

44
24.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**“CARACTERIZACION DE CAOLINITA
PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL”**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
LIZBETH SARAI TORRES ALVAREZ**



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado

Presidente	Prof. Reyes Casimiro Chirinos Flores
Vocal	Profra. Mercedes Llano Lomas
Secretario	Profra. Ma de Lourdes Chávez García
1er Suplente	Profra. Ana Isabel Carranco Pérez
2do Suplente	Profra. Margarita Chávez Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Cerámica, 4º piso del edificio B y Laboratorio de Geoquímica, Instituto de Geología.

Asesor del tema

Dra. Ma. de Lourdes Chávez García.

Supervisor técnico

Dr. Liberto de Pablo Galán.

Sustentante:

Lizbeth Sarai Torres Alvarez.

Dedico éste logro en mi vida simplemente a las personas más importantes gracias a las cuales hoy tengo la oportunidad de vivir.

A Dios

A mis padres Doris y Jorge

Agradezco a Marylu, sin tu ayuda y guía no habría sido posible realizar éste trabajo y sólo puedo decir GRACIAS.

Al Dr. Liberto de Pablo por sus valiosas sugerencias y correcciones a ésta Tesis.

A todas las personas gracias a las cuales ha sido posible llevar a cabo los estudios incluidos en el presente trabajo.

Con mucho cariño a mi hermano Israel, Erika y al bebé.

A mi querida Gaby.

El fin último del conocimiento es saber que no podemos saberlo todo; pero hay dos modos de no saber. Uno es cuando un hombre no empieza ni a examinar o a tratar de saber, porque es imposible saber. El otro examina y busca hasta que llega a saber que uno no puede saberlo todo.

Baal Shem Tov

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Propiedades generales de arcillas	2
2.2 Aplicaciones de arcillas	4
2.3 Origen y estructura de caolines	5
2.4 Caolín como relleno y pigmento en la industria del papel	8
2.5 Manufactura de pigmentos de caolín	12
3. Parte experimental	
3.1 Procedencia de las muestras caracterizadas	16
Descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras	
3.2 Técnica de Difracción de Rayos X	17
3.3 Técnica de Espectroscopia de Infrarrojo	19
3.4 Técnica de Fluorescencia de Rayos X	20
3.5 Técnica de Análisis Térmico Diferencial	20
3.6 Técnica de Microscopia Electrónica de Barrido	22
4. Resultados y Análisis	
4.1 Difracción de rayos X	23
4.2 Espectroscopia de Infrarrojo	34

Índice

4.3	Fluorescencia de Rayos X	48
4.4	Análisis Térmico Diferencial	59
4.5	Microscopía Electrónica de Barrido	65
5.	Conclusiones	72
6.	Apéndice	74
7.	Bibliografía	79

CARACTERIZACIÓN DE CAOLINITA PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL

1. Introducción

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados formados por alteración de otros minerales, principalmente feldspatos y plagioclasas o inclusive de otras arcillas. Las hay de origen primario, hidrotermal y secundario cuando el vaciamento es sedimentario.

Entre las arcillas se incluyen los caolines esenciales en la industria cerámica y del papel. En la industria del papel se usan como relleno o como pigmento para impartir a la celulosa opacidad, adherencia, resistencia y color requerido en el papel.

Las propiedades o características de los caolines que se emplean en la industria del papel dependen de su composición y de las impurezas asociadas. La aplicación de los caolines dependerá de las propiedades. Estas impurezas pueden ser de origen orgánico o mineral e incluyen otros minerales como: halosita, profilita, montmorillonita, mica, illita, y en menor cantidad cuarzo, ilmenita, rutilo y hematita. Las proporciones en las que se presentan dependen del vaciamento al que pertenecen.

El objetivo del presente estudio es la caracterización de caolines de diferentes procedencias, incluyendo material de Querétaro, Hidalgo, Zacatecas, Guerrero, Guanajuato, Michoacán y San Luis Potosí, evaluando principalmente su posible aplicación a la industria papelera.

