitos son las rocas más comunes asociadas a los depósitos de caolín primario.

2.5.2. Caolín Secundario

Depósitos formados a partir de procesos sedimentarios. El **caolín Secundario** son depósitos sedimentarios (incluyendo el trasporte de partículas minerales), donde la diagénesis juega un papel muy importante en su formación (Caolín secundario es sinónimo de caolín sedimentario). Este tipo de depósitos han sufrido alguna caolinización post-deposicional de otros minerales o recristalización de los minerales. Todo depósito

caolinífero encontrado en una roca sedimentaria se considera caolín secundario debido a que es difícil distinguir entre una fase detrítica y la de alteración sin o postdiagenética (Pruett y Pickering, 2006).

- Variedades (Bartolomé, 1997):
 - o Caolines sedimentarios (Ball clay, Fireclays, Flint clays)
 - Arcillas caoliníferas
 - Arenas caoliníticas

El contenido de minerales secundarios en el caolín es resultado de su origen geológico y el proceso de separación usado en las plantas de beneficio. Los depósitos primarios de diferentes o similares depósitos generalmente muestran una amplia variación mineralógica, que es controlada por el grado de alteración provocado por la meteorización y el proceso hidrotermal (Pruett y Pickering, 2006).

El caolín primario contiene significantes cantidades de otros minerales, que son resistentes a la alteración. Los minerales más comunes que resisten el proceso de alteración son: cuarzo, muscovita, turmalina y zircón. Los márgenes de los depósitos primarios de caolín pueden tener límites bien marcados o pueden cambiar gradualmente dentro de roca menos alterada que muestra solo una alteración parcial de feldespatos y micas. La roca que está parcialmente caolinizada puede tener minerales huésped de la roca madre, como el feldespato o la biotita, o algunos minerales que son los primeros en producirse a partir de la alteración química, como la halloysita, illita, vermiculita o esmectita (Pruett y Pickering, 2006).

El caolín secundario típicamente no contiene altas concentraciones de minerales inestables, y el contenido de minerales como el cuarzo y las micas es menor, porque la arena de tamaño grueso y de tamaño de limo son separados de la arcilla durante el

trasporte de los sedimentos. Las fracciones finas (limos y arcillas) que forman la mayoría de los depósitos de caolín secundario contienen impurezas como anatasa, illita, esmectita, vermiculita y capas mezcladas de minerales arcillosos. El caolín sedimentario que es asociado con sedimentos oxidados, contiene minerales de óxido de hierro e hidróxidos de hierro que son más comunes en depósitos de suelo, tales como la goethita y la hematita. El caolín secundario que es asociado a ambientes de depósito anóxicos, generalmente contiene materia orgánica y pueden contener sulfuros de hierro como la pirita, marcasita o ambos (Pruett y Pickering, 2006). El caolín sedimentario posee una densidad aparente menor, el cual está por debajo de los 2.0 $\frac{g}{cm^3}$ (Keller, 1975).

2.6. Principales yacimientos de caolín en el mundo

En más de 50 países se explota el caolín y en la mayoría de estos su explotación es de pequeño volumen. Los principales productores son: Estados Unidos, Inglaterra, Brasil, República Checa y China (Murray, 2007).

2.6.1. Estados Unidos

El yacimiento de caolín más importante que se encuentra en este país, se localiza entre los estados de Georgia y Carolina del Sur. Estados Unidos ha producido, hasta la fecha aproximadamente 500,000,000 toneladas de este mineral. Este yacimiento es de tipo sedimentario y es el segundo yacimiento más grande. Los depósitos de caolín ocurrieron en el Cretácico Tardío y en el Terciario Temprano. El yacimiento está dispuesto en forma de lentes y estratos, originados del intemperismo de granitos, gneisses y filitas. Los estratos de caolín tienen un espesor que varía de los 2 a los 12 metros (Pruett y Pinckering, 2006; Murray, 2007).

2.6.2. Inglaterra

El yacimiento de caolín se localiza en Conwall y Devon, en el suroeste de Inglaterra. Este yacimiento es primario y es el más grande del mundo. La producción desde su

descubrimiento, ha sido alrededor de 170,000,000 toneladas. El caolín fue derivado a partir de un proceso magmático o a partir de la descomposición hidrotermal de los feldespatos de la roca granítica. En este yacimiento se forman dos tipos de caolín, el caolín laminar, el cual está asociado con los feldespatos, y el caolín vermiforme, el cual se deriva de la muscovita. El mineral de este yacimiento es muy blanco, esto se debe al bajo contenido de hierro que tiene la roca formadora, en este caso el granito (Pruett y Pickering, 2006; Murray, 2007).

2.6.3. Brasil

Los yacimientos que se localizan en este país son de tipo sedimentario. Uno de los yacimientos se encuentra en la zona del Río Jari. El depósito tiene una extensión de 12 km de largo y 5 km de ancho, y cuenta con un espesor arriba de los 40 m; su producción es alrededor de 850,000 toneladas anuales. El yacimiento es del Plioceno (Pruett y Pickering, 2006; Murray, 2007).

Otro de los depósitos se encuentra a lo largo del Río Capim, el cual tiene una extensión de 2 km de largo y 3 km de ancho. Anualmente en esta zona se generan 1,600,000 toneladas de caolín (Murray, 2007).

2.6.4. República Checa

Son depósitos residuales que se forman a partir de la meteorización de rocas graníticas. Estos depósitos tuvieron origen en el Cretácico y en el Paleoceno. El yacimiento tiene un espesor de 30 m (Murray, 2007).

2.6.5. China

En este país los depósitos de caolín se encuentran en las provincias de Suzhoy y son depósitos primarios, su origen es hidrotermal. El caolín que se encuentra es resultado de la alteración de rocas volcánicas de edad Jurásica. Los depósitos tienen en promedio un espesor de 20 m; aparte de caolín también se encuentra holloysita y cuarzo, con una menor cantidad de esmectita, alunita y pirita (Murray, 2007).

Existe otro depósito en la provincia de Maoming, el cual es un depósito secundario de arena caolinítica. Este depósito tiene una extensión horizontal de 50 km y tiene un espesor que va de los 2 a los 45 m. El depósito se generó a partir de la alteración "*in situ*" de feldespatos de la arena arcosa que se encuentra en la zona. La arcosa se derivó de la intensa meteorización de un gneiss de edad Precámbrica y de rocas ígneas ácidas del Cretácico. Se estima que China produce anualmente 2,000,000 toneladas (Murray, 2007).

2.7. Principales yacimientos de caolín en México

En México ocurren depósitos de caolín formados por procesos de alteración hidrotermal, por intemperismo y por procesos sedimentarios. En nuestro país, muchos de los yacimientos de caolín se asocian a rocas riolíticas debido a alteración hidrotermal y/o intemperismo de éstas. Generalmente, los depósitos se encuentran en forma de mantos, pero en ocasiones aparecen en forma irregular, según el grado de alteración de la roca, de lo cual depende la calidad del material que se explota. Sin embargo, hasta ahora, todos los yacimientos explotados comercialmente son de tipo hidrotermal. Los formados por intemperismo tienden a contener demasiado hierro y muchos de los sedimentarios son constituidos por arcillas impuras (Patterson y Murray, 1984).

Los yacimientos de caolín en México son muy irregulares, se presentan en diversas calidades tamaños muy heterogéneos y con impurezas como óxidos de fierro, titanio, cuarzo y sílice. Su producción se canaliza principalmente a las industrias del cemento, pintura, cerámica, papel y hule. La mayor parte de los yacimientos de caolín se encuentran en terrenos ejidales (Secretaría de Economía, 2014).

Las principales entidades productoras se encuentran ubicados en los estados de: Veracruz, Guanajuato e Hidalgo, y en menor grado; Zacatecas, Jalisco, Chihuahua y Querétaro. En el año 2013, la producción nacional de caolín fue de 669 mil toneladas (Secretaría de Economía, 2014).

2.7.1. Zacatecas

El caolín en este Estado es de origen hidrotermal, presenta variación en el color debido principalmente a la presencia de impurezas de cuarzo, mica y óxidos de fierro. Es utilizado primordialmente en las elaboraciones de cemento, porcelanas, azulejos, refractarios y cerámicas.

Una zona caolinizada en Zacatecas se encuentra en la Sierra de Valdecañas. Esta Sierra está formada por una serie de tobas riolíticas en gran variedad tanto de coloración como de textura. Zonas irregulares de las tobas, han sido caolinizadas, tal vez por las soluciones hidrotermales que mineralizaron con sílice alguna de las fracturas, suponiéndose que la caolinización está restringida a estas fracturas. El caolín es de color blanco, terso, que con frecuencia muestra fragmentos de toba que no ha sido alterada, muestra también zonas de brecha en proceso de caolinización, tanto de los fragmentos que son blancos como del cementante que es rojo (Jiménez, 1960).

Otra zona donde existe caolinización es en el Cerro del Cacalote, el cual está constituido litológicamente por riolitas de color gris violáceo, compacto y denso. Está formado por fenocristales de cuarzo y feldespatos incluidos en una matriz afanítica de feldespatos potásicos. La riolita descansa sobre una toba riolítica de las mismas características, en la que, además se notan fragmentos de rocas. Ambas rocas están silicificadas y caolinizadas, haciendo más frecuente la caolinización de los cristales feldespáticos. La diferencia entre toba y riolita no es sencilla a simple vista, por lo que se considera a ambas rocas como

riolitas. Las rocas se encuentran fracturadas. El origen del mineral coalinítico se debe a la alteración hidrotermal y por intemperismo de las rocas riolíticas (Solís, 1967).

2.7.2. Guanajuato

El Estado de Guanajuato es rico en recursos minerales de tipo no metálicos como son fluorita, arena íllica, caolín, cal, diatomita, pumicita, ópalo, cuarzo y perlita. Los yacimientos no metálicos en el estado son de tipo hidrotermales o de origen secundario (Monografía Geológico-Minera del Estado de Guanajuato, 1992).

Los yacimientos no metálicos hidrotermales se localizan dentro de un ambiente de formación típica de ambientes sedimentarios relacionados con intrusivos y con la presencia de rocas volcánicas. Su principal zona minera se localiza en Neutla, en el municipio de Comonfort, donde el caolín se presenta reemplazando totalmente a la riolita, con espesores de hasta 25 m en una superficie mayor de 250 km². Se presenta una cubierta de cuarzo de 2-5 m de espesor, cubriendo al cuerpo de caolín (Cantero, 1976; Monografía Geológico-Minera del Estado de Guanajuato, 1992).

Los yacimientos de origen secundario son depósitos formados por procesos de degradación supergénica, tanto mecánica, como química, dando lugar a yacimientos de minerales no metálicos (Monografía Geológico-Minera del Estado de Guanajuato, 1992).

Los yacimientos se deben a que existe alteración hidrotermal que se combina con procesos supergénicos sobre rocas riolíticas Terciarias. La mineralización secundaria está asociada con rocas volcánicas de tipo riolítico que generalmente sobreyacen a rocas sedimentarias mesozoicas, además de tener la presencia de rocas intrusivas. Este caolín es originado por alteración meteórica de los derrames y tobas riolíticas, dando diferentes calidades de caolín, debido a la presencia de sílice. Las rocas sedimentarias relacionadas, conforman depósitos de arcillas refractarias. Las principales localidades en la entidad son:

CAPÍTULO II

San Juan de Otates, en la Sierra de León, Providencia en San Felipe, el Rodeo en Acámbaro (Monografía Geológico-Minera del Estado de Guanajuato, 1992).

En la zona norte de la ciudad de Celaya se encuentran yacimientos de caolín y alunita. Existen dos minas de caolín importantes: La Blanca y Santa Teresa (Shulze, 1955).

2.7.3. Hidalgo

En el estado de Hidalgo existe una importante producción de minerales no metálicos, los cuales son obtenidos de diferentes tipos de yacimientos (metamorfismo de contacto, sedimentario, volcánico y otros). La mayoría de los minerales no metálicos se localizan principalmente en rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas. Los principales productos no metálicos de la entidad son calizas, mármol, arcillas, caolín, fosforita, yeso, feldespatos, diatomitas, arena sílica y piedra pómez (Monografía Geológico-Minera del Estado de Hidalgo, 1992).

Los yacimientos principales de caolín se encuentran en la parte este y sureste del estado, en los municipios de Zacualtipán, Agua Blanca, Tulancingo y Atotonilco el Grande. Están asociados a tobas riolíticas del terciario (Monografía Geológico-Minera del Estado de Hidalgo, 1992).

El caolín encontrado se debe a la alteración hidrotermal. La mayoría de las concentraciones de este mineral están controlados estructuralmente por fallas y fracturas que se intersectan entre sí, dando como resultado vetas de diferentes tamaños y espesores. Los depósitos minerales también pueden presentarse en forma de chimeneas. Dentro de las chimeneas se encuentran masas irregulares en forma de bolsas (material de diferente grado de caolinización) (Galicia y Bautista, 1963).

En la zona de Agua Blanca es más común encontrar zonas mineralizadas en forma de vetas (tabulares), sus dimensiones varían de 30 a 100 m de longitud, 9 a 120 m de ancho y espesores de 3 a 120 m (Galicia y Bautista, 1963; Mapes y Galicia, 1963).

Por el contrario, en la zona de Atotonilco es más común encontrar zonas mineralizadas en forma de chimeneas. Las chimeneas se presentan en cuerpos aislados, con buzamiento casi vertical y secciones elípticas o casi circulares que van desde 100 a 2,500 m², y con profundidades de hasta 60 m. Dentro del cuerpo se encuentran distribuidas irregularmente masas en forma de bolsas de material de diferente grado de caolinización. También es común encontrar cuerpos tabulares que se cierran a profundidad, y sus dimensiones varían de 10 a 150 m de longitud y espesores de 2 a 10 m (Galicia y Bautista, 1963; Mapes y Galicia, 1963).

2.8. Yacimiento de Huayacocotla, Veracruz

Para el Estado de Veracruz se reporta la existencia de importantes yacimiento de caolín en el municipio de Huayacocotla, ubicado en la parte noroeste de la entidad. Las localidades más importantes donde se localizan los depósitos son los ejidos Carbonero Jacales, Canaleja de Otates, Potrero Monroy, Corral Viejo, Palo Bendito y Tlachichilquilo. También se han hecho exploraciones en el municipio Ixhuacán (Fig. 2.3) (Monografía Geológico-Minera del Estado de Veracruz, 2007).

CAPÍTULO II



Fig. 2.3. Mapa de ubicación de los depósitos de caolín del Estado de Veracruz (Elaborado con datos de INEGI).

La región caolinífera de Huayacocotla se localiza en la porción noroccidental del estado de Veracruz en la zona limítrofe con el estado de Hidalgo, dentro de los municipios de Huayacocotla y Zacualpan. Las rocas que afloran en el área son principalmente tobas de composición riolítica, las cuales presentan alteración hidrotermal (silicificación y más localmente caolinización) (Aguilar, 1973).

La geología del Distrito Minero de Huayacocotla está conformada por una unidad basal correspondiente a la Formación Huizachal del Triásico superior-Jurásico inferior compuesta por lutita calcárea de color rojo y verdoso, con limolita y arenisca de grano fino, arenisca cuarcítica y conglomerado; a esta unidad le sobreyace la Formación Huayacocotla la cual está constituida en su base por conglomerado con fragmentos de cuarzo y rocas metamórficas de color verde, mientras que su porción superior está constituida por una alternancia de lutitas y areniscas; la cual es cubierta por una secuencia marina conformada por las formaciones Tamán y Pimienta (Jurásico superior-Cretácico inferior), Tamaulipas Inferior y Tamaulipas Superior (Cretácico inferior-superior), y Agua Nueva (Cretácico superior). La mayor parte de las unidades antes descritas están cubierta discordantemente por rocas volcánicas del Neógeno superior. Las rocas más jóvenes son del Cuaternario y corresponden a derrames basálticos, conglomerados y areniscas (Fig. 2.4) (Monografía Geológico-Minera del Estado de Veracruz, 2007; Rodríguez y Morales, 2010).



Fig. 2.4. Mapa geológico de la zona en donde se encuentra el yacimiento (Tomado y modificado del SGM, escala 1:250, 000).

Los depósitos de caolín que se encuentran en esta zona son de forma irregular y se localizan en rocas volcánicas, en su mayoría de tipo riolítico. La mayoría del material caolinítico es de origen hidrotermal, el cual se forma por la descomposición de rocas volcánicas debido al efecto de emanaciones de fluidos hidrotermales mediante los cuales las tobas originales fueron silicificadas y/o caolinizadas, o por la descomposición de rocas feldespáticas debido a factores atmosféricos, como el agua meteórica y los cambios de temperatura. El caolín es producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente (Aguilera, 1963).

Huayacocotla y Zacualpan, Veracruz son los Municipios que cuentan con el mayor número de yacimientos de caolín en todo México, representando alrededor del 80% a nivel nacional. Los yacimientos de caolín de la región noreste de Veracruz, son por su cantidad y calidad los más ricos del país. La producción aproximada que obtiene mensualmente a nivel regional es de 30,000 a 35,000 toneladas de caolín molido (Minería Atenea Domínguez Cuevas, 2004; Secretaría de Economía, 2014).

2.9. Referencias

- AGUILAR, Miguel García (1973). Estudio de evaluación de arcilla sobre mineral caolinítico del muestreo general de la mina Marimba de Huayacocotla, Veracruz. México: Consejo de Recursos Naturales No Renovables.
- AGUILERA, Adrián (1963). Preliminary report of some kaolin deposits in the Zacualpan and Huayacocotla municipalities of the Veracruz state, Mexico, near the boundary line with the Hidalgo state. México.
- BARTOLOMÉ, J.F (1997). El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones.
 Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 36(1): 7-19.
- CANTERO, Enrique (1976). Caolín de los Reyes, municipio de San Felipe, estado de Guanajuato. Guanajuato: Consejo de Recursos Minerales.

- CHATTERJEE, Kaulir (2009). Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater. *Nova Science Publishers, Inc.* Nueva York. Pp.69-88
- Coordinación General de Minería. Perfil del mercado de caolín (2014, Diciembre).
 Secretaría de Economía, pp: 1-33.
- DE PABLO, Liberto (1964). Las arcillas. I. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, 27(2): 49-92.
- ELZEA, Jessica (2014). Mining and processing kaolin. *Elements*, 10:189-193.
- GALICIA, Jorge y Bautista, Oliverio (1963). Los yacimientos de caolín en Atotnonilco de Tula, Hidalgo. México: Consejo de Recursos Naturales no Renovables.
- GALICIA, Jorge y Bautista, Olivero (1963). Los Yacimientos de caolín en Agua Blanca, Hgo. México: Consejo de Recursos No Renovables.
- GARCÍA, Emilia y Suárez, Mercedes (2013). Las arcillas: propiedades y usos, 1-25.
- JIMÉNEZ, Luis (1960). Yacimiento de caolín "Las Pirámides" y "La Virgen", municipio de Fresnillo, Zacatecas. Zacatecas.
- KELLER, W.D (1978). Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs. *Clay and Clays Minerals*, 26(1): 1-20.
- MAPES, Eduardo y Galicia, Jorge (1963). Visita preliminar a los yacimientos de caolín de Atotonilco de Tula y Agua Blanca, Estado de Hidalgo. México: Consejo de Recursos Naturales No Renovables.
- Minería Atenea Domínguez Cuevas, Carbonero Jacales (2004). CONACULTA-INAH.
- Monografía geológico-minera del estado de Guanajuato (1992). México: Consejo de recursos minerales.
- Monografía geológico-minera del estado de Hidalgo (1992). México: Consejo de recursos minerales.
- Monografía geológico-minera del estado de Veracruz (2007). Servicio Geológico Mexicano.

- MURRAY, H. H (2007). *Applied clay mineralogy*. The Netherlands: Elsevier. 180p.
- NMX-N-106-SCFI-2010. Industrias de celulosa y papel- lista de calidades de materiales fibrosos de papel recuperados (cartón cartoncillo, papel, archivo, viruta y afines), para la fabricación de papel-clasificación y métodos de prueba.
- PRASAD, M., Reid, K., y Murray, H. (1990). Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6: 87-119.
- RODRÍGUEZ, Sergio y Morales, Wendy (2010). Geología. *Repositorio Institucional de la Universidad Veracruzana*. Pp: 43-64.
- SHULZE, Gustavo (1955). Informe Geológico sobre algunos yacimientos de caolín situados en las vecindades de las ciudades de Celaya y Guanajuato, Gto. México: Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Mineros.
- SOLÍS, Jorge (1967). Visita preliminar al depósito de caolín que se encuentra en el cerro del Cacalote, municipio de Fresnillo, Zacatecas. Zacatecas.
- SOTO, J., Gutiérrez, A., García, F. y Sandoval, O (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 3(1): 141-155.
- VELDE, B (1992). *Introduction to clay minerals*. Great Britain: Chapman & Hall. 198 p.
- VERDUCH, García A (1985). Origen y composición de las arcillas cerámicas. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 24(6): 395-404.



CAPÍTULO III

3. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

ÍNDICE DE CONTENIDO

3.1. INTRODUCCIÓN	.101
3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	.104
3.2.1. Método de polvo	.107
3.2.2. Muestra orientada	.108
3.2.3. Análisis de roca total de las muestras	.109
3.3. MICROSCOPÍA	.111
3.3.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	.111
3.3.2. Análisis de muestras con MEB	.113
3.3.3. Microscopio estereoscópico	.114
3.4. Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de Onda Corta (SWIR)	.115
3.4.1. Análisis de muestras con Infrarrojo de Onda Corta	.117
3.5. Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-M	IS)
	.118
3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente	
3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121
3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES) 3.5.2. Análisis de muestras con ICP	.121 .123
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES) 3.5.2. Análisis de muestras con ICP 3.5.2.1. ICP-MS 	.121 .123 .123
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES) 3.5.2. Análisis de muestras con ICP	.121 .123 .123 .124
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES) 3.5.2. Análisis de muestras con ICP	.121 .123 .123 .123 .124 .124
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES) 3.5.2. Análisis de muestras con ICP	.121 .123 .123 .124 .124 .124
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121 .123 .123 .124 .124 .128 .129
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121 .123 .123 .124 .124 .128 .129 .129
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121 .123 .123 .124 .124 .124 .128 .129 .129 .132
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121 .123 .123 .124 .124 .128 .129 .129 .132 .135
 3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)	.121 .123 .123 .124 .124 .128 .129 .129 .132 .135 .135

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	3.1.	DIAGRAMA	DE LAS	TÉCNICAS	REALIZA	DAS	PARA	EL	ESTUDIO	Υ	ANÁLISIS	DE	LAS
FIG. 3.1. DIAGRAMA DE LAS TÉCNICAS REALIZADAS PARA EL ESTUDIO Y ANÁLISIS E MUESTRAS DE CAOLÍN									103				
Fig.	3.2.	ESPECTRO	ELECTR	OMAGNÉTIC	O CON	UNID	ADES	DE	MEDIDA				104

FIG. 3.3. IMAGEN QUE DEMUESTRA LA INCIDENCIA DE UN HAZ DE LUZ Y COMO ES	
REFLEJADO POR SUS PLANOS10	6
FIG. 3.4. DIAGRAMA DE LAS PARTES FUNDAMENTALES DE UN DIFRACTÓMETRO10	7
FIG. 3.5. ZONAS DE MAYOR INTENSIDAD EN UN ESPECTRO TÍPICO DE UNA MUESTRA	
DESORIENTADA O PARCIALMENTE ORIENTADA DE UNA CAOLINITA10	8
FIG. 3.6. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X SHIMADZU XRD-6000, INSTITUTO DE GEOLOGÍA,	
UNAM10	9
FIG. 3.7. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X EMPYREAN, INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM	
	0
FIG. 3.8. ELEMENTOS UTILIZADOS PARA MONTAR UNA MUESTRA Y MUESTRA MONTADA EN	
el portamuestras, lista para ser analizada11	1
FIG. 3.9. ESQUEMA QUE REPRESENTA LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL MEB Y LA	
TRAYECTORIA DEL HAZ DE ELECTRONES	2
FIG. 3.10. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO MODELO EVO MA 10 ZEISS11	3
Fig. 3.11. Microscopio estereoscópico utilizado para observar las láminas	
DELGADAS11	4
FIG. 3.12. TABLA DE LONGITUDES DE ONDA CORTA DE ONDAS DE LOS MINERALES11	7
FIG. 3.13. ESPECTRÓMETRO OREXPRESS SM-350011	8
FIG. 3.14. ELEMENTOS (ELEMENTOS EN COLOR) QUE PUEDEN SER ANALIZADOS POR	
MEDIO DE ICP-MS	9
FIG. 3.15. ESQUEMA DE UN EQUIPO ICP12	1
FIG. 3.16. CURVAS TERMOANALÍTICAS DE: A) CAOLINITA, B) CAOLINITA 2M (DIQUITA) Y C)	
CAOLINITA 1A (FIRECLAY)12	7
FIG. 3.17. EQUIPO TERMOGRAVIMÉTRICO STA PT160012	8
FIG. 3.18. IMAGEN DE DIFRACCIÓN DE PARTÍCULAS GRANDES Y PARTÍCULAS PEQUEÑAS	
	0
FIG. 3.19. DISPERSIÓN DE LA LUZ SOBRE UNA PARTÍCULA	1
FIG. 3.20. EQUIPO DE DIFRACCIÓN LÁSER BECKMAN COULTER MODELO LS 230 13	3
FIG. 3.21. CLASIFICACIÓN GRANULOMÉTRICA DE LOS SEDIMENTOS BASADA EN LA ESCALA	
Wentwoth	4
FIG. 3.22. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS PARA EL ESTUDIO DE LA GRANULOMETRÍA	5

ÍNDICE DE TABALA

TABLA 3.1	TÉCNICAS	DE	ANÁLISIS	TÉRMICO	·	12	6
-----------	----------	----	----------	---------	---	----	---

3. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1. Introducción

En la primera etapa de este trabajo se analizaron seis muestras de caolín industrial proveniente de Estados Unidos, para determinar las características detalladas que debe de tener el mineral para que pueda comercializarse y utilizarse en diferentes aplicaciones. Dichos estudios integrales se hicieron principalmente por medio de la técnica analítica de Difracción de Rayos X (DRX), por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), por Espectrometría de Reflectancia de Onda Corta (SWIR, por sus siglas en inglés), por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), por Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada inductivamente (ICP/OES), por Análisis Térmico Diferencial (ATD) y por Granulometría Láser (GL). Se tomaron como referencia las fichas enviadas de los proveedores del caolín industrial (Fig. 3.1).