2.1. PROPIEDADES GENERALES DE LAS ARCILLAS.

Las arcillas son materia prima no solo para alfarería, sino su aplicación más importante es en las industrias farmacéutica, construcción, alimenticia, cerámicas, refractarios y otras. El uso al que se destinan depende de sus propiedades y características, como las que se describen a continuación.

Tamaño de partícula. Esta es una característica muy importante debido a la influencia que presenta en otras propiedades como la plasticidad, secado y capacidad de intercambio iónico. La microscopía electrónica ofrece valores muy confiables en la medición de tamaño de partícula muy fino o menores a 40 micras.

Forma de la partícula. Se sabe muy poco sobre la forma exacta de las partículas de arcilla y el microscopio electrónico provee esta información.

Capacidad de intercambio iónico. La máxima capacidad para adsorber iones se llama *capacidad de intercambio* y se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de arcilla. Existe una gran variedad de métodos para determinar la capacidad de intercambio pero en materiales cerámicos es conveniente electrodiálisis la arcilla de manera que los iones adsorbidos salgan de la estructura y sean reemplazados por iones de hidrógeno.

Minerales accesorios. Las arcillas naturales contienen muchos tipos de materia cristalina, a estos materiales se les conoce como minerales accesorios. Frecuentemente estos minerales accesorios son de gran importancia al evaluar una arcilla, los más comunes son cuarzo, feldespato, micas y minerales de hierro.

Materia orgánica. Todas las arcillas contienen algo de materia orgánica, esta materia orgánica se encuentra generalmente en forma de lignita. La materia orgánica tiene una importante influencia en las propiedades plásticas y de secado de las arcillas.

Antecedentes

3

Color El color de una arcilla natural suele ser de gran importancia en los cerámicos, al someter las arcillas al calor, el color se destruye o se altera, en los caofines es de gran importancia ya que debido a sus aplicaciones es fundamental para la aplicacion como pigmento

Composicion quimica El conocimiento de la composicion quimica de la arcilla es de gran ayuda en la evaluacion de su posterior uso o aplicacion. Esta informacion se debe emplear en combinacion con las propiedades fisicas para obtener un panorama completo sobre las caracteristicas particulares de la arcilla.

Propiedades plasticas Entre algunas de las propiedades mas importantes que caracterizan a las arcillas se encuentra la plasticidad. Se puede interpretar como la propiedad que tiene la arcilla para absorber agua y que con una determinada cantidad de esta, llega a un estado en el cual bajo la aplicacion de una presion se puede deformar sin romperse, conservando la nueva forma.

El fenómeno de plasticidad es mas complejo de lo que parece, ya que esta propiedad se encuentra ligada con las relaciones fisicoquimicas entre las particulas coloidales de la arcilla y el agua. La plasticidad de las arcillas naturales depende ademas de factores que se relacionan con su genesis. Generalmente las arcillas de grano fino son altamente plasticas, por otro lado las arcillas duras y de grano medianamente fino necesitan molerse para que puedan presentar esta propiedad. Las arcillas que tienen cantidades considerables de minerales accesorios como por ejemplo arena, pierden plasticidad.

Propiedades de secado

Secado por contraccion o compactacion. Es la capacidad que presenta la arcilla de reacondonar su estructura una vez que se le ha aplicado una presion o ha sido deformada

adquiriendo una nueva forma y manteniéndola ⁽²⁾ Para que se presente alta compactación se debe efectuar el secado lentamente para evitar rupturas. En general las arcillas plásticas de grano fino, presentan altos valores de compactación.

Secado fuerte o de soporte Este tipo de secado se explica en función de las fuerzas de Van der Waals que hay entre las caras de las partículas de arcilla que se encuentran juntas, las fuerzas son suficientes para orientar las caras de tal manera que se encuentren paralelas.