En una segunda etapa se analizaron siete muestras de caolín proveniente de la localidad de Huayacocotla, Veracruz, recolectadas entre las coordenadas 20°32'50'' a 51'' N, 98°29'24'' O. Dichas muestras se analizaron mediante los métodos de DRX, MEB, SWIR, FRX, ICP-MS, ATD y GL para analizar sus características mineralógicas, para así realizar una comparación entre el caolín industrial y el caolín extraído, y ver los posibles usos en los que se puede emplear el caolín de Huayacocotla (Fig. 3.1).

Los estudios de DRX se realizaron con los equipos Shimadzu XRD-6000 y EMPYREAN del Instituto de Geología de la UNAM. Para el estudio de las muestras se realizaron análisis en muestra total, con el fin de encontrar los minerales que contiene la muestra, su cristalinidad y el tamaño de cristalito.

El estudio de MEB para las muestras provenientes de Huayacocotla se realizaron con un equipo de la marca ZEISS, modelo EVO/MA10, localizado en el Instituto de Geología de la UNAM y con el equipo JEOL JSM 6460 LV del Instituto Nacional de Antropología e Historia que trabajan con presión variable, con el fin de conocer la composición de la muestra, la morfología y el tamaño de las láminas de caolinita.

Los estudios SWIR se realizaron utilizando un equipo portátil Espectrofotómetro ASD-LabSpec Pro (Analytical Spectra Devices, Inc.), que se encuentra en el laboratorio de petrografía y termometría del Instituto de Geofísica de la UNAM. Éste análisis se utilizó para las muestras de Huayacocotla con el fin de ver si sus espectros coinciden con los espectros de caolines estándares.

Los estudios ICP-MS e ICP/OES se realizaron para algunas muestras seleccionadas provenientes de Huayacocotla. Estos análisis se realizaron en el extranjero, en el laboratorio comercial ACTLABS, con el fin de determinar el contenido y la composición elemental de la muestra, para así ver la calidad de la misma y los elementos traza contenidos. Estos análisis nos permitirán valorar la posibilidad de que los caolines de Huayacocotla pueden ser utilizados para aplicaciones cosméticas y farmacéuticas.

El análisis térmico diferencial se realizó con el equipo el STA PT1600 de Linseis del Instituto de Geología de la UNAM. Este estudio se realizó para determinar las transformaciones que sufre la caolinita a diferentes temperaturas.

El estudio de granulometría láser se realizó con el equipo BECKMAN COULTER modelo LS 230 del Instituto de Limnología y Ciencias del Mar de la UNAM. Este estudio se realizó con el fin de determinar con precisión la distribución de tamaños de las partículas de las muestras de caolinita.

CAPÍTULO III



Fig. 3.1. Diagrama de las técnicas realizadas para el estudio y análisis de las muestras de caolín.

3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Este método puede realizarse debido al descubrimiento de los rayos X. En 1895 el físico alemán Wilhelm Conrad Roentgen descubre accidentalmente los rayos X mientras experimentaba con la producción de rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro (Hurlbut, 1960).

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta, se producen cuando los electrones que se mueven a gran velocidad chocan con los átomos de un elemento dado (Hurlbut, 1960). Este tipo de rayos son invisibles al ojo, no pueden ser concentrados por lentes y viajan en línea recta. Pueden pasar a través de muchas sustancias, con distinto grado de absorción (Hewitt, 2004). La unidad de medida convencional es el angstrom (Å). Tienen una longitud de onda (λ) que varía entre algo más de 100 Å y los 0.02 Å (Fig. 3.2). Los rayos X que se emplean en la investigación de los cristales tienen longitudes de onda del orden de 1 Å (Hurlbut, 1960).

	Uten	lalat		Espectro visible por el ojo humano (Luz)											Infr	arrak							
	Ultravioleta		400 nm 450 m				nn I	1500 nm			20 nm 550 nm		600 nm 65(650 nm 1760 n			1 750 nm				
	Ra	ayos osmicos	Rayo Gam	ma		Rayos	×	Ultra	UV- A/B/C violeta	ſ	Infrar	ojo	Rad	lar	int -	UHF VHF	Onda	Ot	ida media Onda la	a' nga	Frecue extrem baja	ncia hadamer	ite
	1 fm			1 pm	1.	1Å	1 nm			1 µm			1 mm	I cm		1 m	(sec		1 km			1 Mm	
Longitud de onda (m)	10 -15	10-14	10-13	10-12	10 -11	10 -10	10 ⁻⁹	10-8	10-7	10 -0	10 -5	10 -*	10 -3	10-2	10 -1	100	101	10 ²	10 ³	104	105	10°	107
Frecuencia (Hz)	10 ²³	10 22	10 ²¹ 1 Zetta	10 ⁻⁷ -Hz)	10 ¹⁹	10 ¹⁸ (1 Exa-	10 ¹⁷ Hz)	10.10	10 ¹² (1 Peta	s 10 ¹ Hz)	4 10 ¹¹	10 ¹ (1 Tera	² 10 ¹¹ Hz)	10 10	0 10 ⁹ (1 Giga	a 10 ⁸ a-Hz)	107	10 (1 Meg	a-Hz)	10 4	10 ³ (1 Kilo-	10 ⁻² Hz)	

Fig. 3.2. Espectro electromagnético con unidades de medida

No fue hasta el año 1912 que los rayos X fueron empleados en el estudio de los cristales por sugerencia de Max Von Laue, quien observó que la luz se difractaba al pasar por estos. Difracción es la capacidad de las ondas para deflectarse alrededor de los obstáculos que encuentran en su trayectoria (Tippens, 1996)

Ese mismo año W. L. Bragg señaló que, aunque los rayos X eran difractados por los cristales, actuaban de tal manera como si se reflejaran en los planos del cristal. Sin embargo, de manera distinta a la luz ordinaria, los rayos X no son reflejados de manera continua por un plano cristalino dado. Usando una longitud de onda dada λ , Bragg demostró que se produce una reflexión en una familia dada de planos cristalográficos sólo en ciertas condiciones (Hurlbut, 1960).

Los minerales son cristalinos, es decir, disponen sus componentes químicos (átomos, iones, moléculas) llenando espacios de forma regular. La distribución regular en el espacio de los componentes del mineral se describe mediante las redes cristalinas, que ponen de manifiesto la repetición periódica de la celda unitaria del mineral. La celda es una unidad que, repetida idénticamente llena todo el espacio del cristal. La descripción de la celda unitaria proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del mineral, dicha celda se caracteriza por los átomos que la conforman y la estructura en la que se dispone (Malgarejo, 2010).

La celda unitaria forma redes cristalinas, dichas redes estructuradas contienen planos reticulares orientados de diferente manera que se denotan h, k, l. El espaciado que corresponde a cada sucesión de planos paralelos *hkl* se indica mediante el símbolo d_{hkl}. La ley de Bragg de la difracción permite obtener, para cada mineral, los valores de sus espaciados (d₁₀₀,..., d₀₀₁,..., d₆₉₃, etc.) y de este modo permitir por comparación con patrones de difracción de minerales estándar su identificación. La ley de Bragg establece que los rayos X se reflejan sobre los planos reticulares de los cristales según un ángulo θ que depende del espaciado d_{hkl}.

La ecuación de la ley de Bragg es: *n*λ=2*d*senθ

Donde *n* es un entero, λ la longitud de onda, *d* la distancia entre los planos paralelos sucesivos y θ el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado (Fig. 3.3)



Fig. 3.3. Imagen que muestra la incidencia de un haz de luz y como es reflejado por sus planos (Recuperado de servicios.fis.puc.cl/rayosx).

Cada especie mineral está caracterizado por una serie de valores de d_{hkl}. Estos valores son conocidos y tabulados en bases de datos. De este modo, mediante los valores obtenidos en un análisis de difracción y consultando la base de datos, se puede identificar el mineral. Puede ocurrir que dos minerales distintos posean parámetros de celda casi idénticos, en cuyo caso los espaciados d_{hkl} serán casi iguales. En estos casos hay que tener en cuenta otro resultado de la difracción: la intensidad con la que cada plano reticular refleja los rayos X. La intensidad depende de los átomos de la celda y de su distribución. En resumen, los espaciados reticulares de los minerales dependen de los parámetros de la red, mientras que la intensidad de los rayos X reflejados por los planos reticulares depende del tipo de constituyentes (átomos, moléculas) que conforman una estructura. La identificación de minerales mediante difracción utiliza, en primera instancia,

los valores de los espaciados reticulares y, en segunda instancia, las intensidades reflejadas (Malgarejo, 2010).

3.2.1. Método de polvo

El método de polvo cristalino permite obtener una lista de espaciados e intensidades de la forma más rápida y sencilla. Este método consiste en pulverizar la muestra con un mortero de ágata hasta dejar la muestra de un tamaño muy fino (menor a 40 micras). Enseguida la muestra se monta en un portamuestras de aluminio que se pone en un soporte del difractómetro para dar comienzo al análisis. La rutina del análisis depende de cuan detallado se quiere éste, la mayoría de las veces la rutina para muestras geológicas va de un intervalo angular de 20 de 4° a 70° por escaneo continuo.

El instrumento para la medida del difractograma es el difractómetro. Consiste en una fuente productora de rayos X, un portamuestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector (Fig. 3.4)



Fig. 3.4. Diagrama de las partes fundamentales de un difractómetro (recuperado de: www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf)

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (20) obteniéndose una serie de "picos". El difractograma es un gráfico que en abscisas indica el ángulo de difracción y en ordenadas la intensidad correspondiente de dispersión de los rayos X. Los máximos o picos de intensidad corresponden a reflexiones
de Bragg (Malgarejo, 2010). Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes: a) posición de los picos (ángulo 2θ), b) intensidad de pico y c) perfil de pico. La Fig. 3.5 muestra las zonas de mayor intensidad en un espectro típico de una muestra desorientada o parcialmente orientada de un mineral arcilloso.



Fig. 3.5. Picos de mayor intensidad en un espectro típico de una muestra desorientada o parcialmente orientada de una caolinita (Imagen de caolín analizado en laboratorio).

En un difractograma que presentan varios minerales (difractograma multifásico) el mineral de mayor abundancia producirá intensidades de difracción mayores y la altura relativa de los picos de difracción permite obtener e identificar la cantidad de cada fase.

3.2.2. Muestra orientada

El método de difracción de rayos X para muestras arcillosas no siempre es exacta debido a que las partículas de las arcillas son tan pequeñas y se presentan en varias direcciones, que, al momento de analizar la muestra, no genera una difracción máxima provocando que su espectro sea muy tenue o incluso invisible (resolución mínima).

Por lo tanto es necesario orientar la muestra (acomodarla en su plano basal), para mejorar el espectro de difracción. Esto se logra acomodando los pequeños cristales de las arcillas de manera basal, uno sobre otro en el mismo plano, con el consecuente efecto de que la difracción mejore. La orientación produce un pseudomacrocristal que difracta aproximadamente como si miles de cristales pertenecieran a un solo cristal grande. Esta característica de difracción resultante se debe al mejoramiento de la orientación cristalográfica (Velde, 1992)

Los agregados orientados tienen por objeto intensificar las reflexiones basales de los minerales de arcilla laminares. La forma más común de estos agregados es simple. Una suspensión de arcilla se deja simplemente sedimentar sobre un portamuestras plano de vidrio (Justo y Morillo, 1999).

3.2.3. Análisis de roca total de las muestras Las muestras de roca total se analizaron con los equipos Shimadzu XRD-6000 (Fig. 3.6), equipado con tubo de cobre de foco fino, monocromador y detector de centelleo, ubicado en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.



Fig. 3.6. Difractómetro de Rayos X Shimadzu XRD-6000, Instituto de Geología, UNAM

Otro equipo de difracción utilizado para el análisis de muestra total es el equipo EMPYREAN (Fig. 3.7), equipado con tubo de cobre de foco fino y filtro de níquel, y

detector Pixcell, ubicado en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM.



Fig. 3.7. Difractómetro de Rayos X EMPYREAN, Instituto de Geología, UNAM

En análisis de muestra total consiste en molturar una fracción (aproximadamente 2 gramos) de roca o mineral hasta obtener un polvo fino y homogéneo, el cual se coloca en un portamuestras de aluminio de doble carga, este polvo debe quedar de manera muy compacta y uniforme para que no se mueva el material a la hora de analizar (Fig. 3.8). El portamuestras cargado se coloca en el difractómetro y se indica la rutina de escaneo. El intervalo de la rutina utilizada para el análisis, es de 20 de 4° a 70° por escaneo continuo, con una velocidad de escaneo de 1°/minuto.



Fig. 3.8. Elementos utilizados para montar una muestra y muestra montada en el portamuestras, lista para ser analizada.

3.3. Microscopía

3.3.1. Microscopio Electrónico de barrido (MEB) Los conceptos básicos del microscopio electrónico de barrido fueron propuestos por Knoll en 1935 y fue hasta 1965 cuando apareció por primera vez este microscopio (Renau-Piqueras y Faura, 1994).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra electrodensa (opaca a los electrones) un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30kV.

Los microscopios electronicos emplean electrones, que tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz y pueden revelar estructuras mucho más finas. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de 0.5 Å aproximadamente (Melgarejo, 2010).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones. Como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El MEB se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención de imagen y de análisis (Fig. 3.9). Para analizar una muestra en el MEB se requieren generalmente condiciones estrictas de alto vacío en el interior del microscopio. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente grafito) (Melgarejo, 2010).



Fig. 3.9. Esquema que representa los principales componentes del MEB y la trayectoria del haz de electrones (Montalvo, 2010. Microscopia)

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X que son característicos de los elementos presentes en la muestra. En el MEB, diferentes electrones amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada simultáneamente en una pantalla (Melgarejo, 2010).

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo dispersivo en energía que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra (Melgarejo, 2010).

3.3.2. Análisis de muestras con MEB

El análisis de las muestra se llevó a cabo con el equipo de Microscopio Electrónico de Barrido modelo EVO MA 10 ZEISS, del Instituto de Geología de la UNAM (Fig. 3.10) y con el equipo JEOL JSM 6460 LV del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH). Las condiciones de trabajo fueron a 10kV, con presión variable y alto vacío.



Fig. 3.10. Microscopio Electrónico de Barrido modelo EVO MA 10 ZEISS

Por esta técnica se estudiaron dos muestras de la zona de Huayacocotla para determinar la composición química de manera puntual (EDS) y establecer si hay coincidencia con la obtenida mediante DRX. Otra finalidad de este estudio es para poder observar la morfología de las láminas de caolinita, dado que éstas con una cristalinidad mejor definida, presentan en general morfologías más equidimensionales. El fin de este análisis es poder comparar los datos morfométricos obtenidos con los datos de cristalinidad obtenidos a partir de DRX. Para realizar este estudio se analizaron cortes pequeños de las muestras, tanto sin liofilizar y liofilizadas. Las muestras sin liofilizar se realizaron en el MEB del Instituto de Geología de la UNAM, al cual se le tuvo que administrar gas nitrógeno para cargar las muestras debido a la humedad que contenían y así obtener una mejor imagen.

3.3.3. Microscopio estereoscópico

Este tipo de microscopio consiste en el ensamblaje de dos tubos ópticos independientes, diseñados para que cada ojo del usuario observe la imagen ampliada por un lente objetivo común, desde posiciones diferentes, lo que propicia una visión estereoscópica o tridimensional del objeto de un aumento que va de 10x a 40x.

Para realizar este análisis se elaboraron láminas delgadas de las muestras, para esto se cortó un fragmento de la muestra, se pusieron en resina para que resistieran a la abrasión, se pegaron a un portamuestras de vidrio y posteriormente se pulieron hasta tener una lámina delgada. Posteriormente se analizaron con el microscopio estereoscópico modelo Zeiss (Fig. 3.11) del Instituto de Geología de la UNAM con un aumento de 40x para visualizar los componentes mineralógicos de las muestras.



Fig. 3.11. Microscopio estereoscópico utilizado para observar las láminas delgadas.

3.4. Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de Onda Corta (SWIR)

La espectroscopia es el estudio de la luz como una función de la longitud de onda que ha sido emitida, reflejada o dispersada desde un sólido, líquido o gas (Clark, 1999).

La espectrometría de reflectancia es una técnica analítica utilizada desde principios del siglo XX por químicos y mineralogistas para la identificación de ciertos compuestos y minerales. Los primeros datos de espectros en la zona de SWIR (Short Wave Infra Red) fueron publicados entre 1905 y 1910 por W.W. Coblents. A mediados de 1940 se desarrollaron los primeros espectrómetros comerciales. A partir de 1970 se comenzó a formar una base de datos con imágenes espectrales (Páez, 2008).

La espectroscopia va ligada con la absorción y dispersión de fotones. La variación del proceso de absorción y su longitud de onda nos permite obtener información acerca de la química del mineral a partir de la luz emitida o reflejada (Clark, 1999).

Hay cuatro parámetros generales que describen la capacidad de un espectrómetro: (1) el rango espectral, (2) el ancho de banda espectral, (3) el muestreo espectral y (4) la señal de ruido. El rango espectral es importante para cubrir suficientes absorciones espectrales de diagnóstico para resolver un problema deseado. Existen varios rangos espectrales que son usados comúnmente (Fig. 3.2). El primer rango es el ultravioleta (UV): 0.001 a 0.4 µm, el segundo es el espectro visible: 0.4 a 0.7 µm, el tercero es el infrarrojo cercano (NIR): 0.7 a 3.0 µm (dentro de este espectro nos interesa el rango que va de 1.0 a 2.5 µm, el cual se refiere a las ondas cortas infrarrojas SWIR), el cuarto es el infrarrojo medio (MIR): 3.0 a 30 µm y el quinto es el infrarrojo lejano (FIR): 30 µm a 1 mm (Clark, 1999).

La espectrometría de reflectancia muestra una amplia información mineralógica. Esté método es muy sensible a los cambios en la estructura o en la química de los cristales,

por este motivo el espectro puede ser muy complejo pero muy útil para la identificación de materiales. La técnica se basa en las propiedades espectrales de los materiales dado que ciertos átomos y moléculas absorben la energía en función de sus estructuras atómicas. El método SWIR es particularmente sensible respecto a la absorción por ciertas moléculas y radicales, incluyendo OH, H₂O, NH₄, CO₃ y enlaces OH de cationes tales como Al-OH, Mg-OH y Fe-OH. Las posiciones de sus elementos en el espectro y sus formas características son una función de los enlaces moleculares presentes en el mineral (Fig. 3.12). La espectroscopia SWIR es también en parte sensible a las variaciones de cristalinidad. Un espectro típico se compone de varias características de absorción y reflexión. Las características de absorción en la región SWIR son una función de la composición del mineral y representan una manifestación de la absorción de energía dentro de la red cristalina en las transiciones de los estados de vibración. Debido a que estos estados de vibración corresponden a niveles de energía característicos por lo que, los rasgos de absorción se producen en posiciones de longitud de onda bien definidas. Los niveles de energía son una función del tamaño de los radios iónicos de los cationes unidos a diferentes moléculas. Debido a que la longitud del enlace entre un átomo específico y la molécula es consistente, es posible predecir la composición y los cambios de composición en minerales que se analizan por medio de sus longitudes de onda y los cambios de longitud de onda (Hunt, 1977).



Fig. 3.12. Tabla de longitudes de reflectancia de onda corta de algunos minerales.

3.4.1. Análisis de muestras con Infrarrojo de Onda Corta Para este análisis se utilizó el espectrómetro OreXpress SM-3500 (SpectralEvolution) y el software analizador EZ-ID que se encuentra en el Instituto de Geofísica de la UNAM (Fig. 3.13), el cual permite identificar rápidamente los minerales de interés, que coincida con la base de datos cargados en el programa, como la de SpecMIN o del USGS.



Fig. 3.13. Espectrómetro OreXpress SM-3500

Para analizar las muestran se emplearon las siguientes condiciones de trabajo:

- a) Tensión voltaica de 7.5VDC
- b) Potencia de 2W
- c) Tiempo de escaneo 10 segundos

Para llevar a cabo el análisis es necesario calibrar primero el equipo, esto se hizo mediante una placa de color blanco, por la que se pasaba la lente del infrarrojo para así obtener el rango estándar, luego se pasa el mismo lente a una distancia de 1 cm sobre la muestra pulverizada. Esto se realizó para cada muestra.

Al final se obtuvo la base de datos digital para así poder obtener los espectros correspondientes de cada muestra analizada, los cuales se compararon con bibliotecas preestablecidas del mineral caolinita.

3.5. Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

En los últimos 30 años, la técnica de espectrometría de masa con acoplamiento inductivo (ICP-MS) ha estado ganando campo en laboratorios alrededor del mundo, siendo el instrumento más utilizado para la determinación de concentraciones de elementos traza. Hoy en día el análisis por ICP-MS es empleado en diversos campos como son: geoquímica (por su poder de detección, particularmente para los elementos del grupo de las tierras raras (REEs)), ciencias ambientales, en la industria (comida, química, semiconductor, nuclear) ciencias forenses y arqueología (Jenner *et al.*, 1990; Ammann, 2007).

Esta técnica permite determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los elementos mostrados en la figura 3.14 pueden ser analizados por este método con límites de detección en o por debajo del rango ppt. Los elementos que no tienen un color son los que no pueden ser medidos por este método y un prerrequisito para utilizar esta técnica es que el elemento tenga más de un isótopo (PerkinElmer, 2017).



Fig. 3.14. Elementos (elementos en color) que pueden ser analizados por medio de ICP-MS (Tomada de la guía PérkinElmer)

El ICP-MS combina una fuente de alta temperatura (plasma de acoplamiento inductivo) con un espectrómetro de masa. La fuente ICP convierte los átomos de los elementos de la muestra en iones. Estos iones son separados y detectados por un espectrómetro de masa (Ruth, 2005).