Disgregación Es una propiedad que se determina en función del tiempo requerido para que arcilla seca se desintegre al sumergirla en agua. Es importante ya que los datos que se obtienen con esta prueba sirven para determinar la facilidad de disgregar la arcilla e incorporarla a otras fases numerales o materias primas.

2.2. APLICACIONES

Debido a las características que presentan las arcillas tienen una multitud de aplicaciones industriales. Se emplean en gran escala en la industria de la construcción, en la fabricación de ladrillos, tejas, azulejos y otros, así como en la alfarería, en la fabricación de piezas cerámicas de ornamento, fabricación de artículos refractarios, producción de papel, gomas, plásticos, en decoración, purificación de aceites y grasas, y muchos otros usos.

2.3. ORIGEN Y ESTRUCTURA DE LOS CAOLINES

Origen

La formación de los minerales del grupo del caolín, se debe a la alteración hidrotermal de feldespatos, feldepatoides y platioclasas principalmente. El mineral suele estar acompañado por cuarzo, óxidos de hierro, pirita, limonita, fragmentos de rocas y feldespatos.⁽²⁾

La *caolinización* es un proceso que se lleva a cabo bajo la influencia de soluciones ácidas calientes y vapores que circulan a través de la roca huera precursora. Otros depósitos de caolín se forman por meteorización y sedimentación posterior.

Se acumulan capas o lentejones de caolín acarreado formando sedimentos, caolines secundarios. El medio de deposición suele ser ligeramente ácido. Como ejemplo de lo anterior se tienen los yacimientos de arcillas caolínicas refractarias de Tula y Chelyabinsk.⁽³⁾

El mecanismo de meteorización explicado por Kukovski⁽⁴⁾ propone que los protones (H⁺) abandonan la capa de hidróxido, por lo que existe un déficit de cargas positivas en la subred y la compensación sucede por la migración de iones silíceo (de la lamina contigua a la del hidróxido) y de oxígeno, que se acomodan y dan lugar a una segunda lamina tetraédrica, al mismo tiempo se genera una capa negativa que se compensa por la presencia de iones de metales alcalinos como el potasio, que puede provenir de las soluciones circundantes.

Entre los minerales que conforman el yacimiento de caolín se encuentran además la calcita, la mica y el hidróxido de hierro, entre otros.

Estructura

La unidad fundamental de la estructura de la caolinita es una forma extendida con dos constituyentes, una capa de composición Si_4O_{10} , que se forma por la unión de SiO_4 tetraédrico en un arreglo hexagonal y la segunda capa octaédrica

La estructura ideal de la caolinita consiste en un arreglo hexagonal de capas de aluminosilicato, superpuestas como las paginas de un libro. La asociación de una capa tetraédrica de SiO_4 y una octaédrica de $\text{Al}(\text{OH})\text{O}_4$ forma la caolinita, principal componente del caolin ⁽¹⁾

Las bases tetraédricas son aproximadamente coplanares y todos sus vértices se dirigen en una sola dirección. La capa octaédrica se constituye por los átomos de aluminio e iones hidroxido, es la capa de los hidroxidos metálicos con la que se compensa la carga negativa generada en la capa tetraédrica

Los oxigenos se encuentran junto con algunos iones OH adicionales, localizados sobre los centros de los hexágonos, formando la base de una capa de composición $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$.

Los sitios que pueden ser ocupados por aluminio son equivalentes sólo si se considera una capa ideal, pero si se sobrepone una segunda capa se producen diferentes estructuras de acuerdo a la dirección del desplazamiento con respecto a la primera capa



Figura 2.3.1 Estructura de Caolinita

La caolinita tiene una lamina octaédrica asociada a una capa tetraédrica, el espesor del paquete elemental de caolinita se aproxima a los 7 Å, una de las superficies exteriores de la capa tetraédrica, se forma exclusivamente por iones oxígeno, la superficie opuesta, situada a un lado de lamina octaédrica, esta cubierta por iones OH. En la lamina octaédrica de la caolinita solo las dos terceras partes de los espacios disponibles se encuentran ocupados por iones aluminio.

La presencia de iones hidroxido en la superficie basal del paquete de la caolinita crea las condiciones para la buena humectación de dicha superficie, pero las moléculas de agua se encuentran en pequeñas cantidades entre los paquetes que forman la estructura de la caolinita.

Los minerales dickita y nacrita son químicamente idénticos a la caolinita, pero tienen sus capas apiladas en secuencias regulares diferentes.

La haloisita también está dentro del grupo de los caolines y es considerada una "variante hidratada" de la caolinita, contiene cuatro o más moléculas de agua intercaladas en la estructura entre las capas de aluminosilicato, dando origen a las haloisitas de 10 Å x 7 Å.

La haloisita tiene una morfología fibrosa en la que las capas de aluminosilicatos forman

estructuras tubulares, la curvatura producida se debe a la tensión interna provocada por el arreglo que se presenta entre las capas octaédrica y tetraédrica

La composición química de la caolinita se puede describir también en función de óxidos, siendo su fórmula estructural $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, tiene una capacidad de intercambio catiónico muy baja, aproximadamente de $10 \text{ meq} / 100 \text{ g}$. Sin embargo su capacidad de intercambio aniónico es alta y se atribuye a la presencia de los iones hidróxido en la parte externa de la estructura

2.4. CAOLÍN COMO RELLENO Y PIGMENTO EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL.

Las arcillas son empleadas ampliamente como pigmentos en la fabricación de papel debido a su disponibilidad natural por lo que económicamente representan a los pigmentos de mayor accesibilidad. Son materiales químicamente inertes, tiene un tamaño y forma de partícula ideales para la fabricación de papel, buen color y no son abrasivas.

Los caolines que se emplean en la industria del papel, deben ser muy puros y se usan con dos fines principales: como relleno o carga, para conferir cuerpo a la hoja de papel, y como pigmento o revestimiento, que al mezclarse con un adhesivo forma una película fina sobre la superficie de la hoja. Entre los pigmentos no arcillosos encontramos bióxido de titanio y sulfuro de zinc.

Los caolines empleados como pigmento deben tener un tamaño de partícula muy fino en comparación con los empleados para relleno, que pueden tener un tamaño de partícula medio, el color de los caolines empleados como pigmento debe ser blanco y al ser para

relleno no es necesario tener un color tan blanco. Las propiedades de fluidez (características reológicas) de las arcillas, para el caso de pigmentos tienen una importancia decisiva.

La retención del relleno en el papel, es la forma en la que el relleno queda contenido en la carga que dará origen al papel. Dependiendo de esto se afectarán o mejorarán las propiedades del producto final. El fenómeno de retención del relleno, según encontraron Haslam y Steele⁽¹⁾, se explica en función de factores de filtración, cofloculación y adhesión mecánica que se explican a continuación.

Filtración. La retención del relleno en la carga, se debe a la presencia de intersticios entre las fibras que conforman la hoja de papel, estos espacios son lo suficientemente pequeños como para evitar el libre paso de las partículas de relleno, reteniendo de esta manera, una cantidad muy pequeña de relleno.

Cofloculación. Descrita como la adhesión del relleno a las paredes de las fibras debida a fuerzas interfaciales de caras analogas a las que causan floculación ordinaria. De esta forma se retiene una gran cantidad de relleno.

Adhesión mecánica. Se refiere a la retención debida a fuerzas que no se rigen por leyes de floculación. Las partículas de relleno se deben incrustar dentro de las imperfecciones de la superficie de la fibra o pueden ser embebidas en una capa de material plástico, el cual puede estar sobre la pared de la fibra. Por este método se puede retener un 30 % del total del relleno⁽¹⁴⁾.