Para poder realizar los análisis, las moléculas se introducen en un plasma de argón como gotas de aerosol, el cual fluye dentro de canales concéntricos de la antorcha del ICP. El plasma disocia las moléculas y luego elimina un electrón de los elementos, formando así iones cargados individualmente, los cuales son dirigidos a un dispositivo de filtración y otro de detección de masa conocido como espectrómetro de masas. La mayoría de los sistemas comerciales ICP-MS emplean un espectrómetro cuadrupolo que escanea rápidamente el rango de masas (Guía PerkinElmer, 2017).

Los límites de detección ICP-MS son muy impresionantes. La mayoría de los límites de detección se encuentran en el rango de 1-10 partes por trillón (ppt) para soluciones (Tyler, 2017).

La bobina de carga es conectada al generador de radio-frecuencia (RF). Cuando se suministra potencia a la bobina de carga desde el generador, se establecen campos eléctricos y magnéticos oscilantes al final de la antorcha. Cuando se aplica una chispa al argón que fluye a través de la antorcha ICP, los electrones se separan de los átomos de argón, formando iones de argón. Estos iones están atrapados en los campos oscilantes y chocan con otros átomos de argón, formando una descarga de argón o plasma (Ruth, 2005).

Un ICP-MS contiene los siguientes componentes (Fig. 3.15):

- Sistema de introducción de muestras, compuesto por un nebulizador y una cámara de pulverización y proporciona los medios para obtener muestras en el instrumento.
- Antorcha ICP y bobina de RF. Genera el plasma de argón, que sirve como la fuente de iones de la ICP-MS
- Interfaz. Enlaza la fuente de iones ICP de presión atmosférica con el espectrómetro de masas de alto vacío.
- Sistema de vacío. Proporciona alto vacío para óptica iónica, cuadrupolo y detector.

- Celda de colisión/reacción. Precede al espectrómetro de masas y se utiliza para eliminar interferencias que pueden degradar los límites de detección alcanzados.
 Es posible tener una celda que puede ser utilizada tanto en la celda de colisión como en los modos de celda de reacción, que se denomina celda universal.
- Óptica iónica. Guía los iones deseados en el cuadrupolo mientras asegura que especies neutras y fotones son descartados del haz de iones.
- Espectrometría de masas. Actúa como un filtro de masa para clasificar los iones por su reacción masa carga (m/z).
- Detector. Cuenta los iones individuales que salen del cuadrupolo.
- Manejo de datos y controlador de sistema. Controla todos los aspectos del control de instrumentos y manejo de datos para obtener resultados de concentración final.



Fig. 3.15. Esquema de un equipo ICP (Tomada de la guía PérkinElmer, 2017)

3.5.1. Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)

La ICP fue desarrollada para espectrometría de emisión óptica (OES) por Fassel *et al.*, en la Universidad Estatal de Iowa de los EE.UU. y por Greenfield *et al.* en Albright & Wilson, Ltd. en el Reino Unido a mediados de los años sesenta. El primer ICP/OES comercialmente disponible fue introducido en 1974. El ICP ahora no es solamente la fuente más popular para OES sino que es también una fuente excelente del ión para la espectrometría de masa del plasma indutivamente acoplada (Hou y Jones, 2000).

Espectrometría de emisión de plasma/óptica acoplada inductivamente (ICP/OES) es una herramienta poderosa para la determinación de metales en una variedad de matrices de muestras diferentes. Con esta técnica se introducen muestras líquidas en un plasma de argón inducido por radiofrecuencia, usando un nebulizador o técnicas de introducción de muestras. La nube de la muestra que llega al plasma se seca rápidamente, se vaporiza y se energiza a través de la excitación de colisión a alta temperatura (Hou y Jones, 2000)

La emisión atómica emanada del plasma se ve en una configuración radial o axial, si se recoge con una lente o un espejo y se visualiza en la ranura de entrada de un dispositivo de selección de longitud de onda.

ICP/OES es una de las herramientas analíticas más poderosas y populares para la determinación de elementos trazas en numerosos tipos de muestras. La técnica se basa en la emisión espontánea de fotones de átomos e iones que han sido excitados en una descarga de RF. Las muestras de líquidos y gases pueden inyectarse directamente en el instrumento, mientras que las muestras sólidas requieren extracción o digestión ácida para que las especies químicas estén presentes en una solución. La solución de la muestra se convierte en un aerosol y se dirige al canal central del plasma. En su núcleo el plasma acoplado inductivamente (ICP) sostiene una temperatura de aproximadamente 10 000 K, por lo que el aerosol se vaporiza rápidamente. Los elementos de la especie química se liberan como átomos libres en el estado gaseoso. La excitación de colisión adicional dentro del plasma imparte energía adicional a los átomos, promoviéndolos a estados excitados. A menudo se dispone de suficiente energía para convertir los átomos en iones y posteriormente promover los iones a estados excitados. Tanto las especies de estado

excitado atómico, como iónico, pueden entonces relajarse al estado fundamental a través de la emisión de un fotón. Estos fotones tienen energías características que están determinadas por la estructura del nivel de energía cuantificada para los átomos o iones. De este modo, la longitud de onda de los fotones se puede utilizar para identificar los elementos de los que se originaron. El número total de fotones es directamente proporcional a la concentración del elemento de origen en la muestra (Hou y Jones, 2000).

La instrumentación asociada con un sistema ICP/OES es relativamente simple. Una parte de los fotones emitidos por el ICP se recoge con una lente o un espejo cóncavo. Esta óptica de enfoque forma una imagen de la ICP en la abertura de entrada de un dispositivo de selección de longitud de onda tal como un monocromador. La longitud de onda particular que sale del monocromador se convierte en una señal eléctrica por un fotodetector. La señal es amplificada y procesada por la electrónica del detector, luego visualizada y almacenada por un ordenador personal (Hou y Jones, 2000).

El ICP/OES goza de una temperatura de atomización más alta, un entorno más inerte y la capacidad natural de proporcionar determinaciones simultáneas de hasta 70 elementos. El ICP-OES tiene típicamente dos o tres órdenes de magnitud de límites de detección más bajos que ICP-MS, con la mayoría de los elementos en el rango de 1-10 por mil millones (ppb) (Tyler, 2017).

3.5.2. Análisis de muestras con ICP

Para poder llevar a cabo este análisis las muestras se mandaron a un laboratorio especializado en estos estudios llamado Actlabs (www.actlabs.com).

3.5.2.1. ICP-MS

Las muestras fundidas se diluyen y analizan con un equipo ICP-MS Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 o 9000. El material fundido se hace por triplica de por cada 22 muestras.

Los controles y estándares fusionados con las muestras se ejecutan después de las 22 muestras. Los duplicados fusionados se ejecutan cada 10 muestras. El instrumento se recalibra cada 44 muestras.

3.5.2.2. ICP/OES

Las muestras se analizan con un mínimo de 10 materiales de referencia certificados para los analitos requeridos, todos preparados por fusión de peróxido de sodio. Cada décima muestra se prepara y analiza en duplicado. Las muestras se analizan un equipo Varian 735ES ICP y se utilizan estándares internos como parte del procedimiento operativo estándar.

3.6. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Es una técnica que permite determinar la diferencia en el comportamiento térmico entre una sustancia y un material de referencia. Se mide en función de la temperatura, mientras que la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el ATD, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios se energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD). Así, la TG nos indica cuando una muestra pierde o gana peso y cuanto, mientras que el ATD nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico. El análisis térmico juega un papel específico en la identificación y determinación cuantitativa de los componentes minerales de las rocas. Los datos ATD proporcionan información analítica indirecta sobre un material (Földvari, 2011).

La técnica requiere el uso de un material de referencia, que es una sustancia conocida, usualmente inactiva térmicamente (material inerte) sobre el intervalo de temperatura de interés. Las características importantes del material de referencia son que el comportamiento térmico (calor específico, conductividad, etc.) y el tamaño de partícula deben ser muy similares a los de la muestra (Földvari, 2011).

Los materiales de referencia más comúnmente utilizados:

- α -Al₂O₃ calcinada
- MgO calcinado
- una parte de la muestra precalcinada a 1000°C
- caolinita calcinada libre de cuarzo
- cuarzo

A continuación se definirán las técnicas utilizadas en este análisis (Tabla 3.1) (Földvari, 2011):

- Termogravimetría (TG). Es una técnica en la que la masa de una sustancia se mide en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada.
- Técnica derivada (DTG). La técnica derivada produce la primera derivada de la curva térmica original con respecto al tiempo o a la temperatura. Puede ser posible medir la tasa de cambio de propiedad. Estas curvas dan una mayor resolución y presentan con mayor precisión las características de temperatura específicas. La curva DTG es la representación de la tasa de pérdida de peso. Los picos DTG indican las temperaturas específicas características de los diferentes componentes minerales con mayor precisión que la curva TG. Los picos DTG indican temperaturas de descomposición características.

Propiedad	Técnica	Abreviación
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	ATD
Entalpía	Calorimetría Diferencial de	DSC
	Barrido	
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	ТМА
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	ТМ
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas	Análisis Térmico de	ETA
radioactivo	Emanación	
Evolución de partículas	Análisis de Termopartículas	ТРА

Tabla 3.1. Técnicas de análisis térmico

Los datos obtenidos a partir de los cambios de temperatura generan curvas con picos o pendientes específicos, pertenecientes a cierto grupo mineral (Fig. 3.16)

CAPÍTULO III



Fig. 3.16. Curvas termoanalíticas de: a) caolinita, b) caolinita 2M (diquita) y c) caolinita 1A (fireclay) (Földvari, 2011. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice).

Los instrumentos comerciales modernos empleados para este tipo de análisis constan de:

- Balanza analítica sensible.
- Horno
- Sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva)

• Microprocesador/microordenador para el control del instrumento, la adquisición y visualización de datos.

3.6.1. Análisis de las muestras con ATD

Para este análisis se utilizó el equipo STA PT1600 de Linseis (Fig. 3.17), el cual se encuentra en el Instituto de Geología de la UNAM, en el laboratorio de DRX. El equipo cuenta con un intervalo de temperatura que va de -150 a 1750°C, con un rango de calentamiento de 0.1 a 100°C por minuto, con un máximo vacío de 10⁻⁵mbar, con una resolución de 0.5 μ g.



Fig. 3.17. Equipo termogravimétrico STA PT1600

La muestra a analizar no necesariamente debe de tener un tratamiento previo, lo más recomendable es trabajar con pequeñas cantidades de muestras que no pasen los 2500 mg. La muestra se coloca sobre un crisol de alúmina que se pone en un soporte, para así quedar dentro del horno aislado del exterior mediante una coraza metálica. Para pesar la masa inicial de las muestras analizadas se utilizó la termobalanza. Posteriormente se utiliza el software del equipo para programar la temperatura inicial y final de la muestra y el tiempo que se va a calentar. Para las muestras analizadas se programó un rango de temperatura que va de los 20°C a los 1200°C con un incremento de 10°C/min.

3.7. Granulometría Láser

El interés de medir los tamaños de las partículas surge del hecho de que las propiedades de dispersión de los materiales están fuertemente correlacionados con su tamaño de partícula y uniformidad (Stojanovic y Marcovic, 2012).

Anteriormente, para conocer la granulometría de una muestra se realizaban ensayos y técnicas instrumentales adecuadas para saber los tamaños de las partículas que constituyen un material, más tarde, se establecieron correlaciones entre su finura y su comportamiento, para así llegar a seleccionar, como en el caso de la industria del cemento, una distribución granulométrica óptima para una determinada aplicación (Frias y Sáchez, 1988).

Los trabajos pioneros sobre la medida de la finura se deben a R. L. Blaine y a L. A. Wagner, quienes desarrollaron métodos para la determinación de la superficie específica. Posteriormente fueron apareciendo más técnicas como la pipeta de Andreasen, la balanza de sedimentación, el tamizador-neumático Alpine, el elutriador- centrifugador Bahco, el Sedigraph, el método de Hidrometro. Todas ellas de gran importancia, pero sin embargo, la obtención de los resultados era lenta (Frias y Sánchez, 1988).

Así que se desarrolló la dispersión láser por J. Fraunhofer quien en 1817 describió un sistema para producir imágenes de difracción que se diferencian de los métodos comunes utilizados por su fuente de luz.

3.7.1. Principio de la dispersión láser

Para entender mejor este método imaginemos una roca que choca contra la superficie del agua, produciendo anillos concéntricos de movimiento ondulatorio. Las ondas cercanas al sitio de impacto son intensamente grandes, mientras que la intensidad de la onda disminuye conforme se aleja del centro. Las rocas grandes crean intensidades grandes señales de onda en comparación con las de tamaño pequeño. Las ondas serán más intensas y tendrán una clara separación en el caso de las rocas de gran tamaño (Stojanovic y Marcovic, 2012).

Generalmente hablando, algo similar ocurre cuando la partícula es iluminada: de las partículas pequeñas las imágenes de difracción son más difusas (Fig. 3.18). Básicamente el método de difracción láser mide las intensidades de los anillos de difracción y la distancia que hay entre ellos (ángulos de declinación desde la dirección de la luz incidente). Este sería un método sencillo si un fenómeno adicional no ocurriera. Junto con la difracción durante la iluminación de las partículas otros fenómenos asociados son: reflexión, refracción, absorción y radiación (Stojanovic y Marcovic, 2012).



Fig. 3.18. Imagen de difracción de partículas grandes y partículas pequeñas (imagen tomada de Sympatec GmbG)

Uno de los fenómenos que ocurren en las partículas iluminadas se llama dispersión de la luz (Fig. 3.19). En contraste con la luz difractada, que se emite en ángulos pequeños con respecto a la luz incidente, la dispersión es más compleja porque la luz dispersada se

emite en todas las direcciones. La distribución espacial de la luz difundida se denomina comúnmente patrón de dispersión de una partícula (Stojanovic y Marcovic, 2012).



Dispesión de la luz

Fig. 3.19. Dispersión de la luz sobre una partícula (Stojanovic et al., 2012. Determination of particle size distributions by laser Diffraction)

El patrón de dispersión depende de la relación del diámetro de una partícula (D) y de la longitud de onda de la luz inducida (λ); en consecuencia, el patrón de dispersión cambiará no sólo con un cambio en el tamaño de las partículas, sino también como resultado de un cambio en la longitud de onda. Dependiendo de la relación D/ λ se puede distinguir entre la dispersión Fraunhofer, Mie y Rayleigh (Stojanovic y Marcovic, 2012).

La dispersión Fraunhofer ocurre si el tamaño de las partículas es por lo menos 5 a 6 veces mayor que λ . La dispersión Rayleigh ocurre cuando el tamaño de la partícula es considerablemente más pequeña que λ , mientras que la dispersión Mie ocurre si la relación D/ λ está alrededor de uno. La proporción de dispersión de la luz que va hacia adelante y hacia atrás es considerablemente menor en el caso de Mie, luego de la dispersión de Fraunhofer, mientras que en la dispersión de Rayleigh la cantidad de luz dispersada hacia adelante y hacia atrás es casi la misma. Dado que los detectores no reconocen si la luz está difractada o dispersada como resultado de otro fenómeno, todos estos hechos deben tenerse en cuenta al analizar un patrón de dispersión (Stojanovic y Marcovic, 2012).

131

La solución a este problema es proporcionada por la teoría de Mie o la solución de Mie (1908). Su forma simplificada se presenta en la ecuación $I(\vartheta) = E\{k^2 D^4 [J1]^2 \vartheta^1 + [K_1 \vartheta]^1 + [K_2 \vartheta]^3 + [K_3 \vartheta]^5 + k^4 D^6 (m-1)^2 \vartheta^6 / \beta \pi\}$, donde I es la intensidad de la luz dispersada, E es el flujo de la luz incidente por unidad de área, k y K son constantes, Des el diámetro de la partícula, J1 es la función Bessel de primer orden, ϑ es el ángulo de dispersión y m es el índice de refracción complejo (Stojanovic *et al.*, 2012).

Para calcular la intensidad de patrón de dispersión existen tres parámetros físicos claves: el diámetro de la partícula (D), el ángulo de dispersión (θ), el cual es medido en detectores y, el parámetro óptico (m). El parámetro óptico *m* se expresa en forma de dos términos, el real y el imaginario. El índice de refracción real de una sustancia es la relación entre la velocidad de la luz en el entorno de referencia (que suele ser un vacío) y en la sustancia (la partícula). Para el análisis de dispersión láser las partículas de medición deben dispersarse en un líquido (agua, alcohol, etc.) o en un gas (generalmente aire). En este caso, el entorno de referencia es el medio en el que se dispersan las partículas. En el límite de la interfaz, entre la partícula y el fluido, se produce un cambio de dirección de la luz en el ángulo de refracción. Este ángulo viene determinado por la Ley de Snell. El índice de refracción imaginario es una medida de la fuerza de la pérdida de absorción y también se llama el coeficiente de atenuación (extinción) *k*. Al determinar el tamaño de las partículas submicrónicas, ambos índices son importantes. En base a esto, el software procesa los datos del registrador para obtener resultados más precisos (Stojanovic y Marcovic, 2012).

3.7.2. Análisis de las muestras con granulometría láser Este análisis se llevó acabo en el con el equipo BECKMAN COULTER modelo LS 230 (Fig. 3.20) que se encuentra en el Instituto de Limnología y Ciencias del Mar de la UNAM. Este equipo trabaja por medio de difracción láser, con el cual se realiza la distribución de tamaño de partículas en forma automática, en un rango que va de 0.04 hasta 2000 µm. Los resultados que proporciona el equipo se basan en la clasificación granulométrica de los sedimentos basada en la escala Wentwoth (Fig. 3.21) y los parámetros para el análisis estadísticos de Folk (Fig. 3. 22).

El quipo funciona con una lámpara de tungsteno que genera el haz de luz láser. Dicho rayo por una cámara en donde se encuentran unos lentes o detectores, los cuales recogen la luz dispersada con cierto ángulo. Los detectores muestran el espectro de luz dispersada cuando el rayo láser atraviesa las partículas durante un periodo de tiempo mientras la muestra que se introduce en el equipo está en agitación constante.



Fig. 3.20. Equipo de difracción láser BECKMAN COULTER modelo LS 230

La muestra se analiza en un medio húmedo, por lo que se añade una sustancia con un dispersante (hexametafosfato de sodio). Este sirve para que las partículas no se aglomeren y se obtenga una mejor lectura. Posteriormente la muestra se introduce en la zona de medición del equipo.

El equipo se alinea automáticamente, comienza leyendo el background, luego mide el medio por el que pasa la muestra (en este caso es agua desmineralizada). El quipo indica la oscuración, que es la cantidad de muestra que se le introduce al equipo. Para que se realice el análisis debe de tener un 8-12% de oscuración, al llegar a este porcentaje se realiza el análisis con una medición de un minuto para tener un mejor promedio de los datos.

-m	ment		ф	Individuo		Sedimenta/Sec menta		
				Macrolito				
1048,6		_	20					
524,3		-	-19					
262,1	-	-	-18			Sedimento/Sedimentita Megadástica		
131.1	-	-	-17					
65,5	-	-	-16	Megablo	que			
32,8		-	-15	1.000				
16,4			-14					
8,2	Sec.	-	-13					
4.1	4098	_	-12	-	11.		11	
	2048		-11	1.1	nauy grueso.		Muy Grueso	
	1024		10	Bloque	Grueso	Aglomerado	Grueso	
	512	-	-9		Mediano		Mediano	
	256	-	-8	-	Fino		HING	
	128		-7	Guijón			Grueso	
	64	-	-6					
	32		-5	Guljano	Grava/Conglomerado	Mediano		
	16		-4			Find	-	
	8	-	3	Guija			Fino.	
	4	-	2	Pitter to				
	2	-	-1	Gránulo		(SephiolSephints)	11	
	1		- Ő		Muy grueso		Muy Gruesa	
	0,5	-	1	a	Grueso	- Harrison -	Gruesa	
	0,25		2	Grano	Mediano	Arena/Aremisca	Mediana	
	0,125 3	3	3	Fino		Fina		
	0.062		- 4				max and	
	0.031	-	5				Gruesola. Filhola	
	0,015		6			Lima/Limaita		
	0.008	_	7					
	0,004	-	8	Particul				
	0,002		9					
	0,001	-	10			the second se		
	0,090	6 —	11			Arcilla/Arcilite		
	6,000	Q	12					
	0,000	1	13					

Fig. 3.21. Clasificación granulométrica de los sedimentos basada en la escala Wentwoth (tomada de los trabajos prácticos de sedimentología de la Universidad Nacional de la Plata)

Parámetros para el análisis estadístico (Folk & Ward, 1953)

$$\begin{array}{ll} \mbox{Me diana} \left(Md_{\phi} \right) = \phi_{50} & \mbox{Desviación standard} (\sigma_{7}) = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_{5}}{6,6} \\ \mbox{Me dia} \left(Mz \right) = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3} & \mbox{Asimetría} \left(Sk_{7} \right) = \frac{\phi_{84} + \phi_{16} - 2\phi_{50}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_{5} + \phi_{95} - 2\phi_{50}}{2(\phi_{95} - \phi_{5})} \\ \mbox{Curtosis} \left(K_{G} \right) = \frac{\phi_{95} - \phi_{5}}{2,44(\phi_{75} - \phi_{25})} \end{array}$$

Fig. 3.22. Parámetros estadísticos para el estudio de la granulometría (Tomada de los trabajos prácticos de sedimentología de la Universidad Nacional de la Plata)

3.8. Referencias

3.8.1. Bibliografía

- AMMANN, Adrian (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): a versatile tool. *Journal of mass spectrometry*, 42: 419-427.
- CLARK, Roger (1999). Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. Denver: U.S. Geological Survey.
- FÖLDVÁRI, Mária (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.* Budapest: Geological Institute of Hungary.
- FRIAS, Luxan y Sánchez, Rojas (1988). Espectrometría de difracción por rayos láser.
 Material de construcciones. 38(212).
- HEWITT, Paul G (2004). *Física conceptual* (9^a ed.). México: Pearson. Pp: 636-637
- HOU, Xiandeng y Jones, Bradley (2000). *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. Encyclopedia of analytical Chemestry.* USA: R.A. Meyers. Pp. 9468-9485
- HUNT, G.R (1977). Spectral signatures of particulate minerals, in the visible and near-infarred. *Geophysics*, 44: 501-513.
- HURLBUT, Dana (1960). *Manual de mineralogía* (2a ed.). Barcelona: Editorial Reverté.

- JENNER, G.A., Longerich, H. P., Jackson, S.E. y Fryer, B.J (1990). ICP-MS A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Elsevier, Chemical Geology*, 83: 133-148.
- JUSTO, Ángel y MORILLO, Esmeralda (1999). Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla. España: Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Pp: 77-86.
- MELGAREJO, Joan Carles, Proenza, Joaquín, Gali, Salvador y Llovet, Xavier (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 62(1): 1-23.
- MONTALVO, César (2010). Microscopía. Pp: 18
- RENAU-PIQUERAS, Jaime y Faura, Magdalena (1994). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de Investigación. Hospital "La Fé". Valencia,* p. 73-92. ISBN: 84-88301-88-X.
- RUTH, E (2005). What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do?. *Research Chemist. USGS/CR/CICT.*
- STOJANOVIC, Zoran y Marcovic, Smilja (2012). Determination of particle size distributions by laser Diffraction. *Technics-New Materials*, 21: 11-20.
- TIPPENS, Paul E (1996). *Física conceptos y aplicaciones* (5^a ed.). México: McGraw Hill. Pp: 606-607.
- VELDE, B (1992). *Introduction to clay minerals*. Great Britain: Chapman & Hall. 198 p.