La retención y efecto del relleno dependen de los siguientes factores:

Peso base. - El peso base se refiere al peso inicial de la carga empleada para producir el papel. El incremento en el peso base mejora considerablemente la retención, cargas grandes

tienen a reducir la retención debido a que la distribución del relleno en toda la carga deja de ser tan uniforme como se espera

Consistencia del material - La consistencia del material se refiere a la dilución de la carga, si la carga se encuentra muy diluida se afecta notablemente la retención del relleno y en el caso de poca dilución se presenta una mayor retención

Operación de la maquinaria para producir papel Este es un punto técnico muy importante que involucra la velocidad a la que se trabaja, el tamaño de hojas que se produce que depende del tamaño de rodillo y la agitación De estos factores dependerá la manera en la que se deposita y acomoda la primera capa de fibras en el papel y por lo tanto la retención del relleno

El pH Tanto del relleno como de la carga es un factor importante que afecta la retención

Tipo de fibra Es otro factor importante ya que si se emplean fibras como pulpa de sulfato o fibras largas de sulfito la hoja tiende a cerrarse lo que incrementa la retención del relleno y mejora la opacidad del producto final Por lo que dependiendo de la fibra empleada se incrementarán o disminuirán las cualidades de filtración de la hoja en el rodillo

Aditivos. La presencia de ciertas sustancias en la carga generalmente mejora la retención del relleno en el papel Entre las sustancias que se emplean como aditivos se encuentran silicato de sodio que se hierve con almidón y se agrega a la carga, sulfato de aluminio añadido en un 1% o 2% a la carga, incrementa moderadamente la retención del relleno y se obtiene el mismo efecto al emplear aluminato de sodio o fosfo-aluminato de sodio y el empleo de algunas gomas

La aplicación que interesa en este trabajo, es el empleo de los caolínes en la industria del papel. La adición de productos minerales o pigmentos, lo que se conoce como rellenos, se emplean para mejorar las propiedades del papel como son opacidad, color, calidad de impresión, textura y flexibilidad. La forma en como mejoran estas propiedades se menciona a continuación:

Opacidad. Propiedad de la hoja de papel que impide que se vean objetos oscuros que se encuentran en el reverso o en contacto con la hoja de papel. La celulosa tiende a conferir transparencia en el producto terminado y el uso de rellenos ayuda a evitar esa transparencia en la hoja, la cual no es benéfica para papeles empleados en impresión y escritura.

Color. Se define por la reflectancia espectral específica del papel. La mayoría de los rellenos son más blancos que la fibra de celulosa, por lo que la adición de rellenos confiere al papel una mejor y más variada coloración.

Calidad de impresión. Tanto la calidad como la velocidad de impresión se mejoran con la adición de rellenos. Los minerales tienden a ubicarse en los espacios entre las fibras produciéndose canales capilares, los cuales promueven la absorción de la tinta. También cubren irregularidades de la superficie, obteniéndose así un mayor contacto entre las capas de tinta y superficie.

Textura y flexibilidad. La textura del papel se define por la forma en la que las fibras que lo constituyen se agrupan o acomodan, dando lugar a la estructura del papel. La presencia de rellenos en el papel termina con la tendencia de éste a enrollarse, obteniéndose un papel plano. La textura del papel es uniforme en toda la hoja eliminándose la presencia de agujeros.

PROPIEDADES DEL CAOLÍN PARA SU USO EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL

Las propiedades que debe tener el caolín para que se considere su uso en la industria del papel, son

Propiedades Físicas

- Color Debe presentar un color blanco
- Densidad Debe ser de 2.58 g/cm³
- Índice de refracción 1.56
- Tamaño de partícula (diámetro del equivalente esférico) 0.5 µm
- Dureza 2.5 mohs
- Brillantez Determinada a 457 nm es de 65-90%

Propiedades Químicas

Los principales componentes químicos de los caolines que se emplean en la industria del papel son los óxidos de aluminio y silicio, contiene solamente cerca de un 5 % de impurezas, y agua asociada de dos maneras: humedad libre que es el agua que no se elimina durante el secado de la arcilla varía entre un 1 y 10 % y se elimina a 105 °C, y agua combinada que depende de la composición mineralógica de la arcilla y se elimina de 400°C a 600°C ⁽¹⁰⁾

2.5. MANUFACTURA DE PIGMENTOS DE CAOLÍN

La principal aplicación de los caolines en la industria del papel es como pigmentos, por lo que debe hacerse una selección cuidadosa del yacimiento. El procedimiento general que se sigue para la explotación de la arcilla es la elección y posterior extracción de la arcilla del yacimiento, transporte al lugar de tratamiento, lavado y refinación, existen principalmente dos métodos de refinación, método seco y método húmedo.

Lo primero que debe realizarse, es la extracción del mineral de su lugar de origen, posteriormente se trata poniendo el material en suspensión acuosa mediante las operaciones

adecuadas de mezclado, pulverización y dispersión. Después es posible proseguir en líneas con sedimentación progresiva para eliminar impurezas, seguido por decantación o filtración del material.

Método seco (flotación por aire) Es un procedimiento relativamente sencillo por el cual se obtiene un producto de bajo costo. La arcilla en bruto se lleva al lugar donde será tratada para reducir su tamaño por trituración, molienda y flotación por aire, que consta de una pulverizadora y un implemento que produce una corriente ascendente de aire regulada, en la que se introducen las partículas de arcilla finamente molidas en condiciones tales que las partículas que tienen el tamaño deseado o adecuado para la aplicación pretendida, son arrastradas por el aire hasta cámaras colectoras. Las impurezas y partículas de mayor tamaño se desechan.

Método húmedo (lavado) La arcilla cruda se mezcla con agua y se agita vigorosamente hasta que se observa una separación de las diferentes partículas presentes en la mezcla y quedan suspendidas individualmente en el agua y se añade un agente desfloculante, la pasta se deja correr a través de hidroseparadores o aparatos de centrifugación continua, en esta fase del proceso se determina la distribución del tamaño de las partículas. Posteriormente la pasta se decolora con hiposulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) o con la sal de zinc correspondiente, con lo que se reduce o elimina parcialmente el componente ferrico colorante. El procedimiento de blanqueo floccula la suspensión por lo que si no se realiza la operación de blanqueo, se debe añadir un agente flocculante como alumbre o un ácido. Se deja sedimentar la arcilla y se filtra, la pasta plástica que se obtiene se seca en secadores rotativos o de lecho fluido y pasa por cámaras en las que circula aire caliente para así secar la arcilla de manera continua y uniforme. Por este método se evita la formación de polvo y la arcilla queda en las condiciones óptimas para su uso, a diferencia del método seco, ya que en este sí hay

formación de polvo. Comparando ambos métodos, las arcillas refinadas por el método húmedo presentan mayores ventajas debido al proceso de decoloración ya que el color que se consigue en la arcilla es más blanco que en arcillas refinadas por el método seco y la separación de la arcilla y arena se consigue de mejor manera en el caso de arcillas refinadas por método húmedo

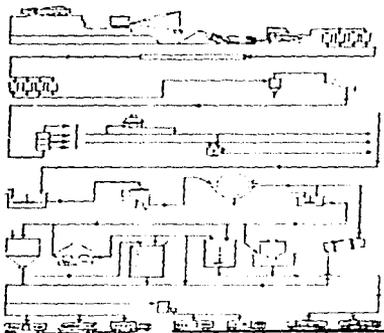


Figura 2.5.1 Proceso de manufactura de pigmentos⁽¹⁰⁾

Las arcillas empleadas como relleno se usan principalmente en la fabricación de papeles de imprenta como papel para periódicos, libros, revistas, cartulinas, papel para etiquetas y papeles rayados

Las partículas de relleno se sitúan en los intersticios entre las fibras de pulpa de la hoja, se producen numerosos espacios capilares que facilitan la absorción de la tinta de la imprenta, las partículas de arcilla también producen una hoja más lisa, mejor acabado y una superficie más lustrosa.