3.8.2. Internet

 LINSEIS, Thermogravimetric Analyzer Instruction Manual <<u>www.linseis.com> [</u>31 de enero de 2017]

- PERKINELMER, Technical note ICP-Mass Spectrometry <<u>www.perkinelmer.com</u>>
- TYLER, Geoff. ICP-OES, ICP-MS and ASS Techniques Compared. Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group. France <<u>www.jyhoriba.com</u>>
- Ley de Bragg <<u>http://servicios.fis.puc.cl/rayosx</u>> [24 de marzo del 2017]
- Diagrama de las partes fundamentales de un difractómetro <<u>http://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf</u>> [24 de marzo del 2017]



4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS

ÍNDICE DE CONTENIDO

145
145
146
149
156
159
159
162
170
174
175
175
TA
184
184
188
188
191
191
191
193
193
201
201
209

ÍNDICE DE FIGURAS

• FIG. 4.2. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN1	149
• FIG. 4.3. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN2	150
FIG. 4.4. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN3	151
• FIG. 4.5. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN4	152
FIG. 4.6. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN5	153
FIG. 4.7. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA CAOLIN6	154
FIG. 4.8. DIFRACTOGRAMAS DE LAS SEIS MUESTRAS DE CAOLÍN INDUSTRIAL	155
FIG. 4.9. DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA CAOLIN1 CALENTADA A DIFERENTES	
TEMPERATURAS: 550, 750, 900 Y 1000°C	157
FIG. 4.10. DIFRACTOGRAMAS DE LA MUESTRA CAOLIN6 CALENTADA A DIFERENTES	
TEMPERATURAS: 550, 750, 900 Y 1000°C	158
Difractogramas Huayacocotla	
• FIG. 4.11. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M1	162
• FIG. 4.12. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M2	163
• Fig. 4.13. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M3	164
• FIG. 4.14. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M4	165
• FIG. 4.15. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M5	166
• FIG. 4.16. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M6	167
• FIG. 4.17. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA M7	168
FIG. 4.18. DIFRACTOGRAMAS DE LAS SIETE MUESTRAS DE CAOLÍN PROCEDENTE DE	
HUAYACOCOTLA	169
FIG. 4.19. MÉTODO PARA EL CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HINCKLEY	171
FIG. 4.20. MÉTODO PARA CALCULAR EL ÍNDICE DE APARICIO-GALÁN)	172
FIG. 4.21. IMAGEN DE MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO DE LA MUESTRA M2	176
FIG. 4.22. IMAGEN DE MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO DE LA MUESTRA M4, EN DONDE	Ξ
SE PUEDE OBSERVAR LA MATRIZ QUE CONSTITUYE AL MINERAL	176
FIG. 4.23. IMAGEN DE LA MUESTRA M4 CON MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO EN DOND	ЭE
SE OBSERVAN IMPUREZAS DE COLOR GRIS	177
FIG. 4.24. IMAGEN DE LA MUESTRA M4 CON MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO EN DOND	ЭE
SE MUESTRA PEQUEÑO CRISTAL DE ZIRCÓN	177
FIG. 4.25. IMAGEN DE LA MUESTRA M4 CON MICROSCOPIO ESTEREOSCÓPICO EN DONE	ЭE
SE OBSERVA CRISTAL DE CUARZO	178
FIG. 4.26. IMAGEN DE MEB CON ZOOM DE 1365X, DÓNDE EL CÍRCULO ROJO NOS	
INDICA LA MORFOLOGÍA DEL CAOLÍN	180

Fig	g. 4.27. Imagen de MEB de la muestra M4	181
Fig	g. 4.28. Imagen de la muestra M2 con MEB, en donde se observa la	
	MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LAS LÁMINAS DE CAOLINITA. EL TAMAÑO MÁXIMO	
	OBSERVADO ES DE 6 μ M Y SE ENCUENTRAN PARTÍCULAS MENORES A 1 μ M. LA	
	MAYORÍA DE LAS LÁMINAS DE CAOLÍN PRESENTAN UNA FORMA IRREGULAR Y SE	
	LOGRAN OBSERVAR LÁMINAS PSEUDOHEXAGONALES	182
_		

- FIG. 4.29. IMAGEN DE LA MUESTRA M2 CON MEB, EN DONDE SE OBSERVA LA MORFOLOGÍA Y TAMAÑO VARIABLE DE LAS LÁMINAS DE CAOLINITA. EN LA IMAGEN SE OBSERVAN LÁMINAS DE CAOLÍN AGLOMERADO, EN DONDE MUCHAS DE ELLAS PRESENTAN UNA FORMA IRREGULAR O DE FORMA FIBROSA (CÍRCULO AMARILLO)......182
- FIG. 4.31. IMAGEN DE LA MUESTRA M4 CON MEB, EN DONDE SE OBSERVA LA MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE LAS LÁMINAS DE CAOLINITA. LA FORMA DE LAS LÁMINAS DE CAOLÍN ES VARIABLE, SE PUEDEN OBSERVAR POCAS LÁMINAS PSEUDOHEXAGONALES, FIBRAS Y LÁMINAS DE CAOLINITA ENROLLADA CÍRCULO ROJO).

EL TAMAÑO DE LAS LÁMINAS VARÍA DE TAMAÑO, MENOR O IGUAL A 3 μ M......183 Espectros SWIR

٠	FIG. 4.3	2. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	M11	84					
٠	FIG. 4.3	B. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	M21	85					
٠	FIG. 4.3	1. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	МЗ1	85					
٠	FIG. 4.3	5. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	M41	86					
٠	FIG. 4.3	6. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	M51	86					
٠	FIG. 4.3	7. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	М61	87					
٠	Fig. 4.3	B. ESPECTRO	SWIR DE	LA	MUESTRA	М71	87					
Gráficos ATD												
٠	FIG. 4.3). GRÁFICA A	TG DE LA	A MU	estra M	21	94					
٠	FIG. 4.4). GRÁFICA D	TG DE LA	A MU	estra M	21	95					
٠	Fig. 4.4	I. GRÁFICA A	TD DE LA	A MU	estra M	21	96					
٠	FIG. 4.4	2. GRÁFICA A	TG DE LA	A MU	estra M	41	97					
٠	Fig.	4.43	. GRÁFIC	ca DTG	DE LA	MUESTF	≀A M	4				198
--------	------	-------	----------	--------	---------	--------	------	------------	-------	---------	----	-------
•	Fig.	4.44	. GRÁFIC	CA ATD	DE LA	MUESTR	A M	4				. 199
Fig. 4	.45.	DISTF	RIBUCIÓN	DE LOS	5 TAMAI	ÑOS DE	LAS	PARTÍCULAS	DE LA	MUESTRA	M4	А
PA	RTIR	DE C	GL									205

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 4.1. ANÁLISIS DE MUESTRA TOTAL DE CAOLINES INDUSTRIALES. 148
TABLA 4.2. ANÁLISIS DE MUESTRA TOTAL DE CAOLINES DE HUAYACOCOTLA161
TABLA 4.3. RANGOS DE VALORES DE LOS ÍNDICES AGFI Y HI
TABLA 4.4. RESULTADO DE LOS ÍNDICES HI Y AGFI
TABLA 4.5. RESULTADOS DE LOS ÍNDICES HI Y AGFI
TABLA 4.6. RESULTADO DE CONTENIDO DE ELEMENTOS EN PPM DE LAS MUESTRAS DE
HUAYACOCOTLA POR MEDIO DE ICP-MS190
TABLA 4.7. CONTENIDO DE ÓXIDOS MAYORES DE LAS MUESTRAS DE DIFERENTES PAÍSES
y del contenido de óxidos mayores de un caolín teórico
TABLA 4.8. RESULTADOS DE ELEMENTOS MAYORES OBTENIDOS A PARTIR DE ICP/OES DE
LAS MUESTRAS DE HUAYACOCOTLA
TABLA 4.9. TEMPERATURAS Y PÉRDIDAS DE MASA DE LAS MUESTRAS M2 Y M4 DURANTE
EL ATD
TABLA 4.10. EVENTOS TÉRMICOS MEDIDOS POR ATD EN UN RANGO DE TEMPERATURA DE
20°-1200°C

4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS

4.1. Análisis por Difracción de Rayos X

4.1.1. Muestras industriales

Para la realización de este estudio se analizaron seis muestras industriales provenientes de Estados Unidos. De estas muestras cuatro caolines son calcinados y dos son caolines naturales (sin tratamiento térmico). Las muestras se pulverizaron en un mortero de cerámica, hasta obtener un polvo fino, el cual se tamizó a un tamaño malla 200 (<45 micras), después de esto se montaron en un portamuestras de aluminio de doble carga, este polvo debe de quedar de manera muy compacta y uniforme para evitar su movimiento a la hora de su análisis (Fig. 4.1).



Fig. 4.1. Muestras industriales montadas en los portamuestras

El portamuestras cargado se coloca en el difractómetro y se indica la rutina de escaneo. El intervalo de la rutina utilizada para el análisis, es de 20 de 4° a 70° por escaneo continuo, a una velocidad de 1° por minuto.

Después de realizarse el análisis se eligieron las muestras que no presentaban el mineral mullita (Caolín 1 y 6) para ponerlas a calentar en la mufla a y ver la transformación que

presenta el caolín a diferentes temperaturas. Las temperaturas utilizadas fueron: 550°C, 700°C, 900°C y 1000°. Para cada temperatura se realizó de nuevo el análisis con DRX.

Al momento del análisis de los difractogramas se les asignó la simbología correspondiente a los minerales identificados. Éstos se tomaron del Whitney, 2010. La simbología usada fue la siguiente:

Mineral	Simbología
Caolinita	Kln
Alunita	Aln
Cuarzo	Qz
Mullita	Mul
Cristobalita	Crs

4.1.1.1. Resultados de caolines industriales por medio de DRX Se examinaron seis muestras de caolín industrial, todas presentaban una coloración blanca con tamaño de partícula fina. Los resultados obtenidos por medio de DRX nos muestran las diferentes composiciones de la caolinita usada industrialmente. En las observaciones se indica el contenido en porcentaje de cada mineral presente en la muestra (Tabla 4.1).

Para este análisis se utilizaron los métodos de cuantificación Semicuantitativo (RIR) y Rientveld. El análisis semi-cuantitativo calcula las fracciones de masa estimadas de las fases aceptadas; para poder realizar este cálculo se utiliza el factor de escala y los valores RIR (Reference Intensity Ratio) de la base de datos. El análisis semi-cuantitativo en el programa utilizado (HighScore) funciona sobre la base de los valores RIR y determina las fracciones de masa estimada de las fases identificadas. La normalización utilizada en este método supone que la suma de todas las fases identificadas es del 100%. Esto significa que no hay fases cristalinas no identificadas, ni una fase amorfa presente en la muestra. Sólo bajo estas condiciones pueden obtenerse resultados semicuantitativos significativos. El método Rietveld es un método de ajuste de patrón completo. Se comparan el perfil medido y un perfil calculado a partir de datos de estructura cristalina. Mediante la variación de muchos parámetros se minimiza la diferencia entre los dos perfiles. Para realizar un refinamiento de Rietveld se necesitan datos estructurales y cristalográficos para todas las fases presentes en la muestra. Estrictamente hablando, el método de Rietveld sólo cubre los ajustes de estructura, donde se utiliza y se modifica un modelo de posiciones atómicas que describen la estructura cristalina de una fase.

Las siguientes tareas analíticas están cubiertas por un refinamiento de Rietveld:

- Análisis de fase cuantitativo
- Determinación del contenido amorfo

Muestra	Clave	Fases identificadas	Ficha	SemiQuant. (RIR)	Rietveld	Observaciones
1	Caolin1	Caolinita 1A*	ICSD 98-008-0082	96	97	Caolinita 1A 99.8%
		$(H_4AI_2O_9Si_2)$	ICSD 98-001-8141	4	3	Alunita 0.2%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)				La presencia de alunita nos indica que la
						muestra contiene S
2	Caolin2	Mullita (Al _{9.5} O _{9.75} Si _{1.56})	ICSD 98-007-4008	94	96	Mullita 98%
		Cristobalita α (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-016-2245	6	4	Cristobalita α 2%
						La presencia de mullita nos indica que la
						muestra sufrió una alta calcinación ~900°C.
3	Caolin3	Mullita (Al _{4.44} O _{9.78} Si _{1.56})	ICSD 98-009-9327	41	35	Mullita 68%
		Cuarzo (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-015-6198	59	65	Cuarzo 32%
						La presencia de mullita nos indica que la
						muestra sufrió una alta calcinación ~900°C
4	Caolin4	Mullita (Al _{2.35} O _{4.82} Si _{0.64})	ICSD 98-002-3726	84	78	Mullita 69.2%
		Cristobalita (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-016-2616	16	22	Cristobalita 30.8%
						El contenido de mullita y cristobalita nos indica
						que la caolinita sufrió de una alta calcinación
						~1100°C
						La cristobalita nos indica la presencia de sílice
5	Caolin5	Mullita (Al _{4.52} O _{9.74} Si _{1.48})	ICSD 98-009-9328	84	82	Mullita 76.4%
		Cristobalita (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-016-2614	16	18	Cristobalita 23.6%
						El contenido de mullita y cristobalita nos indica
						que la caolinita sufrió de una alta calcinación
						~1100°C
						La cristobalita nos indica la presencia de sílice
6	Caolin6	Caolinita 1A*	ICSD 98-008-0082	100	100	100% de contenido de caolinita 1A
		$(H_4AI_2O_9Si_2)$				

Tabla 4.1. Análisis de muestra total de caolines industriales.

* 1A indica probable delaminación en el proceso de tratamiento (politipo de menor orden)

ICSD= Inorganic Crystal Structure Database

Difractogramas



Fig. 4.2. Difractograma de la muestra Caolin1, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.3. Difractograma de la muestra Caolin2, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.4. Difractograma de la muestra Caolin3, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.5. Difractograma de la muestra Caolin4, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.6. Difractograma de la muestra Caolin5, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.7. Difractograma de la muestra Caolin6, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.8. Difractograma compilado de las seis muestras de caolín industrial.

Al hacer una comparación entre todas las muestras de caolín industrial (Fig. 4.2 a 4.8), se puede observar que sólo las muestras Caolin1 y Caolin6 son las que presentan los picos importantes de la caolinita, ya que estas muestras son caolines no calcinados. Al caolín que ha sufrido un aumento de temperatura se le denomina metacaolinita. La metacaolinita es una sustancia de cambio de fase obtenida por medio del calentamiento de la caolinita. La metacaolinita está compuesta por una fase no cristalina y una pequeña fase cristalina. La cristalinidad va cambiando con la temperatura de tratamiento térmico. No debería seguir utilizándose el nombre metacaolinita ya que es una fase amorfa (Kuei y Hsueh, 2001).

4.1.1.2. Resultado de caolines industriales calcinados por medio de DRX

Para esta parte sólo se analizaron dos muestras industriales, las muestras Caolin1 y Caolin6, esto con el fin de observar a que temperaturas había cambios en la estructura del caolín (la transformación de la caolinita a mullita) y para conocer la pureza mineralógica, la cual es >99% para ambas muestras, y para las muestras calcinadas presentan un contenido >64% en todos los casos.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran las diferentes transformaciones que va sufriendo la caolinita (1 y 6) al ser calentada a diferentes temperaturas. Las temperaturas dadas se propusieron a partir de la bibliografía leída para ver si se cumplían dichas trasformaciones, las cuales con 550°, 750°C, 900°C y 1000°C.



Fig. 4.9. Difractogramas de la muestra Caolin1 calentada a diferentes temperaturas: 550, 750, 900 y 1000°C.



Fig. 4.10. Difractogramas de la muestra Caolin6 calentada a diferentes temperaturas: 550, 750, 900 y 1000°C.

4.1.2. Muestras Huayacocotla

Para este estudio se analizaron siete muestras provenientes del yacimiento caolinífero ubicado en la localidad de Huayacocotla, Veracruz. La mayoría de las muestras venían de manera compacta, por lo que se pulverizaron en un mortero de cerámica, hasta obtener un polvo fino, el cual se tamizó a un tamaño malla 200 (<45 micras). Posteriormente se montaron en un portamuestras de aluminio de doble carga, donde la muestra debe de quedar muy compacta y uniforme para así evitar su movimiento a la hora del análisis. Las muestras se analizaron en el quipo SHIMADZU XRD-6000, donde el portamuestras cargado se coloca en el difractómetro y se indica la rutina de escaneo. El intervalo de la rutina utilizada para el análisis, es de 20 de 4° a 70° por escaneo continuo, a una velocidad de 1° por minuto (Fig. 4.11 a 4.17).

4.1.2.1. Resultado de caolines de Huayacocotla por medio de DRX La mayoría de las muestras presentan una coloración blanca, la muestra M4 presenta una coloración rojiza, se presentan de manera compacta. Los resultados obtenidos por medio de DRX nos muestran las diferentes composiciones de la caolinita obtenida de esta zona (Tabla 4.2). En las observaciones se indica el contenido mineralógico en porcentaje.

Muestra	Clave	Fases identificadas	Ficha	SemiQuant.	Rietveld	Observaciones
				(RIR)		
1	M1	Caolinita 1A $(H_4Al_2O_9Si_2)$	ICSD 98-006-8698	51	45	Caolinita 1A: 57.5%
		Caolinita 2M (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-003-0285	35	44	Caolinita 2M: 33.8%
		Cuarzo (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-015-6196	9	8	Cuarzo: 7.5%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	5	2	Alunita: 1.2%
						La muestra presenta un mayor
						contenido de caolinita 1A, presenta
						presencia de cuarzo y el contenido de
						alunita nos indica la presencia de S.
2	M2	Caolinita 1A ($H_4Al_2O_9Si_2$)	ICSD 98-008-0082	50	52	Caolinita 1A: 71.8%
		Caolinita 2M (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-003-0285	46	46	Caolinita 2M: 27.7%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	4	2	Alunita: 0.5%
						Presenta mayor contenido de
						caolinita 1A y la presencia de alunita
						nos indica la presencia de S.
3	M3	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-006-8698	94	96	Caolinita 1A: 99.3%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	6	4	Alunita: 0.7%
						La muestra casi no presenta
						impurezas, contiene S debido a la
						presencia de alunita.
4	M4	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-006-8698	41	42	Caolinita 1A: 60.5%
		Caolinita 2M (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-003-0285	35	34	Caolinita 2M: 25%
		Cuarzo (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-015-6196	17	17	Cuarzo: 12.4%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	5	5	Alunita: 1.8%
		Rutilo ($O_2 Ti_1$)	ICSD 98-003-9172	2	2	Rutilo: 0.4%
						La muestra presenta un mayor
						contenido de caolinita 1A, presenta
						presencia de cuarzo y el contenido de
						alunita nos indica la presencia de S
						como contaminante. Contenido de
						impureza de óxido de titanio.

5	M5	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-003-1135	40	43	Caolinita 1A: 38.1%
		Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	ICSD 98-003-0285	44	42	Caolinita 2M: 51%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	3	3	Alunita: 0.3%
		Cuarzo (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-015-6198	13	13	Cuarzo: 10.3%
						La muestra presenta mayor
						contenido de caolinita 2M, existe la
						presencia de cuarzo y el contenido
						de alunita nos indica la presencia
						de S.
6	M6	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-008-0082	47	50	Caolinita 1A: 83.8%
		Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	ICSD 98-003-0285	53	50	Caolinita 2M: 16.2%
						La muestra presenta mayor
						contenido de caolinita 1A
7	M7	Caolinita 2M (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	ICSD 98-003-0285	35	35	Caolinita 2M: 33.6%
		Alunita ($H_6AI_3K_1O_{14}S_2$)	ICSD 98-001-2106	9	9	Alunita: 16.8%
		Caolinita 1A ($H_4AI_2O_9Si_2$)	ICSD 98-006-8697	52	52	Caolinita 1A: 48.2%
		Cuarzo (O ₂ Si ₁)	ICSD 98-015-6196	4	4	Cuarzo: 1.4%
						La muestra presenta mayor
						contenido de caolinita 1A (caolín de
						menor orden), se encuentra la
						presencia de cuarzo y el contenido
						de alunita nos indica la presencia
						de S.

Tabla 4.2. Análisis de muestra total de caolines de Huayacocotla.

ICSD= Inorganic Crystal Structure

1A= politipo de menor orden

2M= politimo de mayor orden



Fig. 4.11. Difractograma de la muestra M1, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.12. Difractograma de la muestra M2, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.13. Difractograma de la muestra M3, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.14. Difractograma de la muestra M4, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.15. Difractograma de la muestra M5, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.16. Difractograma de la muestra M6, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.17. Difractograma de la muestra M7, donde se indica la mineralogía identificada a partir de DRX. La simbología utilizada para denotar la mineralogía es la utilizada por Whitney, 2010.



Fig. 4.18. Difractograma compilado de las siete muestras de caolín procedente de Huayacocotla.

4.1.3. Cristalinidad del caolín industrial

El estado de orden-desorden en la caolinita ha sido evaluado por diversos índices empíricos derivados a partir de las relaciones de intensidad de picos. La mayoría de los índices están basados en reflexiones que son sensibles a los desplazamientos aleatorios y específicos de la capa intermedia. Varios modelos han sido propuestos para explicar la naturaleza del desorden y politipismo del caolín basado en: 1) cambios aleatorios por $\pm b/3$, 2) rotaciones por $\pm 120^\circ$, 3) desplazamientos en vacíos octaédricos, 4) capas enantimorfas (semejante) B y 5) capas enantimorfas B y algunas capas C. Aparicio *et al.* (2006) nos indica que algunos índices utilizados son el índice QF propuesto por Range & Weiss en 1969 basada en las medidas de área, el índice IK de Stoch en 1974 que es similar al HI, el índice R2 por Lietard en 1977 que, es sensible a los defectos aleatorios, entre otros. Para nuestro estudio nos basaremos en dos índices, el índice de Hinckley y el índice de Aparicio-Galán.

La cristalinidad del caolín se obtiene a partir del Índice de Hinckley (HI), el cual determina los defectos de la estructura del mineral. Éste índice es la relación de la suma de las alturas de reflexión $1\overline{10}$ y $11\overline{1}$ medidas a partir de la altura de la señal de fondo (background) interpicos y la altura del pico $1\overline{10}$ medidas a partir de la señal de fondo (background) general, de los picos que se encuentran en el rango que va de 20-23° 20. La justificación de este procedimiento, aparentemente algo arbitrario, es que a medida que la cristalinidad disminuye, la proporción de desplazamientos aleatorios entre capas adyacentes <u>+</u>nb/3 disminuye, resultando en un descenso de la resolución entre picos vecinos y un aumento de la resolución de la intensidad de difracción entre picos (Plancon *et al.*, 1988).

Un aumento en la frecuencia de los defectos debería de disminuir la intensidad absoluta del pico $1\overline{1}$ 0. La combinación algebraica de estas dos estimaciones (intensidad de picos y

170

línea base entre picos) da como resultado un número adimensional que normalmente varía entre 0.2 y 1.5. Cuanto más grande es el valor del índice, mayor es la cristalinidad (Fig. 4.19) (Plancon *et al.*, 1988).



Fig. 4.19. Método para el cálculo del Índice de Hinckley (Pruett y Pickering, 2006. Industrial Minerals & Rocks)

El índice de Hinckley permite clasificar las caolinitas de acuerdo con sus cambios en el espectro de difracción de rayos X. El empleo del índice de cristalinidad puede ser suficientemente indicativo de la calidad del caolín que se está analizando (Plançon *et al.*, 1988).

Otro índice que se utilizó fue el Índice de Aparicio-Galán-Ferrel (AGFI). Éste índice está altamente correlacionado con el porcentaje de caolinita de bajo defecto y del Índice de Hinckley. No es propenso a la interferencia de los minerales asociados y las fases amorfas de rayos X como otros índices. El AGFI puede usarse para determinar el orden-desorden de caolinita en una amplia variedad de caolines y rocas caoliníticas. Al igual que en el índice de Hinckley, el método Aparicio-Galán ocupa el intervalo que va de 20-23°20. Este índice es obtenido mediante la suma de las alturas de los picos 110 (letra A en la Fig.

4.20) y $11\overline{1}$ (letra B en la Fig. 4.20) dividiéndola entre la altura del pico 020 por dos (letra C en la Fig. 4.20) (Aparicio *et al.*, 2006).