Las arcillas empleadas como pigmento se usan en papeles de superficie muy lisa, de tal manera que puedan tomar con alta fidelidad la impresión de un molde de imprenta. Se extiende una delgada película de pigmento finamente dividido y mezclado con un adhesivo que es por lo general almidón en un 15-25% o caseína 10-17%, esta mezcla forma una papilla a la que en la industria se le da el nombre de *color*. Las propiedades de fluidez del *color* son decisivas ya que ejercen una gran influencia sobre la ausencia de irregularidades en la película de revestimiento, sobre la adhesión del color con la superficie de la hoja y con la receptividad de la tinta. Las arcillas más finas producen hojas más opacas, el tamaño crítico de las partículas es de 2 μ , para así obtener una hoja con alto lustre y mejor acabado, arcilla con un tamaño de partícula mayor producirá hojas con lustre inferior al óptimo. Un buen lustre se puede obtener por adición de otros pigmentos como por ejemplo talco y óxido de titanio.

3.1. Procedencia de las muestras caracterizadas

El estudio de las muestras se realizó empleando las siguientes técnicas: difracción de rayos X método en polvos, espectroscopia de infrarrojo, fluorescencia de rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Microscopia Electrónica de Barrido.

A las muestras estudiadas no se les realizó ningún tratamiento químico previo; la preparación de las muestras consistió en molienda y preparación específica para el estudio por cada una de las técnicas empleadas.

Las muestras caracterizadas en este proyecto de tesis son:

- 1** - Mina Cruz del Muerto Coacovula Guerrero
- 2** - Esperanza Hidalgo
- 3** - Zacualtipán Hidalgo
- 4** - Joya Seleccionado Hidalgo
- 5** - Azufres (silíceo) Michoacán
- 6** - Neutla Guanajuato
- 7** - Azufres Michoacán o caolin perlítico
- 8** - Duro Delgado Neutla Guanajuato
- 9** - Azufres Michoacán Seleccionado
- 10** - Ahualulco San Luis Potosí
- 11** - Sombrerete Zacatecas
- 12** - Joya (de la mina) Hidalgo
- 13** - Plástico Neutla
- 14** - Acambaro Michoacán

TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS**3.2 RAYOS X**

Los rayos X son radiación electromagnética que se producen por la **desaceleración** de un haz de electrones de alta energía al impactarse contra los átomos de un metal, también se pueden generar durante la transición electrónica de los orbitales internos de los átomos. Los rayos X se producen por diferentes procesos, uno es hacer chocar una fuente de electrones acelerados a 30 kV sobre un metal que usualmente es cobre, los electrones incidentes tienen suficiente energía para ionizar algunos de los electrones de la capa 1s del cobre, los cuales pasan a un nivel externo de energía, la transición que lleva de regreso a los electrones a su nivel fundamental, produce la radiación de rayos X.

Otra forma de producir radiación de rayos X es empleando como fuente de electrones, un filamento de tungsteno caliente, los electrones se aceleran a través de un ánodo con una diferencia de potencial aproximada a 30 kV, los electrones chocan con el blanco y se presenta la radiación de rayos X. En trabajos experimentales los rayos X se generan en tubo conocido como tubo de rayos X, el cual está constituido por una fuente de electrones y dos electrodos, al aplicar un alto voltaje a través de los electrodos los electrones se aceleran dirigiéndose hacia el ánodo que se le llama blanco, los más comunes son de cobre, plata, molibdeno y tungsteno ⁽¹⁾.