Fig. 4.20. Método para calcular el índice de Aparicio-Galán (Aparicio et al. 2006. A new kaolinite order index based on XRD)

Ambos índices se dividen en tres rangos, según los valores obtenidos, los cuales son los siguientes (Tabla 4.3):

	AGFI	HI
Caolinita de bajo defecto	1.25 - 1.60	0.90 - 1.15
Caolinita de defecto medio	0.90 - 1.25	0.50 - 0.90
Caolinita de defecto alto	< 0.90	< 0.50

Tabla 4.3. Rangos de valores de los índices AGFI y HI (Tomada del artículo de Aparicio et al. 2006. A new kaolinite order index base don XRD)

Para el caso de los caolines industriales sólo se pudieron obtener los valores de los índices para las muestras Caolin1 y Calin6, debido a que las demás muestras ya habían tenido un proceso de calcinación (Tabla 4.4.).

M	uestra		Defecto bajo	Defecto medio	Defecto alto	Tamaño de cristalito (Deby- Scherrer) (Å)	Tamaño de cristalito (Deby- Scherrer) (nm)
Caolin1	HI	0.88		Х		374	37.4
	AGFI	1.06		Х			
Caolin6	HI	0.83		Х		452	45.2
	AGFI	0.85			Х		

Tabla 4.4. Resultado de los índices HI y AGFI

El término de cristalito se deriva de que en un cristal real la periodicidad geométrica perfecta no se extiende a todo el volumen del cristal. En realidad, sólo en el interior de pequeños volúmenes (cristalitos) puede considerarse que existe un orden perfecto. Estos volúmenes se disponen muy próximos entre sí, separados por material más o menos cristalino, pero no en un perfecto y completo alineamiento. La desorientación entre estas piezas adyacentes es pequeña, por lo que la ley de Bragg no se satisface exactamente al miso valor de θ, lo que origina el ensanchamiento de los picos de DRX, principalmente cuando los cristalitos tienen un tamaño muy pequeño (<1 µm). En otras palabras, los cristalitos representan pequeñas unidades cristalinas, o dominios, en las que la DRX se produce de modo coherente. El tamaño típico de los cristalitos puede ser de alrededor de 1000 Å o menor, como es el caso de los minerales de la arcilla. Por otra parte, la existencia de microdeformaciones o distorsiones de la red cristalina en el interior de los dominios, originan también el ensanchamiento de los picos de difracción y afecta a la forma de los perfiles. Estas microdeformaciones consisten en el desplazamiento aleatorio de celdas unidad o grupos de celdas (Sanz, 2015).

Para poder calcular el tamaño de cristalito o la tensión de la red comparando el ancho de un perfil estándar con un perfil de muestra se utilizan las fórmulas de Scherrer:

1) Tamaño de cristalización (promedio) = k * λ / (B_{tamaño} cos θ)

- En donde k es el factor de forma del cristal, B describe el ensanchamiento estructural, que es la diferencia en el ancho de perfil integral entre una muestra estándar y la desconocida: B_{tamaño} = B_{obs.} - B_{std.}
- 3) Fórmula tangente. Estiramiento de celosía o deformación micro (= distorsión media de la red) = $B_{deformación} / (4 * \tan \theta)$
- 4) En donde B describe el ensanchamiento estructural, que es la diferencia en el ancho de perfil integral entre una muestra estándar y la desconocida: B (deformación) = raíz cuadrada (B_{obs.²} B_{std.²})

4.1.4. Cristalinidad del caolín Huayacocotla

Los índices obtenidos para las muestras de Huayacocotla fueron los siguientes (Tabla 4.5):

М	uestra		Defecto bajo	Defecto medio	Defecto alto	Tamaño de cristalito (Deby- Scherrer) (Å)	Tamaño de cristalito (Deby- Scherrer) (nm)
M1	HI	0.71		Х		875	87.5
	AGFI	1.37	Х				
M2	HI	0.79		Х		627	62.7
	AGFI	1.16		Х			
M3	HI	0.72		Х		553	55.3
	AGFI	1.39	Х				
M4	HI	0.78		Х		557	55.7
	AGFI	1.33	Х				
M5	HI	0.66		Х		590	59
	AGFI	1.63	Х				
M6	HI	0.64		Х		675	67.5
	AGFI	3.10					
M7	HI	0.98	Х			763	76.3
	AGFI	1.22		Х			

Tabla 4.5. Resultados de los índices HI y AGFI

4.2. Análisis por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

4.2.1. Muestras Huayacocotla

Por cuestiones de presupuesto este análisis se realizó únicamente para dos muestras provenientes de Huayacocotla, las muestras M2 y M4. Previamente a analizar las muestras con el microscopio electrónico de barrido, las muestras laminadas se observaron con el microscopio petrográfico y estereoscópico para ver si se lograba encontrar alguna mineralogía diferente a lo que resultó con el difractograma y para ver las zonas en donde se podrían ver mejor los paquetes de láminas de la caolinita. Debido a que las muestras eran muy frágiles, no se pudo rebajar al grosor deseado para poderlas analizar bien con el microscopio petrográfico, así que sólo se utilizó el microscopio estereoscópico.

En la imagen de la muestra M2 se observa que tiene una coloración blanca, con impurezas color marrón y negro (Fig. 4.21). En la muestra M4 se observa que la matriz que la conforma tiene una coloración marrón con blanco (Fig. 4.22), hay zonas que presentan cristales de color grisáceo (Fig. 4.23) y cristales de zircón y cuarzo (Fig 4.24 y 4.25).



Fig. 4.21. Imagen de microscopio estereoscópico de la muestra M2



Fig. 4.22. Imagen de microscopio estereoscópico de la muestra M4, en donde se puede observar la coloración rojiza del mineral.



Fig. 4.23. Imagen de la muestra M4 con microscopio estereoscópico en donde se observan impurezas de color gris.



Fig. 4.24. Imagen de la muestra M4 con microscopio estereoscópico en donde se muestra pequeño cristal de zircón



Fig. 4.25. Imagen de la muestra M4 con microscopio estereoscópico en donde se observa cristal de cuarzo. Posteriormente al análisis con microscopio estereoscópico, se procedió a analizar las muestras con el microscopio electrónico de barrido. Debido a que las muestras analizadas presentaban cierto contenido de humedad, lo cual provoca que la imagen no tenga una buena resolución, se tuvo que suministrar nitrógeno al equipo, para así cargar la muestra y así lograr una mejor visibilidad. De la muestra M2 se seleccionaron 5 zonas de análisis. De estas zonas se encontró que la muestra contiene: O, Al, Si, Ti y Fe.

La otra finalidad de este estudio es visualizar el tamaño y forma del empaquetamiento de las láminas de la caolinita de un tamaño de dos micras, desafortunadamente el microscopio del Instituto no dio una calidad buena de imagen a ese tamaño, aun así se llegó a ver láminas de tamaño más grandes (Fig. 4.26).

De la muestra M4 se analizaron por EDS 12 zonas y de estas se obtuvo que la muestra contiene: O, Si, Al, Zr, Ti, Ca, Na, K (Fig. 4.27). La morfología de las láminas de caolinita no pudieron observarse favorablemente debido a la humedad que presentaba la muestra.

Posteriormente las muestras se liofilizaron para quitarles la humedad y se mandaron a analizar con el microscopio electrónico de barrido del Instituto Nacional de Antropología e Historia. Para la muestra M2 se obtuvieron los siguientes resultados: O, Si, Al, Ti y Fe; y para la muestra M4 se obtuvieron los siguientes resultados: O, Si, Al. Con este equipo logran observarse mejor las láminas de caolinita (Fig. 4.28 a 4.31).


Fig. 4.26. Imagen de MEB con zoom de 1365X, de la muestra M2, dónde el círculo rojo nos indica la morfología del caolín



Fig. 4.27. Imagen de MEB de la muestra M4.



Fig. 4.28. Imagen de la muestra M2 con MEB, en donde se observa la morfología y tamaño de las láminas de caolinita. El tamaño máximo observado es de 6 μm y se encuentran partículas menores a 1 μm. La mayoría de las láminas de caolín presentan una forma irregular y se logran observar láminas pseudohexagonales.



Fig. 4.29. Imagen de la muestra M2 con MEB, en donde se observan láminas de caolín aglomerado, en donde muchas de ellas presentan una forma irregular o de forma fibrosa (halloysita, círculo amarillo)



Fig. 4.30. Imagen de la muestra M4 con MEB, en donde se observa la morfología y tamaño (variable) de las láminas de caolinita. En la parte inferior izquierda se puede observar caolín aglomerado. La forma del caolín es variable, se pueden observar pocas láminas pseudohexagonales, fibras (halloysita) y láminas enrolladas (círculo rojo). El tamaño de las láminas varía de tamaño, menor o igual a 4 µm.



Fig. 4.31. Imagen de la muestra M4 con MEB, en donde se pueden observar pocas láminas pseudohexagonales, fibras (halloysita) y láminas enrolladas. El tamaño de las láminas varía de tamaño, menor o igual a 3 μm.

4.3. Análisis por Espectrometría de Reflectancia Infrarroja de Onda Corta (SWIR)

4.3.1. Muestras Huayacocotla

Esta herramienta nos proporciona los espectros o bandas de vibración de los enlaces que se forman. El rango utilizado para medir el espectro que abarca del espectro visible al infrarrojo de los 350 nm a los 2500 nm. Las bandas principales del caolín se encuentran ~1.4 y ~2.1-2.2 µm

Los espectros obtenidos de las muestras de Huayacocotla (curva azul) se compararon con los espectros del USGS (curva roja) y los resultados fueron los siguientes (Fig. 4.32 a 4.38):



Fig. 4.32. Espectro SWIR de la muestra M1 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KL502 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.960.



Fig. 4.33. Espectro SWIR de la muestra M2 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KGa-2 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.968.



Fig. 4.34. Espectro SWIR de la muestra M3 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KL502 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.987.



Fig. 4.35. Espectro SWIR de la muestra M4 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KL502 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.980.



Fig. 4.36. Espectro SWIR de la muestra M5 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KL502 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.971.



Fig. 4.37. Espectro SWIR de la muestra M6 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite KL502 (pxl) de la base de datos USGS, con una correlación de 0.954.



Fig. 4.38. Espectro SWIR de la muestra M7 de Huayacocotla, coincidente con la ficha Kaolinite CM7 de la base de datos USGS, con una correlación de 0.991.

También se puede observar que algunos de los espectros de las muestras de Huayacocotla se encuentran bajo la curva de absorción de los espectros del USGS, como son los de las muestras M2 y M7.

4.4. Análisis por Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

4.4.1. Muestras Huayacocotla

La herramienta de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) es utilizado principalmente para el análisis de agua, elementos traza y la determinación de As, Sb, Se, Te, Bi, Hg, Au, Ag y Pt.

Por medio de este método se analizaron solamente las muestras M1, M4, M5, M6 y M7, de los cuales se obtuvo el contenido en ppm de 45 elementos (Tabla 4.6). Este estudio es importante para evaluar el contenido de los elementos potencialmente tóxicos para la salud, para así poder ver si estos caolines son aptos o no para un uso farmacéutico o cosmético.

Elemento	Límite de	Muestras				
(ppm)	detección	M1	M4	M5	M6	M7
Sc	1	9	14	11	7	14
Ве	1	<1	<1	<1	<1	<1
V	5	23	28	20	14	36
Cr	20	<20	30	30	<20	<20
Со	1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	20	<20	<20	<20	<20	<20
Cu	10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	30	<30	<30	<30	<30	<30
Ga	1	35	58	88	30	82
Ge	0.5	0.9	1.4	0.8	1.1	0.9
As	5	8	<5	<5	<5	<5
Rb	1	5	2	2	5	15

Sr	2	90	167	253	37	85
Y	0.5	21.4	33.4	43.1	31.5	19.8
Zr	1	378	1590	1330	374	754
Nb	0.2	28.2	123	115	27.5	55.7
Мо	2	<2	12	5	<2	4
Ag	0.5	5			<0.5	11
In	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	1	6	26	25	7	10
Sb	0.2	1.4	3.2	1.6	0.6	0.8
Cs	0.1	0.4	0.5	0.4	0.6	0.2
Ва	3	322	778	931	75	406
La	0.05	64.9	121	200	918	83.3
Ce	0.05	108	212	346	163	129
Pr	0.01	11.1	23.5	31.3	16.6	13.7
Nd	0.05	36.7	78.9	84.3	47.2	43.1
Sm	0.01	6.14	13.1	10.9	6.38	7.21
Eu	0.005	0.533	1.44	1.51	0.342	0.763
Gd	0.01	4.69	8.98	9.24	4.01	5.35
Tb	0.01	0.66	1.18	1.5	0.69	0.74
Dy	0.01	3.84	6.63	8.92	4.67	4.15
Но	0.01	0.86	1.44	1.78	1.11	0.82
Er	0.01	2.86	4.44	5.44	4.02	2.41
Tm	0.005	0.503	0.748	0.98	0.756	0.424
Yb	0.01	3.66	5.37	6.79	5.26	2.95
Lu	0.002	0.602	0.856	1.06	0.876	0.464
Hf	0.1	10.4	43.2	37.6	10.6	20.6
Та	0.01	2.19	9.19	9.17	2.05	3.94
W	0.5	2.6	5.8	1.8	2.2	1.5
TI	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Pb	5	27	60	117	43	45
Ві	0.1	<0.1	1.8	1.2	0.1	0.3
Th	0.05	28.1	46.4	58.6	28.1	34.3
U	0.01	4.86	4.84	6.75	3.27	4.37

Tabla 4.6. Resultado de contenido de elementos en ppm de las muestras de Huayacocotla por medio de ICP-MS.

Los caolines de Huayacocotla analizados presentan un alto contenido en elementos potencialmente tóxicos para la salud, como son:

Elemento	Cantidad del	Elemento	Cantidad del	Elemento	Cantidad del
	elemento en el		elemento en el		elemento en el
	agua potable		agua potable		agua potable
	o ingesta		o ingesta		o ingesta
Cromo	SD	Plata	Concentración	Tántalo	SD
			en el agua		
			potable no		
			debe exceder		
			0.10 mg/L		
Arsénico	Ingesta de una	Antimonio	Dosis letal	Tungsteno	SD
	cantidad de 0.8		entre 10 y 11.2		
	y/o 1.82 ppm		mg/100 g		
	puede generar				
	daños.				
Rubidio	SD	Bario	Dosis letal se	Plomo	Cantidad en el
			ha establecido		agua potable
			entre 0.8 y 0.9		de 15 µg/L
			g y el agua		_
			potable no		
			debe contener		
			más de 2.0		
			mg/L		
Estroncio	<u>></u> 500	Hafnio	SD	Uranio	Nivel de
	mg/kg/día				contaminación
	causa daños				máximo de 0.03
					mg/L en el
					agua potable

*SD=Sin Dato

4.5. Análisis por Espectrometría de Emisión de Plasma/Óptica Acoplada Inductivamente (ICP/OES)

4.5.1. Muestras Industriales

En la siguiente tabla se presentarán los porcentajes en contenido de óxidos mayores de las muestras de diferentes países y de la pérdida de ignición (LOI) de un caolín teórico (Tabla 4.7).

Óxidos Mayores (%)		Muestras industriales					
	Teórico	Brasil	Georgia	Reino Unido			
SiO ₂	46.54	44.80	45.70	46.20			
Al ₂ O ₃	39.50	38.30	37.60	39.00			
Fe ₂ O ₃	0	0.51	0.46	0.38			
MgO	0	<0.05	0.03	0.16			
CaO	0	<0.02	0.08	0.05			
Na ₂ O	0	0.13	0.26	0.03			
K ₂ O	0	<0.02	0.05	0.55			
TiO ₂	0	0.55	1.41	0.01			
LOI	13.96	14.40	14.00	13.80			
Total	99.90	98.78	99.13	100.18			

Tabla 4.7. Contenido de óxidos mayores de las muestras de diferentes países y del contenido de óxidos mayores de un caolín teórico (Pruett y Pickering, 2006).

4.5.2. Muestras Huayacocotla

En la siguiente tabla se presentarán los porcentajes en contenido de óxidos mayores y e pérdida de ignición (LIO) de las muestras provenientes de Huayacocotla (Tabla 4.8). Sólo se analizaron las muestras M1, M4, M5, M6 y M7.

Óxidos	Límite de	Muestras Huayacocotla				
Mayores (%)	detección	M1	M4	M5	M6	M7
SiO ₂	0.01	65.9	66.18	74.78	73.64	40.41
Al ₂ O ₃	0.01	22.55	18.79	15.8	16.03	34.66
Fe ₂ O ₃	0.01	0.18	1.18	0.39	0.42	0.67
MnO	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003
MgO	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01
CaO	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02
Na ₂ O	0.01	0.05	0.06	0.03	0.06	0.09
K ₂ O	0.01	0.46	0.29	0.11	0.12	1.72
TiO ₂	0.001	0.31	1.543	1.255	0.244	0.601
P ₂ O ₅	0.01	0.07	0.14	0.17	0.05	0.08
LOI		10.56	9.89	7.47	7.36	19.99
Total	0.01	100.153	98.147	100.078	97.997	98.244

Tabla 4.8. Resultados de elementos mayores obtenidos a partir de ICP/OES de las muestras de Huayacocotla

El caolín ideal (teórico) sólo presenta contenido de SiO₂, Al₂O₃ y LOI. Mientras que los caolines que se extraen de diferentes países, pero que cumplen con los parámetros para ser utilizados en la industria presentan en su contenido no más del 50% de SiO₂, <40% en contenido de Al₂O₃, 0.5% en contenido de Fe₂O₃, del 0.2% en contenido de MgO, del 0.1% en contenido de CaO, del 0.3% en contenido de Na₂O, del 0.6% en contenido de K₂O y en el caso del TiO₂ podemos observar que las muestras de Georgia presentan un alto contenido (1.5%), mientras que las demás muestras no pasan del 1%, con una pérdida de ignición (LOI) que no pasa el 15%. En cuanto los minerales de Huayacocotla presentan un mayor contenido de Al₂O₃ presentan menores porcentajes, excepto la muestra M7, en el contenido de Al₂O₃ presentan un porcentaje similar, menos las muestras M4 y M7, estas sobrepasan el porcentaje. Presentan contenidos de MgO, CaO, Na₂O más bajos que los caolines industriales, del porcentaje de K₂O las muestras M1-M6 presentan

rangos similares a los caolines industriales, con excepción de la muestra M7 que lo sobrepasa. Y en el contenido de TiO₂ podemos observar que las muestras presentan un contenido similar al caolín proveniente de Georgia. La pérdida de ignición de las muestras M1-M6 se asimila a las de la literatura, con excepción de la muestra M7.

4.6. Análisis Térmico Diferencial

4.6.1. Muestras Huayacocotla

Este análisis juega un rol específico en la identificación y determinación cuantitativa de los componentes minerales de las rocas. Para este análisis se obtuvo la información del análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG). El primero nos da información analítica de forma indirecta de un material y la cuantificación de los límites de reacción que presenta la muestra. La segunda nos proporcionará los valores directos y absolutos en donde el material sufre una reacción (Fig. 4.39 a 4.44).



Fig. 4.39. Gráfica ATG de la muestra M2.



Fig. 4.40. Gráfica DTG de la muestra M2.



Fig. 4.41. Gráfica ATD de la muestra M2.



Fig. 4.42. Gráfica ATG de la muestra M4.



Fig. 4.43. Gráfica DTG de la muestra M4.



Fig. 4.44. Gráfica ATD de la muestra M4.

Muestra	Deshidrox	cilación	Transformación a espinela		Formación de mullita	Cambio de masa total
	T _{inicio} (°C)	mg	T _{inicio} (°C)	mg	T (°C)	mg
M2	458	0.3882	768	0.1960	998	-0.6588
M4	410	0.1443	710	0.7263	990	-1.2639

Tabla 4.9. Temperaturas y pérdidas de masa de las muestras M2 y M4 durante el ATD

Muestra	Endo (°C)	Endo (°C)	Endo (°C)	Exo (°C)
M2	341	514	913	1011
M4	352	508	844	988

Tabla 4.10. Eventos térmicos medidos por ATD en un rango de temperatura de 20°–1200°C

La literatura nos indica que la caolinita presenta una reacción endotérmica a una temperatura de 530°-590°C, en donde se presenta una deshidroxilación $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3*2SiO_2$ (metacaolinita amorfa) + H₂O] y una reacción exotérmica a una temperatura de 900°-1000°C, en donde existe una trasformación a una fase cristalina $[Al_2O_32SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3*3SiO_2$ (mullita primaria o pseudomullita: espinela Si-Al) + SiO₂ + YAl₂O₃].

La caolinita 2M (diquita) presenta una reacción endotérmica a una temperatura de 600°-670°C, en donde se presenta una deshidroxilación $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3*2SiO_2$ (metacaolinita amorfa) + H₂O] y una reacción exotérmica a una temperatura de 990°-1020°C, en donde existe una trasformación a una fase cristalina $[Al_2O_3*2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3*2SiO_2 (mullita)]$.

La caolinita $1M_d$ (Al₂Si₂O₅(OH)₄*nH₂O) a una temperatura de 40°-200°C presenta la evolución del agua absorbida [Al₂Si₂O₅(OH)₄*nH₂O -> Al₂Si₂O₅(OH)₄+nH₂O], a una temperatura de 530°-590°C se presenta la reacción endotérmica, en donde existe una deshidroxilación [Al₂Si₂O₅(OH)₄ -> Al₂O_{3*}2SiO₂ + H₂O] y posteriormente a una temperatura de 900°-1000°C se presenta una reacción exotérmica, en donde existe una trasformación a una fase cristalina [Al₂O₃2SiO₂ -> 2Al₂O_{3*}3SiO₂ (mullita primaria o pseudomullita: espinela Si-Al) + SiO₂ + YAl₂O₃] (Földvari, 2011).

Los datos obtenidos a partir del análisis térmico de los caolines de Huayacocotla, presentan una similitud a las características de la caolinita de la literatura, sólo que éstas presentan tres reacciones endotérmicas y una exotérmica, la primera ocurre a una temperatura de 341°-352°C, al que se le atribuye la evolución del agua, la segunda reacción endotérmica ocurre a una temperatura de 508°-514°C, en donde se presenta la primer fase de deshidroxilación, la tercer reacción endotérmica ocurre a una temperatura de 844°-913°C en donde existe una última etapa de deshidroxilación y una posible transformación de las impurezas dentro de la muestra, la última reacción es exotérmica, que se presenta a una temperatura de 988°-1011°C, en donde la metacaolinita se transforma en mullita primaria o pseudomullita (Tabla 4.9 y 4.10). Con estos datos se corrobora la existencia de mayor contenido de caolín 1A (El caolín 1A y 1M_d son muy parecidos, por lo que presentan una similitud en su comportamiento ATD).

4.7. Análisis por Granulometría Láser (GL)

4.7.1. Muestras Huayacocotla

Para este estudio se analizaron las siete muestras de caolín de Huayacocotla, para los cuales se presentan las siguientes distribuciones de tamaños de partículas (Tabla 4.11):

Muestra	Fracciones (%)				
	Arenas	Limos (62 µm)	Arcil	las	
			4 µm	<2 µm	
M1		59.520	40.480	21.000	
M2		32.630	67.370	37.900	
M3		68.310	31.690	16.300	
M4		40.800	59.200	41.000	
M5	1.7178	81.010	17.812	7.600	
M6	1.240	77.600	21.160	9.600	
M7		57.420	42.580	29.300	

Tabla 4.11. Porcentaje de fracciones contenidas en cada muestra de Huayacocotla.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M1.

Fig. 4.45. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M1 a partir de GL.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.925 µm
Media: 4.840 µm	Moda: 5.878 µm
Mediana: 5.232 µm	Desviación Standard: 2.933 (muy pobremente seleccionado)

La muestra M1 presenta una distribución unimodal irregular, la cual presenta un porcentaje en contenido de limos del 59. 520% y de arcillas del 40.480%, en donde sólo el 21% es menor a 2 μ m. El promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 4.840 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 5.878 μ m.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M2.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.997 µm
Media: 2.525 µm	Moda: 3.358 µm
Mediana: 2.533 µm	Desviación Standard: 2.537 (muy pobremente seleccionado)

La muestra M2 presenta un contenido de fracción de tamaño de los limos (62 μ m) de un 32.630% y de tamaño de arcillas de un 67.370%, en donde sólo el 37.9% es menor a 2 μ m El grafico de la muestra M2 presenta una distribución bimodal irregular, en donde el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 2.525 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 3.358 μ m.

Fig. 4.46. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M2 a partir de GL.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M3.

Fig. 4.47. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M3 a partir de GL.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.880 µm
Media: 6.416 µm	Moda: 16.40 µm
Mediana: 7.294 µm	Desviación Standard: 3.102 (muy pobremente seleccionado)

La muestra M3 presenta un contenido de fracción tamaño limo de un 68.310% y de tamaño arcilla de un 31.690%, del cual sólo el 16.3% es menor a 2 μ m. El gráfico de esta muestra presenta una distribución unimodal irregular, el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 6.416 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 16.40 μ m.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M4.

Fig. 4.48. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M4 a partir de GL.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 1.079 µm
Media: 2.883 µm	Moda: 0.829 µm
Mediana: 2.672 µm	Desviación Standard: 3.200 (muy pobremente seleccionado)

La muestra M4 presenta un contenido de fracción limo de un 40.8% y de fracción arcilla de un 59.2%, del cual el 41% corresponde a arcillas menores a 2 μ m. La gráfica de esta muestra presenta una distribución irregular (trimodal), el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 2.883 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 0.829 μ m.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M5.

Fig. 4.49. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M5 a partir de GL.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.882 µm		
Media: 11.66 µm	Moda: 50.22 µm		
Mediana: 13.22 µm	Desviación Standard: 3.190 (muy pobremente seleccionado)		

La muestra M5 presenta un contenido de fracción de tamaño de arena de 1.178%, de fracción limo de un 81.010% y de fracción arcilla de un 17.812%, en donde sólo el 7.6% es menor a 2 μ m. El gráfico de la muestra M5 presenta una distribución irregular (bimodal), en donde el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 11.66 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 50.22 μ m.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M6.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.817 µm
Media: 11.15 µm	Moda: 41.68 µm
Mediana: 13.65 µm	Desviación Standard: 3.391 (muy pobremente seleccionado)

La muestra M6 presenta un contenido de fracción de tamaño de arena de 1.240%, de fracción limo de un 77.600% y de fracción arcilla de un 21.160%, en donde sólo el 9.6% es menor a 2 μ m. El gráfico de la muestra M5 presenta una distribución irregular, en donde el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 11.15 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 41.68 μ m.

Fig. 4.50. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M6 a partir de GL.



Cálculo realizado desde un tamaño de partícula de 0.375 a 2000 µm para la muestra M7.

Fig. 4.51. Distribución de los tamaños de las partículas de la muestra M7 a partir de GL.

Volumen: 100%	Media/ Mediana del radio: 0.893 µm		
Media: 4.976 µm	Moda: 18.00 µm		
Mediana: 5.571 µm	Desviación Standard: 3.815 (muy pobremente seleccionado)		

La muestra M7 presenta un contenido de fracción tamaño limo de un 57.420% y de tamaño arcilla de un 42.580%, del cual sólo el 29.3% es menor a 2 μ m. El gráfico de esta muestra presenta una distribución irregular (bimodal), el promedio del tamaño de partículas de esta muestra es de 4.976 μ m y la clase de tamaño más abundante es la de 18.00 μ m.

Por los gráficos obtenidos en este análisis podemos observar que los resultados no son muy confiables (Fig. 4.45 a 4.51), debido a que las muestras previamente se tamizaron con una malla 200, en donde el tamaño de las partículas corresponde a menores a 45 micras y en los resultados de granulometría láser nos dan contenido en partículas de mayor tamaño.

4.8. Referencias

- APARICIO P., Galán E. y Ferrel E (2006). A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Minerals*, 41: 811-817.
- FÖLDVÁRI, Mária (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.* Budapest: Geological Institute of Hungary.
- KUEI, J. y Hsueh, J (2001). Journal of the Chinese Ceramic Society, 20: 63-67.
- PLANCON, A., Giese, R.F. y Snyder, R (1988). The Hinckley Index for kaolinites. *Clay Minerals*, 23: 249-260.
- PRUETT Robert J y Pickering, Sam M. (2006). Kaolin. <u>En</u>: Industrial Minerals & Rocks by Jessica Elzea Kogel "*et al.*" 7th edition United States of America. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Pp. 383-399.
- SANZ, A (2015). Estudio del tamaño de cristalito en porcelanas industriales.
 Programa de doctorado en química inorgánica. Universidad de Valencia. Valencia, España.
- WHITNEY, D. y Evans, B (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95: 185-187.



5. CAPÍTULO V. DISCUSIÓN

ÍNDICE DE CONTENIDO

5.1. DATOS MINERALÓGICOS	215
5.1.1. Caolines de Huayacocotla	215
5.1.2. Caolines Industriales	217
5.1.2.1. Caolines calcinados	217
5.1.2.2. Caolines no calcinados	217
5.1.3. Comparación de resultados entre caolines industriales calcinados y	
naturales	220
5.2. Datos químicos	221
5.2.1. Elementos Mayores	221
5.2.2. Elementos Traza	222
5.2.3. Lantánidos o elementos del grupo de las Tierras Raras	226
5.3. Usos industriales	228
5.3.1. Papel	229
5.3.2. Pintura y tinta	231
5.3.3. Cerámica y refractarios	233
5.3.4. Plástico y caucho	235
5.3.5. Farmacéuticos y cosméticos	237
5.3.6. Textiles	238
5.3.7. Insecticidas	239
5.3.8. Jabón y detergente	240
5.3.9. Cemento	241
5.4. Referencias	242
5.4.1. Bibliografía	242
5.4.2. Internet	244

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	5.1.	DIAGRAMA	DE	REE	DE	LOS	CAOLINES	DE	HUAYACOCOTLA	
------	------	----------	----	-----	----	-----	----------	----	--------------	--

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	5.1.	POLITIPOS DE CAOLÍN Y CRISTALINIDAD DE LAS MUESTRAS DE	
HUAYAC	coco	TLA	215
TABLA	5.2.	CONTENIDO MINERALÓGICO DE COLINES INDUSTRIALES CALCINADOS	217
TABLA	5.3.	Mineralogía y cristalinidad de las muestras industriales no	
CAL	.CINA	DAS2	218
TABLA	5.4.	CONTENIDO MINERALÓGICO DE COLINES INDUSTRIALES CALCINADOS A	
DIFE	EREN	TES TEMPERATURAS	219
TABLA	5.5.	REACCIONES DEL CAOLÍN POR ACCIÓN DEL CALOR	220
TABLA	5.6.	TABLA DE CONTENIDO DE TIERRAS RARAS (LANTÁNIDOS)	226
TABLA	5.7.	ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN RECUBRIMIENTO Y COMO	
REL	LENC)2	229
TABLA	5.8.	ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN PINTURA	231
TABLA	5.9.	ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN CERÁMICA Y REFRACTARIOS.2	233
TABLA	5.10	. ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN PLÁSTICOS Y CAUCHOS2	235
TABLA	5.11	. ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN FARMACÉUTICOS Y	
COS	SMÉT	ICOS	237
TABLA	5.12	. ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO TEXTIL	238
TABLA	5.13	. ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN INSECTICIDAS	239
TABLA	5.14	. Especificaciones del caolín, para uso en jabones y detergentes2	240
TABLA	5.15	. ESPECIFICACIONES DEL CAOLÍN, PARA USO EN CEMENTO	241

5. CAPÍTULO V. DISCUSIÓN

A continuación se muestran de manera conjunta los datos mineralógicos y químicos de las muestras provenientes de Huayacocotla y las muestras del caolín industrial.

5.1. Datos mineralógicos

5.1.1. Caolines de Huayacocotla

El material encontrado en la zona de Huayacocotla tiene un contenido de caolín tipo 1A y 2M, siendo el último de mayor cristalinidad.

Muestra	Fases identificadas	Contenido %	Cri	Cristalinidad		
M1	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 57.5%	HI	Cristalinidad		
	Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 33.8%		intermedia		
			AGFI	Alta		
				cristalinidad		
M2	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 71.8%	HI	Cristalinidad		
	Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 27.7%		intermedia		
			AGFI	Cristalinidad		
				intermedia		
M3	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 99.3%	HI	Cristalinidad		
				intermedia		
			AGFI	Alta		
				cristalinidad		
M4	Caolinita 1A ($H_4AI_2O_9Si_2$)	Caolinita 1A: 59.6%	HI	Cristalinidad		
	Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 25.8%		intermedia		
			AGFI	Alta		
				cristalinidad		
M5	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 38.1%	HI	Cristalinidad		
	Caolinita 2M ($H_4Al_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 51%		intermedia		
			AGFI	Alta		
				cristalinidad		
M6	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 83.8%	HI	Cristalinidad		
	Caolinita 2M ($H_4AI_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 16.2%		intermedia		
			AGFI			
M7	Caolinita 2M ($H_4AI_2O_9Si_2$)	Caolinita 2M: 33.6%	HI	Alta		
	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 48.2%		cristalinidad		
			AGFI	Cristalinidad		
				intermedia		

Tabla 5.1. Politipos de caolín y cristalinidad de las muestras de Huayacocotla.
En la Tabla 5.1 se puede observar que la mayoría de las muestras de la zona de Huayacocotla presentan un mayor contenido de caolín tipo 1A, que va del rango de 38% al 99%, con excepción de la muestra M5 que tiene un mayor contenido de caolín tipo 2M, el rango de su contenido en las muestras va del 16% al 51%. Se puede observar que la mayoría de las muestras presentan una cristalinidad intermedia (medium defect kaolinite, según el índice de Hinckley) debido a que el contenido del colín tipo 1A es mayor, por otro lado la muestra M7 nos indica una alta cristalinidad (low defect kaolinite) debido a que el contenido de colín tipo 1A es mayor, por otro lado la muestra M7 nos indica una alta cristalinidad (low defect kaolinite) debido a que el contenido de ambos politipos es casi el mismo.

La mayoría de las muestras presentan un bajo contenido en alunita (0.3%-1.6%), a excepción de la muestra M7 que ya presenta un contenido de 16.8%. Las muestras M1, M4, M5 y M7 presentan un contenido en cuarzo. La M7 es la única que presenta un bajo contenido de cuarzo (1.4%), ya que las demás muestras presentan un contenido de 7.5-13%. La muestra M4 presenta un contenido bajo (0.4%) de rutilo.

El tamaño de las partículas de las muestras analizadas (M2 y M4) tienen un tamaño menor o igual a 6 µm. Ambas muestras presentan en mayor contenido láminas poco definidas, láminas semienrolladas, fibrosas y pocas láminas con formas pseudohexagonales; en ambas muestras se pueden observar aglomeraciones, lo cual, sumado a sus morfologías poco definidas y a las impurezas presentes, hacen que influyan en la cristalinidad de las muestras. La morfología de la caolinita bien cristalizada presenta un característico diseño pseudohexagonal (Besoain, 1985)

El estudio de granulometría nos indica que el tamaño de partícula predominante es el tamaño de arcillas, con un tamaño promedio <10 µm.

Mediante el análisis infrarrojo se observan patrones de reflectancia de los enlaces que forman al mineral. Las muestras analizadas contienen las bandas características del caolín

216

que van de ~1.390-~1.410 µm y las que se encuentran ~2.150-~2.220 µm. Según Hauff (2015), las primeras bandas nos indican las vibraciones del grupo -OH y las segundas bandas nos dice que pertenecen a la vibración de los enlaces Al-OH. Consultando otra bibliografía nos indica que ambas bandas corresponden a la vibración de los O-H. En un espectro infrarrojo cuanto más baja es la frecuencia del pico OH en el espectro, más fuerte es el enlace de hidrógeno correspondiente y más pequeña la distancia H-O.

5.1.2. Caolines Industriales

5.1.2.1. Caolines calcinados

Se analizaron 4 caolines industriales calcinados, la mineralogía encontrada con el análisis de DRX de estos caolines fue la siguiente (Tabla 5.2):

Muestra	Fases identificadas	Contenido %
Caolin2	Mullita (Al _{9.5} O _{9.75} Si _{1.56})	Mullita 98%
	Cristobalita (O ₂ Si ₁)	Cristobalita 2%
Caolin3	Mullita (Al _{4.44} O _{9.78} Si _{1.56})	Mullita 68%
	Cuarzo (O ₂ Si ₁)	Cuarzo 32%
Caolin4	Mullita (Al _{2.35} O _{4.82} Si _{0.64})	Mullita 69.2%
	Cristobalita (O ₂ Si ₁)	Cristobalita 30.8%
Caolin5	Mullita (Al _{4.52} O _{9.74} Si _{1.48})	Mullita 76.4%
	Cristobalita (O ₂ Si ₁)	Cristobalita 23.6%

Tabla 5.2. Contenido mineralógico de colines industriales calcinados

Todas las muestras presentan un contenido en mullita (de 68%-98%), algunas de ellas con presencia de cuarzo y cristobalita.

5.1.2.2. Caolines no calcinados

Se analizaron 2 caolines industriales naturales (sin calcinar), en los cuales se encontró la siguiente mineralogía a partir de DRX (Tabla 5.3):

Muestra	Fases identificadas	Contenido %	Crista	linidad
Colin1	Caolinita 1A $(H_4Al_2O_9Si_2)$ Alunita $(H_6Al_3K_1O_{14}S_2)$	Caolinita 99.8% Alunita 0.2%	HI	Cristalinidad intermedia
			AGFI	Cristalinidad intermedia
Caolin6	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)	Caolinita 1A: 100%	HI	Cristalinidad intermedia
			AGFI	Baja cristalinidad

Tabla 5.3. Mineralogía y cristalinidad de las muestras industriales no calcinadas

Las muestras Caolin1 y 6 contienen tipo 1A en su totalidad, con excepción de la muestra Caolin1 que también presenta un pequeño contenido de alunita (0.2%), mucho más bajo a los caolines provenientes de Huayacocotla.

Estas muestras se calcinaron para ver las transformaciones que presenta el caolín, éstos se calentaron a diferentes temperaturas: 550°C, 750°C, 900°C y 1000° y la mineralogía que se obtuvo fue la siguiente (Tabla 5.4):

Muestra	Fases identificadas
Caolin1 (550°C)	Caolinita 2M (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)
	Caolinita 1A $(H_4Al_2O_9Si_2)$
Caolin1 (750°C)	Mullita (Al _{4.44} O _{9.78} Si _{1.56})
	Fase amorfa:
	Óxido de silicio
Caolin1 (900°C)	Mullita (Al _{2.35} O _{4.82} Si _{0.64})
	Fase amorfa:
	Óxido de silicio
Caolin1 (1000°C)	Cristobalita (O ₂ Si ₁)
	Fase amorfa:
	Silicato de aluminio
Caolin6 (550°C)	Caolinita 2M ($H_4AI_2O_9Si_2$)
	Caolinita 1A (H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂)
Caolin6 (750°C)	Mullita (Al _{4.44} O _{9.78} Si _{1.56})
	Fase amorfa:
	Óxido de silicio

Caolin6 (900°C)	Mullita (Al _{4.52} O _{9.74} Si _{1.48})
	Fase amorfa:
	Óxido de silicio
	Silicato de aluminio
Caolin6 (1000°C)	Fase amorfa:
	Óxido de silicio
	Silicato de aluminio

Tabla 5.4. Contenido mineralógico de colines industriales calcinados a diferentes temperaturas

En las diferentes temperaturas de calcinación de la caolinita se puede observar los cambios que fue sufriendo. Debido a que no tuvo un calentamiento progresivo y constante, las fases mineralógicas no se llegaron a formar como debía de ser y se observan varias fases amorfas.

Varios autores indican que la deshidroxilación de la caolinita se da a partir de los 500°C y empieza a formarse la metacaolinita. Recientemente, se confirmó que la deshidroxilación de la caolinita se divide en dos procesos. El primero paso que alcanza su máximo valor a la temperatura de 550°C es relacionado a la pérdida de agua en la estructura acompañada de una desaparición progresiva de la cristalinidad, por lo que sus reflexiones desaparecen y forman la metacaolinita. El segundo proceso es la recombinación de aluminio y silicio a la estructura de la metacaolinita (Dubois *et al.*, 1995; García, 1999; Aksel y Kalemtas, 2004; Aza *et al.*, 2014; Ptácek *et al.*, 2014; Pekdemir et al., 2015; Claverie *et al.*, 2015).

La fase intermedia y de transición en este proceso inicia a los 950°C con la presencia de espinela Al-Si ($Al_2O_3*SiO_2$) o Al-espinela (Y-alumina, Y- Al_2O_3). La mullita poco cristalizada es reportada a esta temperatura, debido a que existe una trasformación de la metacaolinita a mullita a partir de los 950°C (Shoval et al, 2011).

La mullita empieza a apreciarse con mayor claridad a partir de los 1100°C, debido a que a partir de esta temperatura existe una etapa de recristalización, en donde las fases

transitorias se transforman en fases bien cristalizadas y estables a alta temperatura. La mullita bien cristalizada se observa a temperaturas a partir de los 1200°C. El contenido de silicio en la mullita es menor que en la caolinita, por lo que durante en la reacción térmica el exceso de silicio aparece como sílice amorfo y eventualmente cristaliza como cristobalita a partir de los 1260°C (Shoval et al, 2011).

A continuación en la Tabla 5.5 se observan las ecuaciones que explican la transformación del caolín a mullita (García, 1999).

Temperatura	Ecuación
500-600°C	$\begin{array}{ll} 2AI_2Si_2O_5(OH)_4 \ -> \ 2AI_2Si_2O_7 \ + \ 4H_2O\\ Caolín & metacaolín \end{array}$
925-950°C	$2AI_2Si_2O_7 \rightarrow Si_3AI_4O_{12} + SiO_2$ Metacaolín espinela
1050°C	3Si ₃ Al ₄ O ₁₂ -> 2Si ₂ Al ₆ O ₁₃ + 5SiO ₂ Espinela mullita cristobalita

Tabla 5.5. Reacciones del caolín por acción del calor.

5.1.3. Comparación de resultados entre caolines industriales calcinados y naturales

Con respecto al análisis ATD realizado a los caolines de Huayacocotla con los gráficos obtenidos se observan los cambios de peso que sufren las muestras al ser calentado con un aumento de temperatura de 15°C por minuto. Para ambas muestras se observan cuatro cambios, el primer cambio se presenta a los 100°C, indicándonos que las muestran pierden la humedad absorbida, el segundo cambio se presenta a una temperatura que va de los 400°C a 460°C e indica que las muestras empiezan a sufrir una deshidroxilación (pérdida de grupos OH en forma de agua) y empieza a transformarse la caolinita en metacaolinita. El tercer cambio se presenta a una temperatura de 710°C a 770°C, en donde sigue presentándose una deshidroxilación y ya se presenta en mayor contenido la metacaolinita y, a partir de esta empieza a formarse la espinela. El cuarto y último cambio se presenta a una temperatura que va de los 990°C a los 1000°C, este último cambio nos

indica que la espinela alcanza una cristalinidad mejor definida, junto con la transformación de la caolinita a mullita cristalina. Las ecuaciones de reacción que presenta el caolín a ciertos niveles de temperatura se muestran en la Tabla 5.5.

Al comparar los datos obtenidos a partir del ATD con los caolines industriales calcinados a diferentes temperaturas, se pudo observar que los rangos de temperatura para el proceso de deshidroxilación y la fase amorfa se cumplen, mientras que los de la formación de espinela y mullita cristalina no se cumplen. Esto pudo haber sido debido a que la muestra no se elevó a una temperatura con un ritmo constante y a que la mufla no alanzó la temperatura deseada para la temperatura de 1000°C.

5.2. Datos químicos

Son muy escasos los estudios químicos relacionados con la caolinita, por lo que se decidió hacer los análisis para obtener contenido en elementos mayores, elementos traza y lantánidos.

5.2.1. Elementos Mayores

Se puede observar que la suma del contenido de estos elementos mayores y la perdida de ignición (LOI) nos da en la mayoría de los casos el 100%. Para la muestra M1 nos da el 100%, para la muestra M4 nos da 98%, para la muestra M5 el 100%, para la muestra M6 97% y para la muestra M7 98%.

El porcentaje del contenido de SiO₂ en las muestras de caolín varía de 40% a 75%, siendo las muestras M5 y M6 las de mayor concentración. Las concentraciones para Al₂O₃ varían entre el 15% a 35%, siendo la muestra M7 la de mayor contenido. La concentración de Fe₂O₃ varía entre 0.18% a 1.18% siendo la muestra M4 la de mayor contenido. La concentración de MnO varía de 0.003% a 0.004% siendo la muestra M4 la de mayor contenido. La concentración de MgO varía de <0.01% a 0.02% siendo la muestra M7 la

que menor contenido presenta. La concentración de CaO varía de un 0.02% a 0.05% siendo la muestra M7 la de menor contenido. La concentración de Na₂O varía de 0.03% a 0.09%, siendo la muestra M5 la de menor concentración. La concentración de K₂O varía de 0.11% a 1.72% siendo la muestra M7 la de mayor contenido. La concentración de TiO₂ varía de 0.244% a 1.543% siendo la muestra M4 la de mayor contenido. La concentración de P₂O₅ varía de 0.05% a 0.17%, siendo la muestra M5 la de mayor contenido. La concentración de que perdió más contenido de humedad al momento de realizar el análisis.

5.2.2. Elementos Traza

El contenido de estos elementos en las muestras de caolín se mide en ppm y es importante para este estudio, ya que son elementos dañinos para la salud si sobrepasan el nivel de consumo recomendado. Algunos pueden causar irritación en piel y ojos, esto nos ayuda a saber si los caolines de Huayacocotla pueden ser utilizados o no en la industria farmacéutica o cosmética.

A continuación se presenta un pequeño resumen sobre los elementos potencialmente tóxicos (1ppm=1mg/L):

Cromo. El contenido que presentan las muestras de Huayacocotla de este elemento va de <20-30 ppm, siendo las muestras M4 y M5 las que más lo contienen. Cuando este elemento es un compuesto en los productos para la piel, puede causar reacciones alérgicas o incluso generar úlceras cutáneas. El Cr^{VI} ocasiona irritación cutánea primaria como sensibilización, la mayor parte de las veces esta irritación desparece rápidamente, el Cr^{VI} es absorbido a través de las glándulas sudoríparas. Otra afección que puede causar el Cr^{VI} son las úlceras cutáneas que se deben a la acción corrosiva de este elemento, el cual penetra en la

piel a través de cortes y abrasiones. Si es respirado puede causar irritación, sangrado o incluso cáncer si es inhalado por mucho tiempo (Nordberg, 1998).

- <u>Arsénico</u>. El contenido de este elemento en las muestras estudiadas va de 5-8 ppm, siendo la muestra M1 la de mayor contenido. La exposición a los compuestos de arsénico pueden producirse por inhalación, ingestión o contacto con la piel. Se pueden observar efectos agudos en la vía de entrada si la exposición es excesiva. La dermatitis puede surgir como síntoma agudo, pero con mayor frecuencia es resultado de la toxicidad por exposición prolongada. Según la concentración y la duración de la exposición puede generar lesiones dérmicas crónicas. Una ingesta de una cantidad de 0.8 y/o 1.82 ppm puede generar daños cardiovasculares. (Nordberg, 1998). Las muestras sobrepasan los límites de ingesta permitida, por lo que no son aptas para un uso farmacéutico.
- <u>Rubidio</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 2-15 ppm, siendo la muestra M7 la de mayor contenido. Este elemento reacciona rápidamente con la humedad de la piel provocando quemaduras e irritación en los ojos (www.lenntech.es).
- Estroncio. El contenido de estroncio en las muestras de Huayacocotla va de 37-253 ppm, siendo la muestra M5 la de mayor contenido. La exposición a este elemento puede ser por inhalación o ingesta. Una cantidad relativamente alta de ingesta de estroncio (≥500 mg/kg/día) causa una reducción de la mineralización de los huesos y una alteración química en la composición de la matriz de los huesos, deformándolos y haciéndolos menos resistentes (ATSDR, 2004).
- <u>Plata.</u> El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 0.5-11 ppm, siendo la muestra M7 la de mayor contenido. Los compuestos de plata pueden ser absorbidos lentamente por los tejidos corporales, con la consecuente pigmentación azulada o negruzca de la piel llamada argiria. No es probable que se

produzca una argiria generalizada con concentraciones de plata respirable en el aire de 0.01 mg/m³ o dosis orales acumuladas inferiores a 3.8 g. La EPA recomienda que la concentración de la plata en el agua potable no exceda 0.10 mg/L para evitar el descoloramiento de la piel que puede ocurrir. La exposición a este elemento también puede causar daños en ojos (ATSDR, 1990; Nordberg, 1998).

- <u>Estaño</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 6-26 ppm, siendo las muestras M4 y M5 las de mayor contenido. Se puede absorber a través de la comida, la respiración y la piel. El polvo de estaño es moderadamente irritante para los ojos, las vías aéreas y la piel. El estaño ingerido en cantidades pequeñas (del orden de mg) no es tóxico. Parece ser que el hombre puede tolerar una ingestión diaria de 800 a 1000 mg (1g/día) de estaño sin sufrir efectos nocivos (Nordberg, 1998).
- <u>Antimonio</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 0.6- 3.2 ppm, siendo la muestra M4 la de mayor contenido. El riesgo principal del antimonio es la intoxicación por ingestión, inhalación o absorción cutánea. La vía de entrada más importante es la respiratoria, pues es frecuente la existencia de finas partículas de antimonio en suspensión aérea. La absorción cutánea es menos frecuente, pero puede ocurrir si el antimonio entra en contacto prolongado con la piel, la exposición prolongada a este elemento provoca irritación en los ojos, pies y pulmones. La dosis letal media se sitúa entre 10 y 11.2 mg/100 g (Nordberg, 1998).
- <u>Bario</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 75-931 ppm, siendo la muestra M5 la de mayor contenido. Este elemento puede ser entrar en el cuerpo por su ingesta o su inhalación. Los componentes solubles de bario (cloruro, nitrato, hidróxido) son sumamente tóxicos; la inhalación de los compuestos insolubles (sulfato) puede producir neumoconiosis. Muchos de los

compuestos, como el sulfuro, el óxido y el carbonato pueden producir irritación local en ojos, nariz, garganta y piel. Los compuestos solubles son sumamente tóxicos por vía oral y la dosis letal de cloruro se ha establecido entre 0.8 y 0.9 g. La EPA ha determinado que el agua potable no debe de contener más de 2.0 mg/L (Nordberg, 1998).

- <u>Hafnio</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 10.4-43.2 ppm, siendo la muestra M4 la de mayor contenido. La sobre-exposición a este elemento puede provocar leve irritación de los ojos, piel y membranas mucosas (Lenntech, 2016).
- <u>Tántalo</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 2.05-9.19 ppm, siendo las muestras M4 y M5 las de mayor contenido. La toxicidad sistémica del óxido de tántalo y del tántalo metálico es baja, probablemente por su escasa solubilidad. Sin embargo constituye un riesgo para la piel, los ojos y el aparato respiratorio (Nordberg, 1998).
- <u>Tungsteno (Wolframio)</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 1.5-5.8 ppm, siendo la muestra M4 la de mayor contenido. Este elemento puede entrar en el cuerpo por su ingesta, su inhalación o por medio cutáneo. Provoca irritación en ojos y piel. El polvo de este metal presenta un peligro de incendio y explosión (ATSDR, 2005; www.lenntech.es).
- <u>Plomo</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 29-117 ppm, siendo la muestra M5 la de mayor contenido. Este metal es muy dañino para los humanos si llega a ingerirse, puede provocar anemia, incremento en la presión sanguínea, daños a los riñones, entre otros males. La EPA limita la cantidad de plomo en el agua potable a 15 µg/L (ATSDR, 2007; www.lenntech.es).
- <u>Uranio</u>. El contenido de este elemento en las muestras de Huayacocotla va de 3.27-6.75 ppm, siendo la muestra M5 la de mayor contenido. Solo es dañino si uno

se expone a grandes cantidades y periodos largos. La EPA ha establecido un nivel de contaminación máximo de 0.03 mg/L en el agua potable. Es un elemento radiactivo debido a esto en periodos largos de exposición puede causar cáncer (ATSDR, 2015; www.lenntech.es).

5.2.3. Lantánidos o elementos del grupo de las Tierras Raras

Debido a que las tierras raras (REE) tienden a concentrarse en las arcillas, esto nos favorece para ver el origen que tienen los caolines de Huayacocotla, saber si son caolines primarios (de origen volcánico) o caolines secundarios (de origen sedimentario) (Tabla 5.6). Hay poca información (especialmente en México) sobre los contenidos en elementos traza.

Elemento (ppm)	M1	M4	M5	M6	M7
La	64.9	121	200	918	83.3
Ce	108	212	346	163	129
Pr	11.1	23.5	31.3	16.6	13.7
Nd	36.7	78.9	84.3	47.2	43.1
Sm	6.14	13.1	10.9	6.38	7.21
Eu	0.533	1.4443	1.51	0.342	0.763
Gd	4.69	8.98	9.24	4.01	5.35
Tb	0.66	1.18	1.5	0.69	0.74
Dy	3.84	6.63	8.92	4.67	4.15
Но	0.86	1.44	1.78	1.11	0.82
Er	2.86	4.44	5.44	4.02	2.41
Tm	0.503	0.748	0.98	0.756	0.424
Yb	3.66	5.37	6.79	5.26	2.95
Lu	0.602	0.856	1.06	0.876	0.464

Tabla 5.6. Tabla de contenido de tierras raras (Lantánidos)

Al realizar los diagramas normalizados de REE's respecto al condrito Nakamura (1974) se pudo observar que todas las muestras de caolín provenientes de Huayacocotla están enriquecidas en LREE, ligeramente empobrecidas en HREE y presentan una anomalía de Eu (Fig. 5.1).

Los resultados obtenidos de REE de las muestras de caolín de Huayacocotla se compararon con un diagrama de una roca volcánica (proveniente de Taxco), y se puede observar que presentan la misma anomalía de Eu, indicándonos que el origen de las rocas que dieron origen a los caolines son rocas volcánicas.



Otro factor que nos indica que el origen de los caolines es volcánico es debido a la S presencia de en las muestras, el cual proviene del mineral alunita [KAl₃(SO₄)₂(OH)₆]. Este mineral se genera comúnmente por la alteración de materiales volcánicos de origen 0 hidrotermal.

El caolín de Huayacocotla corresponde al término litomarga, ya que por la composición mineralógica obtenida a partir de DRX y la

Fig. 5.1. Diagrama de REE de los caolines de Huayacocotla, normalizados respecto al condrito Nakamura (1974)

morfología obtenida por MEB se observa que la composición del material es en su mayoría de caolinita y presenta relictos de halloysita. También se parece mucho a las arcillas refractarias (fireclays), ya que el contenido de caolín que presentan las muestras de Huayacocotla presentan contenido de óxido de hierro y es mayoritariamente caolinita poco ordenada.

5.3. Usos industriales

La literatura nos indica que la propiedad principal que debe de tener el caolín para poder darle un uso industrial es, que presente un tamaño de partícula menor a 2µm. Al tener esta particularidad la caolinita presenta una buena dispersión y suspensión para su uso en casi cualquier industria. Otra particularidad es que deben de presentar el menor contenido de impurezas, las más importantes son el contenido de cuarzo o cristobalita, óxidos de titanio y hierro, y la presencia de micas y feldespatos. Los primeros minerales causan que el material contenga cierta abrasión lo cual es perjudicial, por ejemplo en la industria del papel; los contenidos de óxido perjudican el brillo y la coloración del mineral, lo que perjudica a la industria de pintura; y los feldespatos y micas afectan la reología, el brillo y la abrasión.

5.3.1. Papel

		Caolín indus	strial			Cao	lín Huayaco	cotla			Requeri	mientos
Propieda	des	Recubrimiento	Relleno	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No
Composisió		valágiga (9/)										cumple
Composicio	n minei	raiogica (%)	~~~~					00 d				
Caolinita		90-99	90-95	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M3 у M6	M4, M5 y M7
Micas		7-10	5-10									
Cuarzo		0	0	7.5	0	0	13	10.3	0	1.4	M2, M3 y M6	M1, M4, M5 y M7
Contenido d	le elem	entos Mayores (%)									
Fe ₂ O ₃		0.5-1.8		0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1, M4- M7	
TiO ₂		0.4-1.6		0.31	SD	SD	1.543	1.255	0.244	0.601	M1, M4- M7	
Otros		trazas	3-trazas									
Propiedades	s físicas	;										
• Tam	naño de	e partícula (%)										
Menores a 10 µm	GL	100	85-97	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1, M3-M7
	Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	
Menores a	GL	80-92	60-80	21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6		M1-M7
2 µm	Lab			<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7	
Brillo (%)		85-93	82-85									
Blancura (%)	Mayor a 90	Superior a 82									
Viscosidad (cpe)	300-700	400									
Material sol en agua (%)	uble		0.5									

Tabla 5.7. Especificaciones del caolín, para uso en recubrimiento y como relleno (Elaborada con la información de Prasad et al., 1991; Murray, 2007 y Secretaría de Econmía, 2014)

No debe presentar minerales abrasivos.

En la industria del papel se manejan varios tipos de productos, dependiendo de esto se admiten ciertos porcentajes en los tamaños de partícula, entre mejor calidad pretenda tener el papel, mejores calidades de tañamos y forma de las partículas se utilizarán. La Secretaría de Economía de México indica que la industria de papel divide al caolín en fino (90% <2 μ m) y grueso (50% <2 μ m). En el caso del caolín de Huayacocotla se clasifica como fino, tomando en cuenta los valores tomadas en la prueba de suspensión de partículas en el laboratorio.

Al comparar los resultados de la Tabla 5.7, se puede observar que la muestra M2 presenta un contenido adecuado de caolinita y cuarzo, y el tamaño de partícula necesario para su uso, por lo que la muestra tiene un gran potencial para su uso en la industria de papel, suponiendo que cumpla con los parámetros faltantes.

Las muestras M2, M3 y M6 presentan los requerimientos composicionales y tamaño de grano necesario para su uso en la industria de relleno de papel, suponiendo siempre y cuando que las dos primeras (M2 y M3) cumplan con los rangos en contenido de Fe y Ti.

Las muestras M1, M4, M5 y M7 se descartan por su alto contenido en cuarzo.

5.3.2. Pintura y tinta

		Caolín industrial			Caol	ín Huayacoo	cotla			Requerimeintos	
Propie	edades	Pintura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	М7	Cumple	No cumple
Composic	ión mineral	ógica (%)									
Caolinita		50-90	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7	
Cuarzo		Bajo contenido	7.5	0	0	13	10.3	0	1.4	M2, M3, M6 y M7	M1, M4 y M5
Contenido	de elemen	itos mayores	(%)								
Fe ₂ O ₃		Bajo contenido	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7	
MgO		Bajo contenido	0.02	SD	SD	0.02	0.02	0.02	<0.01	M1-M7	
Propiedad	les físicas										
Tamaño d	e partícula	(%)									
Menores a 2 µm	GL	20-90	21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6	M1, M2, M4 y M7	M3, M5 y M6
-	Lab		<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7	
Brillo (%)		>83									
Blancura (%)	>83									
Viscosidad	l (cpe)	300-700									
Pérdida de ignición (%)		6-14	10.56	SD	SD	9.89	7.47	7.36	19.99	M1-M6	M7
Materia vo	olátil	1									
рН		4-9									
Material s agua (%)	oluble en	1									

Tabla 5.8. Especificaciones del caolín, para uso en pintura. (Elaborada con la información de ISO 3262-8, 1999; Murray, 2007; Chatterjee, 2009 y Secretaría de Economía, 2014)

Según el requerimiento que deba de tener la pintura es el porcentaje de contenido de caolín y su distribución de tamaño de partícula.

Al comparar los datos de la Tabla 5.8, la muestra M6 es la que cumple con todos los requerimientos necesarios para poder utilizarla en esta industria, las muestras M2 y M3 también podrían ser utilizadas, suponiendo que su contenido en elementos mayores (Fe₂O₃ y MgO) no sobrepase el rango especificado. La muestra M7 se descarta debido a que su pérdida de ignición es más elevada y las muestras M1, M4 y M5 se descartan por su alto contenido en cuarzo.

5.3.3. Cerámica y refractarios

		Caolín	Industrial			Cao	lín Huayaco	ocotla			Requeri	mientos
Propie	dades	Cerámica	Refractarios	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No
												cumple
Composició	ón mineraló	gica (%)										
Caolinita		75-85	75-85	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7	
Contenido	de element	os mayores (%)									
Al ₂ O ₃		32-37	29-70.1	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M7	
Fe ₂ O ₃		0.5-1.8	0.7-3	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7	
TiO ₂		0.7-1.0		0.31	SD	SD	1.543	1.255	0.244	0.601	M1, M6 y M7	M4 y M5
MgO				0.02	SD	SD	0.02	0.02	0.02	< 0.01	M1-M7	
Contenido	de elemente	os traza (ppn	n)									
Cu				<10	SD	SD	<10	<10	<10	<10	M1-M7	
Cr				<20	SD	SD	30	30	<20	<20	M1-M7	
Propiedade	es físicas		·									
Tamaño de	partícula (%)										
Menores a 2 µm	GL	40-70	40-70	21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6	M4	M1-M3 y M5- M7
	Lab			<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7	
Menores a 10 µm	GL	80-96	80-96	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7
	Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	
Menores a 53 µm	GL	100	100	100	100	100	100	93.14	94.07	100	M1-M4 y M7	M5 y M6
	Lab											
Brillo (%)		83-91										
Blancura Lo más blanco posible después de su calentamiento												
Pérdida de (%)	ignición	10.5- 13.0%		10.56	SD	SD	9.89	7.47	7.36	19.99	M1-M6	M7

Tabla 5.9. Especificaciones del caolín, para uso en cerámica y refractarios. (Elaborada con la información de Murray, 2007; Chatterjee, 2009 y Secretaría de Econmía, 2014) Como se especificó en el capítulo 2, para la industria de la cerámica es importante tener en cuenta la contaminación por compuestos de hierro, cobre, cromo y magnesio, debido a que estas impurezas deterioran la calidad final del producto.

Al comparar los datos de los caolines industriales con los de Huayacocotla presentes en la Tabla 5.9 se puede observar que las muestras M1-M3 y M6 cumplen los requerimientos necesarios para ser utilizada en las industrias cerámica y refractaria, suponiendo que las muestras M2 y M3 presentan los contenidos requeridos de Al, Fe y Ti. Las muestras M4, M5 y M7 no podían ser utilizadas ya que las dos primeras presentan alto contenido en Ti y la muestra M7 tiene una pérdida de ignición alta.

5.3.4. Plástico y caucho

		Caolín I	ndustrial		Caolín Huayacocotla							Requerimientos	
Propieda	ades	Plástico	Caucho	М1	M2	М3	M4	M5	M6	Μ7	Cumple	No cumple	
Composic	ión mi	neralógica (%)											
Caolinita Alto contenido con bajas cono impurezas		en caolinita centraciones de	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7			
Contenido	o de ele	ementos mayor	es (%)										
Fe ₂ O ₃		bajas concentr	aciones	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7		
TiO ₂		bajas concentr	aciones	0.31	SD	SD	1.543	1.255	0.244	0.601	M1, M6 y M7	M4 y M5	
Propiedad	les físio	es físicas											
Tamaño de	GL	Partículas finas	Menor a 10 µm	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7	
partícula	Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7		
Brillo (%)		90-92											
Color		Color claro	El color no es muy importante										
рН			4.5-5.5										
Absorción aceite (%)	de	55-110											
Otras propiedades													
Alta dispersión		Alta dispersión											
Inerte quí	micam	ente	Inerte químicamente										
Baja abso	rción d	e agua											

Tabla 5.10. Especificaciones del caolín, para uso en plásticos y cauchos. (Elaborada con la información de Prasad et al., 1991; Murray, 2007; Chatterjee, 2009 y Secretaría de Economía, 2014)

Al comparar los datos de los caolines industriales con los de Huayacocotla presentes en la Tabla 5.10 se puede observar que las muestras M1, M6 y M7 cumplen los requerimientos necesarios para ser utilizada en las industrias para la elaboración de plástico y caucho, suponiendo que las muestras M2 y M3 presentan los contenidos requeridos de Fe y Ti. Las muestras M4 y M5 no podían ser utilizadas ya que presentan alto contenido en Ti y Fe.

5.3.5. Farmacéuticos y cosméticos

		Caolín Industrial		Caolín Huayacocotla							mientos
Propieda	ades	Farmacéuticos y cosméticos	M1	M2	M3	M4	M5	M6	М7	Cumple	No cumple
Composici	ión min	eralógica (%)									
Caolinita		Alto contenido de caolinita	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7	
Cuarzo		0	7.5	0	0	13	10.3	0	1.4	M2, M3 y M6	M1, M4, M5 y M7
Contenido	de elen	nentos traza (%)									
Pb		5	0.0027	SD	SD	0.006	0.0117	0.0043	0.0045	M1-M7	
As ₂ O ₃		2	0.008	SD	SD	0.005	0.005	0.005	0.005	M1-M7	
Propiedad	les física	as									
Tamaño de	GL	Partículas finas menor a 45 µm	99.966	100	99.54	100	85.8	86.9	99.45	M1-M4 y M7	M5 y M6
partícula	Lab		100	100	100	100	100	100	100	M1-M7	
Color		Color claro									

Tabla 5.11. Especificaciones del caolín, para uso en farmacéuticos y cosméticos. (Elaborada con la información de Chatterjee, 2009)

Al comparar los datos de los requerimientos que debe cumplir el caolín de Huayacocotla respecto al caolín industrial (Tabla 5.11), observamos que las muestras M2, M3 y M6 son las muestras que cumplen con los requerimientos básicos para su uso en las industrias para la elaboración de farmacéuticos y cosméticos, debido a que no presentan contenido de cuarzo. Las muestras M1, M4, M5 y M7 no son aptas debido a su contenido de cuarzo, y en el caso de la muestra M7 por la presencia de trazas de Ag, ya que es dañino para la salud. Pero tomando sólo en cuenta el contenido de elementos traza de todas las muestras, ninguna es útil para estas industrias.

5.3.6. Textiles

El caolín es utilizado en esta industria como un relleno para dar peso y fuerza a las prendas.

		Caolín Industrial			Ca	Requerimientos					
Propieda	ades	Textil	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No cumple
Composición mineralógica											
Caolinita		Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7	
Contenido	de eler	nentos may	ores (%)								
MnO		0.013	0.003	SD	SD	0.004	0.003	0.003	0.003	M1-M7	
Fe ₂ O ₃		0.75	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1, M5- M7	M4
Contenido	de eler	nentos traza	(ppm)								
As ₂ O ₃		10	8	SD	SD	<5	<5	<5	<5	M1-M7	
CuO		70	<10	SD	SD	<10	<10	<10	<10	M1-M7	
Propiedad	es física	as	·	^	^	^	·	<u>^</u>	^	·	·
Tamaño de	GL	Menor a 10 µm	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3- M7
partícula	Lab		<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	
Color Blanco											
Alta disper	rsión										
Alta reflec	tividad										

Tabla 5.12. Especificaciones del caolín, para uso textil. (Elaborada con la información de Chatterjee)

Al comparar las muestras de Huayacocotla con los requerimientos de los caolines industriales podemos observar que la muestra M4 es la única que no cumple con los requerimientos, ya que sobrepasa su contenido en Fe. Las demás muestras no sobrepasan los rangos permitiendo utilizarlas, suponiendo que las muestras M2 y M3 no sobrepasen estos rangos también podrían ser útiles.

5.3.7. Insecticidas

En esta industria el caolín es utilizado como un agente distributivo debido al tamaño de las partículas finas. El mineral debe tener propiedades no abrasivas, una dispersión y una química inerte (Chatterjee, 2009).

Caolín Industrial				Caolín Huayacocotla							Requerimientos	
Propieda	des	Insecticidas	M1	M2	M3	M4	M5	M6	Μ7	Cumple	No cumple	
Composición mineralógica												
Caolinita		Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7		
Contenido de elementos mayores (%)												
Fe ₂ O ₃		0.75	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1, M5- M7	M4	
MnO		0.13	0.003	SD	SD	0.004	0.003	0.003	0.003	M1-M7		
Contenido de elementos traza (ppm)												
As		10	8	SD	SD	<5	<5	<5	<5	M1-M7		
Cu		70	<10	SD	SD	<10	<10	<10	<10	M1-M7		
Propiedades físicas												
Tamaño de	GL	Menor a 10 µm	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7	
partícula	Lab		<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7		

Tabla 5.13. Especificaciones del caolín, para uso en insecticidas (Elaborada con la información de Chatterjee, 2009)

Al hacer la comparación de los caolines de Huayacocotla con los caolines industriales (Tanla 5.13) podemos observar que la única muestra que no cumple con los requerimientos es la muestra M4 debido a su alto contenido en Fe. El resto de las muestras pueden ser utilizadas en esta industria, suponiendo que las muestras M2 y M3 no sobrepasen estos valores también podrían ser utilizadas.

5.3.8. Jabón y detergente

Para esta industria la caolinita se utiliza como un agente deshidratante. La caolinita debe de estar en la forma de polvo libre con AI_2O_3 30-35% y Fe_2O_3 1 a 1.5% (Tabla 5.14). La capacidad de absorción de agua debe de ser de 40 a 60 ml por 100 gm o aproximadamente de un 40-60% (Chatterjee, 2009).

Caolín Industrial				Caolín Huayacocotla						Requerimientos	
Propiedades	Jabones y detergentes	M1	M2	М3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No cumple	
Contenido mineralógico (%)											
Caolinita	Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7		
Contenido de elementos mayores (%)											
Al ₂ O ₃	30-35	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M7		
Fe ₂ O ₃	1-1.5	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7		

Tabla 5.14. Especificaciones del caolín, para uso en jabones y detergentes (Elaborada con la información de Chatterjee, 2009)

Para esta industria los requerimientos del caolín son mínimos, según encontrado en la literatura la propiedad más importante es que el caolín debe de tener una buena capacidad de absorción, debe de contener un alto contenido de caolinita y puede presentar contenidos de impurezas, no hay un rango de tamaño necesario, por lo que las muestras de Huayacocotla cumplen con todos los requerimientos necesarios para poder ser utilizadas en esta industria.

5.3.9. Cemento

Debe de estar libre de impurezas como Fe₂O₃, MnO, CuO, ya que estos producen cierta coloración. El caolín debe de ser de grano fino. Algunas veces se especifica que la caolinita puede presentar un contenido de 15 a 32% de Al₂O₃ y 1.5% de Fe₂O₃ (Chatterjee, 2009).

Caolín Industrial				Caolír	Requerimientos						
Propiedades	Cemento	М1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No cumple	
Contenido mineralógico (%)											
Caolinita	Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M7		
Contenido de elementos mayores (%)											
Al ₂ O ₃	15-32	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M6	M7	
Fe ₂ O ₃	1.5	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7		

Tabla 5.15. Especificaciones del caolín, para uso en cemento (Elaborada con la información de Chatterjee, 2009)

Para esta industria los requerimientos del caolín depende más del contenido de impurezas, es preferible que no contengan impurezas, pero en ciertos casos pueden aceptarse ciertos rangos en su contenido. Los caolines de Huayacocotla cumplen los requerimientos (Tabla 5.15), con excepción de la muestra M7, ya que sobrepasa los límites de contenido de aluminio máximos para poder utilizarlo en esta industria. Las demás muestras presentan las características necesarias, suponiendo que las muestras M2 y M3,

5.4. Referencias

5.4.1. Bibliografía

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1990.
 Reseña Toxicológica de la Plata (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) 2004.
 Perfil toxicológico del Estroncio (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 2005.
 Reseña Toxicológica del Tungsteno (versión para comentario público) (en inglés).
 Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2007.
 Reseña Toxicológica del Plomo (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA:
 Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2013.
 Reseña Toxicológica del Uranio (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- AKSEL, C y Kalemtas, A (2004). Investigation of parameters affecting formation of mullite from kaolin. *Key Engineering Materials*, 264-268: 117-120.
- AZA, A., Turillas, X., Rodriguez, Duran, T. y Pena, P (2014). Time-resolved powder neutrón diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite. *Science Direct*, 34: 1409-1421.
- BESOAIN, E (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. *Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura*, 322-354.

- CHATTERJEE, K (2009). *Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater*. Nueva York: Nova Science Publishers, Inc. Pp.69-88
- CLAVERIE, M., Martin, F., Tardy, J., Cyr, M., Parseval, P., Grauby, O. y Roux, C (2015). Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Fromation of spherical particles. *Applied Clay Science*, 114: 247-255.
- DUBOIS, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X. y Gardon, R (1995). Hightemperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere. *Applied Clay Science*, 10: 187-198.
- GARCÍA, F (1999). Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X. Universidad de Barcelona, Barcelona, España.
- GARCÍA, Guinea y Martínez, Frías (1992). Recursos minerales de España. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- HAUFF, Phoebe (2015). An overview of VIS-NIR-SWIR field spectroscopy as applied to precious metals exploration. Spectral International Inc.
- ISO 3262-8 Extenders for paints Specifications and methods of test (1999)
- MURRAY, H. H (2007). *Applied clay mineralogy*. The Netherlands: Elsevier. 180 p.
- NORDBERG, G (1998). Metales: propiedades químicas y toxicidad. En J. Stellman, Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. (pp: 63.2-63.75). España: Chantal Dufresne, BA.
- PEKDEMIR, A, Sarikaya, Y. y Önal, M (2015). Thermal transformation kinetics of a kaolinitic clay. *J Therm Anal Calorim,* 123: 767-772.
- PRASAD M.S., Reid K.J. y Murray H.H. (1991). Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6: 87-119

- PTACEK, P, Frajkorová, F., Soukal, F. y Opravil, T (2014). Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Applied Clay Science*, 264: 439-445.
- SHOVAL, S., Boudeulle, M. y Panczer, G (2011). Identification of the thermal phase in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curvefitting. *Optical Materials*, 34: 404-409.

5.4.2. Internet

 Tabla periódica [en línea] < <u>http://www.lenntech.es/periodica/tabla-</u> periodica.htm> [24 de marzo de 2017]



CAPÍTULO VI

6. CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

- Mediante las técnicas utilizadas se pueden caracterizar mineralógica y geoquímicamente los caolines industriales y los de Huayacocotla, determinando su grado de pureza, morfología, cristalinidad y comportamiento térmico.
- ☆ Con base a los resultados obtenidos a partir de DRX y ATD se puede corroborar que los depósitos de caolín de Huayacocotla son de bajo orden (caolín tipo 1A).
- Con base en los resultados de DRX y MEB se corrobora que los caolines de Huayacocotla presentan un índice de cristalinidad intermedio debido a que influyen las impurezas contenidas y la variable morfología presente en las láminas que componen al mineral.
- Con base en los resultados de DRX para los caolines industriales, se observa que la mineralogía principal de los caolines calcinados es la mullita, la cual es la transformación de la caolinita a una temperatura mayor a 900°C.
- ★ Al comparar los datos obtenido a partir del análisis térmico de las muestras de Huayacocotla con los caolines industriales calcinados con mufla a diferentes temperaturas, se pudo observar que para éste último los rangos de temperatura para que se lleve a cabo la deshidroxilación y la fase amorfa se cumplen, mientras que los rangos de la formación de espinela y mullita cristalina no se cumplen. Esto se debe a que la muestra no se elevó a una temperatura con ritmo constante y a que la mufla no alcanzó la temperatura deseada para la temperatura de 1000°C.
- ★ Con el análisis de ICP se observa que las muestras de caolín de Huayacocotla presentan valores más altos de SiO₂ y valores más bajos de Al₂O₃ que las comerciales.

- Gracias a la presencia de alunita y sobre todo a los datos químicos se corrobora la génesis del yacimiento de caolín de Huayacocotla, el cual nos indica que es de origen volcánico, categorizando al yacimiento de Huayacocotla como primario.
- Por el estudio en contenido de elementos traza se pudo descartar el uso del caolín estudiado para la elaboración de fármacos, debido a su contenido en elementos dañinos para la salud.
- Por la caracterización mineralógica realizada se pudo definir que el caolín de Huayacocotla presenta características de calidad buena a intermedia para su uso en las diferentes industrias.
- El análisis realizado por medio de granulometría láser no es muy confiable para el estudio de arcillas, debido a que mide los aglomerados como partículas de mayor tamaño. Por lo que el quipo debe calibrarse con una muestra estándar y repetir las mediciones para evitar más agregados.
- Debido a que el depósito de caolín de Huayacocotla presentan cambios graduales de composición mineralógica en cortas distancias, es muy poco el material que puede ser utilizado en la industria de papel. El estudio realizado nos indica que la muestra M2 es la más apta para su uso en esta industria, debido a que presenta un alto contenido en caolín y el rango de material abrasivo está por debajo de lo permitido y presenta un tamaño de partícula adecuado, siempre y cuando esta muestra cumpla con las especificaciones requeridas de los datos faltantes.
- ★ La muestra M6 es la muestra que cumple con la composición mineralógica y tamaño de partícula adecuado para ser utilizado en la industria de pintura. Las muestras M2 y M3 pueden ser candidatas para este uso siempre y cuando cumplan con las especificaciones requeridas de los datos faltantes.
- ★ Las muestras M1 y M6 son las que mejor cumplen con las especificaciones requeridas para su uso en la industria cerámica y de refractarios, debido a que

cumplen con la composición mineralógica y el tamaño de grano adecuado. Las muestras M2 y M3 son candidatas para su uso, siempre y cuando cumplan con las especificaciones requeridas de los datos faltantes.

- 🖈 Las muestras M1 y M6 presentan una composición mineralógica y tamaño de grano adecuado para su uso en la industria de plástico y caucho. Las muestras M2 y M3 son candidatas para su uso, siempre y cuando cumplan con las especificaciones requeridas de los datos faltantes
- 🖈 Tomando en cuenta sólo los datos de la Tabla 5.11 propuesta en el capítulo 5, la muestra M6 es la única que cumple con la composición mineralógica y el tamaño de partícula adecuado para su uso en la industria farmacéutica y cosmética. Comprobando que las muestras restantes no pueden ser usadas debido a la presencia de impurezas, como es el contenido de cuarzo. Tomando en cuenta únicamente los contenidos de elementos traza, ninguna muestra es útil para su uso farmacéutico.

🖈 La mayoría de las muestras son útiles para su uso en la industria textil e insecticida, con excepción de la muestra M4 debido a su contenido en Fe₂O₃.

- 🖈 Los caolines de Huayacocotla son aptos para su uso en la elaboración de detergentes, jabones y cemento.
- ★ La muestra que presenta mejor propiedades para su uso en cualquier industria es la muestra M6 debido a su contenido mineralógico y las muestras menos útiles son las muestras M4 y M5 debido a su alto contenido en impurezas (Fe₂O₃, TiO₂ y cuarzo).
- ★ Con base a las propiedades mineralógicas que presentan las muestras se puede concluir que los depósitos de caolín de Huayacocotla cambian gradualmente dentro de la zona de alteración, por este motivo las muestras presentan cambios en su contenido mineralógico.

6.2. Recomendaciones

- Realizar los análisis completos de todas las muestras para tener un mejor detalle de todas las propiedades mineralógicas de los caolines estudiados.
- Calentar las muestras de caolín a temperaturas más altas con una mufla automática para poder tener un mejor control de los cambios de temperatura.
- Realizar análisis de color, brillo, viscosidad y pH de las muestras estudiadas para completar mejor los estudios de propiedades que debe presentar el caolín para su uso.

Realizar un trabajo de campo detallado, con un control de muestreo e ir mapeando y ubicando los caolines de mejor calidad, para observar mejor las zonas en donde se encuentran los caolines de mejor calidad.



ANEXO
ANEXO

Tabla con datos químicos y mineralógicos importantes y propiedades físicas a considerar para posibles usos industriales de los caolines de Huayacocotla.

Muestra	Contenido mineralógico (%)			Eleme	ntos mayor	es (wt %)	Elemen	tos traza	azaTamaño de partículas % (<2	
	D	RX		ICP,	/OES	LOI	(p	om)	GL	Lab
M1	Caolinita 1A	57.5 91.3	91.3	SiO ₂	65.9	10.56	Pb	27	21	<u>></u> 75
	Caolinita 2M	33.8		AI_2O_3	22.5		As	8		
	Cuarzo	7.5		Fe ₂ O ₃	0.18		Ag	5		
				TiO ₂	0.31		Sn	6		
	Alunita	1.2		K ₂ O	0.46		Sb	1.4		
				MgO	0.02		Ва	322		
				MnO	0.003		Cu	<10		
M2	Caolinita 1A	71.8	99.5	SiO ₂	SD	SD	Pb	SD	37.9	>76
				Al ₂ O ₃	SD		As	SD		
	Caolinita 2M	27.7		Fe ₂ O ₃	SD		Ag	SD		
				TiO ₂	SD		Sn	SD		
	Alunita	0.5		K ₂ O	SD		Sb	SD		
				MgO	SD		Ва	SD		
				MnO	SD		Cu	SD		
M3	Caolinita 1A	99.3		SiO ₂	SD	SD	Pb	SD	16.3	<u>></u> 75
				AI_2O_3	SD		As	SD		
				Fe ₂ O ₃	SD		Ag	SD		
	Alunita	0.7		TiO ₂	SD		Sn	SD		
				K ₂ O	SD		Sb	SD		
				MgO	SD		Ва	SD		
				MnO	SD		Cu	SD		
M4	Caolinita 1A	60.5	85.5	SiO ₂	66.18	9.89	Pb	60	41	87
	Caolinita 2M	25		AI_2O_3	18.79		As	<5		

Ag Sn ----26 Sb 3.2

	Alunita		1.8		0.02		Ва	778			
				MnO	0.004		Cu	<10			
	Rutilo	0.4									
M5	Caolinita 1A	38.1	89.1	SiO ₂	74.78	7.47	Pb	117	7.6	<u>></u> 75	
	Caolinita 2M	51		AI_2O_3	15.8		As	<5			
				Fe_2O_3	0.39		Ag				
	Alunita	0.3		TiO ₂	1.255		Sn	25			
				K ₂ O	0.11		Sb	1.6			
	Cuarzo	10.3		MgO	0.02		Ва	931			
				MnO	0.003		Cu	<10			
M6	Caolinita 1A	83.8	100	SiO ₂	73.64	7.36	Pb	43	9.6	<u>></u> 75	
				AI_2O_3	16.03		As	<5			
				Fe ₂ O ₃	0.42		Ag	<0.5			
	Caolinita 2M	M 16.2	16.2		TiO ₂	0.244		Sn	7		
				K ₂ O	0.12		Sb	0.6			
				MgO	0.02		Ва	75			
				MnO	0.003		Cu	<10			
M7	Caolinita 1A	48.2	81.8	SiO ₂	40.41	19.99	Pb	45	29.6	<u>></u> 75	
	Caolinita 2M	33.6		AI_2O_3	34.66		As	<5			
				Fe ₂ O ₃	0.67		Ag	11			
	Alunita 1	16.8		TiO ₂	0.601		Sn	10			
				K ₂ O	1.72		Sb	0.8			
	Cuarzo	1.4		MgO	<0.01		Ва	406			
				MnO	0.003		Cu	<10			

 Fe_2O_3

TiO₂

K₂O

Cuarzo

12.4

1.18

1.543

0.29

			Раре	el			Muest	ras Hua	yacocotl	а	Requerimientos			
			Recubrimiento	Relleno	М1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	Cumple	No cumple	
Contenido mineralógic	Caolinita		90-99	90-95	91.3	99.5	99.3	85.5	89.1	100	81.8	M1-M3 y M6	M4, M5 y M7	
o (%)	Micas		7-10	5-10										
	Cuarzo		0	0	7.5	0	0	13	10.3	0	1.4	M2, M3 y M6	M1, M4, M5 y M7	
Elementos mayores (%)	Fe_2O_3		0.5-1.8		0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1, M4-M7		
	TiO ₂		0.4-1.6		0.31	SD	SD	1.543	1.255	0.244	0.601	M1, M4-M7		
Tamaño de partícula (%)	Menor a 10 µm	GL	100	85-97	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1, M3-M7	
		Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7		
	Menor	GL	80-92	60-80	21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6		M1-M7	
	a 2 µm	Lab			<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7		
			Pintura											
Contenido	Caolinita		50-90		91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7		
mineralógic o (%)	Cuarzo		Bajo contenido		7.5	0	0	13	10.3	0	1.4	M1, M2, M6 y M7	M1, M4 y M5	
Elementos	Fe_2O_3		Bajo contenido		0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7		
mayores (%)	MgO		Bajo contenido		0.02	SD	SD	0.02	0.02	0.02	<0.01	M1-M7		
Tamaño de partícula (%)	Menor a 2 µm	GL	20-90		21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6	M1, M2, M4 y M7	M3, M5 y M6	
		Lab			<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7		

Tabla de comparación entre el caolín industrial y el caolín de Huayacocotla

-

LOI	(%)		6-14	1	10.56	SD	SD	9.89	7.47	7.36	19.99	M1-M6	M7
	X - 7						-					-	
			Cerámica	Refractario									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita		75-85	75-85	91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Elementos	AI_2O_3		32-37	29-70.1	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M7	
mayores (%)	Fe ₂ O ₃		0.5-1.8	0.7-3	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7	
	TiO ₂		0.7-1.0		0.31	SD	SD	1.543	1.255	0.244	0.601	M1, M6 y M7	M4 y M5
Tamaño de partícula (%)	Menore s a 53	GL	100	100	100	100	100	100	93.14	94.07	100	M1-M4 y M7	M5 y M6
	μm	Lab											
	Menore GL s a 10	80-96	80-96	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7	
	μm	Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	
	Menore s a 2 µm	GL	40-70	40-70	21	37.9	16.3	41	7.6	9.6	29.6	M4	M1-M3 y M5- M7
		Lab			<u>></u> 75	>76	<u>></u> 75	87	<u>></u> 75	<u>></u> 75	<u>></u> 75	M1-M7	
LOI (%)			10.5-13.0		10.56	SD	SD	9.89	7.47	7.36	19.99	M1-M6	M7
			Plástico	Caucho									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita Alto cor con baja impurez		Alto contenido e con bajas concer impureza	n caolinita ntraciones de	91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Tamaño de partícula	Menore s a 10	GL	Mayor contenido partículas finas	o de	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7
	μm	Lab			<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	

		Farmacéuticos	y cosméticos									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita	Libre de sustanc como son Pb, As elementos pesad	91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7		
Elementos	Pb	5		0.0027	SD	SD	0.006	0.0117	0.0043	0.0045	M1-M7	
traza (%)	As	2		0.008	SD	SD	0.005	0.005	0.005	0.005	M1-M7	
Tamaño de pa	rtícula	Partículas menores a 45	GL	99.966	100	99.54	100	85.8	86.9	99.45	M1-M4 y M7	M5 y M6
		μm	Lab	100	100	100	100	100	100	100	M1-M7	
		Toyti	loc									
Contenido mineralógic o (%)	Colinita	Alto contenido		91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Elementos mayores (%)	Fe ₂ O ₃	0.75		0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1, M5-M7	M4
	MnO	0.13	0.003	SD	SD	0.004	0.003	0.003	0.003	M1-M7		
Elementos	Cu	70	<10	SD	SD	<10	<10	<10	<10	M1-M7		
traza (ppm)	As	10		8	SD	SD	<5	<5	<5	<5	M1-M7	
Tamaño de pa	rtícula	Menores a 10 µm	GL	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7
			Lab	<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	
		Insectio	idas									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita	Alto contenido		91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Elementos traza (ppm)	As	10		8	SD	SD	<5	<5	<5	<5	M1-M7	
Tamaño de partícula		Menores a 10 µm	GL	70.1	91.1	59.1	79.9	41.5	42.1	62.1	M2	M1 y M3-M7
			Lab	<u>></u> 90	100	<u>></u> 90	98	<u>></u> 90	<u>></u> 90	<u>></u> 90	M1-M7	

		Jabones y detergentes									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita	Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Elementos	AI_2O_3	30-35	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M7	
mayores (%)	Fe ₂ O ₃	1-1.5	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7	
		Cemento									
Contenido mineralógic o (%)	Caolinita	Alto contenido	91.3	99.5	99.3	85.4	89.1	100	81.8	M1-M7	
Elementos	AI_2O_3	15-32	22.5	SD	SD	18.79	15.8	16.03	34.66	M1-M6	M7
mayores (%)	Fe_2O_3	1.5	0.18	SD	SD	1.18	0.39	0.42	0.67	M1-M7	

Reacciones química de formación de la colinita a partir de a) albita, b) feldespato-K y c) muscovita:

a)
$$\begin{array}{c} 2NaAlSi_{3}O_{8} + 2H^{+} + 9H_{2}O \rightarrow \\ albita \end{array} \xrightarrow{Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 2Na^{+} + 4H_{4}SiO_{4}} \\ Colinita \end{array}$$

- b) $\begin{array}{c} 2KAlSi_3O_8 + 2H^+ + 9H_2O\\ feldespato K \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4\\ Colinita \end{array}$
- c) $\begin{array}{c} 2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 3H_2O \rightarrow & 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ \\ muscovita & & Colinita \end{array}$

Alunita (KFe₂(SO₄)₂(OH)₆

Color: Blanca, grisácea, amarillenta, rojiza

Sistema cristalino: Trigonal

Hábito: apariencia pseudo cúbica, usualmente masivo.

Fractura: irregular, concoidal

<u>Dureza</u>: $3\frac{1}{2} - 4$

<u>Densidad</u>: 2.6 – 2.9

<u>Raya</u>: Blanca

Lustre y opacidad: vítreo, perlado; trasparente, traslúcido

<u>Química</u>: Es un sulfato de aluminio y potasio en donde el Na es encontrado substituyendo al K. EL grupo de la alunita incluye a la jarosita $KFe_2(SO_4)_2(OH)_6$.

Es un mineral que se encuentra en las regiones volcánicas cerca de la superficie, que han sido alteradas por soluciones que contienen ácido sulfúrico.

Mullita

Color: blanco, amarillo, rosa, gris o rojo.

Sistema: ortorrómbico

<u>Hábito</u>: prismático a acicular, alargado

<u>Dureza</u>: 6-7

Densidad: 3.17

<u>Raya</u>: blanca

Lustre y opacidad: vítreo; transparente a traslúcido

La mullita es un compuesto en solución sólida con estequiometrías que varían en su contenido en sílice y aluminio. Cuando es relativamente rico en sílice se conoce como mullita $3:2 (3Al_2O_3*2SiO_2 \text{ y cuando es rica en aluminio se conoce como mullita 2:1} (2Al_2O_3*SiO_2).$

La fórmula química de la mullita está dada por Al2 (Al2+2xSi2-2x)O10-x, dónde x=0 corresponde a la silimanita, x=0.25 corresponde a 3:2 mullita y x=0.4 corresponde a mullita 2:1.

La mullita presenta patrones de difracción muy similares al mineral silimanita. La silimanita es un aluminosilicato comúnmente estale a altas presiones, su fórmula química es Al₄Si₂O₁₀.



GLOSARIO

GLOSARIO

- **Absorción:** Incorporación de la o las fases dentro del sólido, de forma más o menos uniforme en la estructura cristalina.
- Adsorción: Atraer y retener en su superficie moléculas o iones de otro cuerpo.
 Consiste en la acumulación de una especie del líquido (adsorbato) sobre la superficie de una fase sólida (adsorbente).
- Alóctono: Que se encuentra en un lugar distinto al de su origen.
- Alofano: Formado por un suelo poco evolucionado y por minerales amorfos con alto intercambio iónico, que tiene una gran capacidad de absorción de agua. Mineral morfo de arcilla compuesto por grupos de silicatos de aluminio hidratado.
- Argilización: aumento del contenido de arcillas.
- Atricionar: Proceso mediante el cual se libera el caolín, consistiendo en una agitación enérgica que da un trabajo mecánico mineral dejando a la caolinita prácticamente libre de roca encajonante.
- Autóctono: Es utilizado para referirse a cosas que han surgido en el mismo lugar de origen.
- Cono pirométrico: Pirámide truncada elaborada de caolín o arcilla y minerales fundentes algo parecido a los esmaltes colocados dentro del horno, el cual se dobla a determinada temperatura. Hay conos para todas las temperaturas. El número que tienen indica la temperatura de fusión. Hay tablas que dicen qué con usar para cada temperatura. Los conos se colocan delante de la mirilla del horno, donde se pueda ver cómo avanza la quema. Cuando el cono se dobla, se ha alcanzado la temperatura prevista.
- **Deflocular**: Reducir la viscosidad de una suspensión mediante la adición de un diluyente, conocido también como defloculante. Los defloculantes aportan una

carga negativa a los iones del material impidiendo durante un tiempo la atracción eléctrica que se da entre las moléculas del material que será sujeto de defloculación.

- **Detrito:** Resultado de la descomposición de una masa sólida en partículas.
- Disolución congruente: El mineral es disociado y entra en disolución en forma de iones simples o en forma de iones complejos generados por reacción con el agua. En este tipo de reacciones el sólido entra en la disolución directamente, sin formar otras fases producto de reacción, siendo el caso de las sales solubles, de algunos silicatos simples y de la calcita.
- Disolución incongruente: El mineral reacciona con el agua, descomponiéndose en una fase sólida distinta de la reactante y en especies químicas que entran en la solución. Este segundo tipo es el caso de silicatos complejos y algunos carbonatos.
- Distrito Minero: Zona geográfica de extensión del orden de decenas de kilómetros que es rica en ciertos minerales de interés económico y por lo tanto existen varios proyectos mineros.
- Endógeno: Que se origina por causas internas.
- **Euhedral:** Forma cristalina completamente desarrollada.
- **Exógeno:** Que se produce u origina por causas externas.
- Fundente: Sustancia que se mezcla con otra para facilitar la fusión de esta.
- **Higroscópico:** Propiedad de absorber o exhalar la humedad.
- Iluviación de las arcillas: Este proceso representa la migración mecánica de la arcilla de los horizontes superficiales a los horizontes profundos del perfil de suelo. El agua de las precipitaciones atmosféricas moviliza a las arcillas de los horizontes superiores y las suspensiones se infiltran por el suelo a través de los macroporos. Al alcanzar estas suspensiones los horizontes profundos en los que el suelo se encuentra seco, el agua de las suspensiones es succionada por los microporos de las zonas circundantes y se forman unas finas películas de arcilla

con sus partículas dispuestas paralelamente entre si y a su vez paralelas a las paredes de los poros. Estas películas que recubren las paredes de los macroporos se denominan revestimientos de arcilla.

- Lechada: Líquido que tiene en suspensión cuerpos insolubles muy divididos.
- **Liofilizar**: Separar el agua de una sustancia, o de una disolución, mediante congelación y posterior sublimación a presión reducida del hielo formado.
- Neumoconiosis: es un conjunto de enfermedades pulmonares producidas por la inhalación de polvo y la consecuente deposición de residuos sólidos inorgánicos o –con menos frecuencia- partículas orgánicas en los bronquios, los ganglios linfáticos.
- Pelítica: rocas sedimentarias detríticas arcillosas.
- **Precipitación superficial**: Consiste en la formación de un precipitado cristalino sobre el sólido, que puede tener su misma u otra composición.
- **Sorción**: Interacción de una fase líquida con una sólida, y comprende en el detalle tres mecanismos: adsorción, precipitación superficial y absorción.
- **Subhedra**l: Que muestra algunas trazas de forma cristalina.
- Tixotropía: Propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio de su viscosidad en el tiempo; cuanto más se someta el fluido a esfuerzos de cizalla, más disminuye su viscosidad.
- Supergénico: Palabra que literalmente sugiere un origen "de arriba". Se utiliza exclusivamente para procesos en los que interviene agua infiltrada desde la superficie con o sin material disuelto. Procesos supergénicos típicos son solución, hidratación, oxidación, precipitación, reacciones de iones en soluciones con iones de los minerales (i.e. reemplazamiento).
- **Vermiforme**: Del latín *vermis* 'gusano' y –*forme-*. De forma de gusano.