La difracción de rayos X en polvos se emplea en la caracterización de materiales y en este caso la identificación de minerales arcillosos. El método en polvos se fundamenta en la Ley de Bragg, en la que se representa a los materiales como una familia de planos, los

cuales actúan como "espejos semitransparentes" donde inciden los rayos X y se produce el proceso de difracción

La ley de Bragg se define con la siguiente ecuación

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde

- n número entero
- d distancia interplanar
- θ ángulo de Bragg
- λ longitud de onda de los rayos X

En los materiales arcillosos se emplea el estudio de difracción de rayos X en polvos, pudiéndose identificar cada uno basándose en la distancia interlamina en la estructura de cada arcilla. En términos generales las distancias interplanares para las arcillas son

Arcilla	Distancia en Å
Caolines y arcillas tipo 1:1	4.5-7
Hidromicas, Illita	10
Montmorillonita	Mayor a 9.6
Micas, vermiculitas y cloritas	14

Tabla 3.2.1. Distancias interplanares en arcillas.
(En el apéndice se incluyen clasificaciones de arcillas)

Preparación de las muestras

Las muestras se muelen en mortero de ágata hasta obtener un tamaño en el intervalo de 1 a 10 μm , posteriormente el montaje de la muestra se hace depositando una capa delgada y uniforme sobre una superficie plana (portaobjetos)

El análisis de los resultados obtenidos se realizó empleando el Método de Hanawalt. Se cuenta con el patrón de difracción de rayos X, que depende de la forma y tamaño de la

celda unitaria en la red cristalina, se obtienen los siguientes parametros que sirven para identificar los minerales, posicion de las reflexiones $d(\text{Å})$ y las intensidades relativas (I.I.)

En el estudio por DRX los parametros de $n \times \lambda$ son los siguientes

$$n = 1, \lambda = 1.5406$$

3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Con la tecnica de espectroscopia de infrarrojo es posible identificar los principales enlaces que conforman al mineral debido a las vibraciones producidas entre los atomos que componen la estructura del compuesto. Es posible hacer una descripcion general de lo que se espera obtener para materiales arcillosos. Esta tecnica no es definitiva en la caracterización de un mineral es mas bien un metodo complementario de gran ayuda en la identificación de diversos materiales.

La estructura general de las arcillas es la union de tetraedros de silice formando minerales dioctaedricos en una geometria hexagonal, que es el caso de los caolines. Los espacios interlaminares se encuentran ocupados por Al^{3+} , cada ion octaedrico coordinado se encuentra unido a cuatro oxigenos de los vertices del tetraedro silicio-oxigeno y a dos grupos hidróxido.

3.4. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Al irradiar una muestra con un haz de rayos X de longitud de onda corta, se obtiene un espectro característico de rayos X. El análisis espectroquímico por fluorescencia se basa en el hecho de que los elementos químicos emiten radiaciones características cuando se someten a la irradiación adecuada. La emisión característica se puede inducir por medio del impacto de partículas aceleradas como electrones, protones, iones y partículas alfa, o por el impacto de radiación de alta energía proveniente de un tubo de rayos X. Este método se utiliza para análisis elemental.

3.5. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se miden propiedades físicas de un material en función de la temperatura. Por medio del análisis térmico se miden temperaturas de transición, pérdidas de peso, energía de transición, cambios dimensionales, cambios modulares y propiedades viscoelásticas.

En el análisis térmico diferencial (ATD), se registran las reacciones que ocurren en el material estudiado con respecto a un material de referencia que es térmicamente, los cambios ocurridos se registran en función de la temperatura, ambos compuestos se encuentran bajo las mismas condiciones en un ambiente perfectamente controlado.

Las transiciones que experimenta la muestra dan como resultado una gráfica de diferencia de temperatura ΔT en función de la temperatura programada T , registrando las temperaturas a las que ocurren las transiciones endotérmicas o exotérmicas que experimenta la muestra.

ya que cualquier cambio o transición da como resultado una liberación o absorción de energía por la muestra.

Los minerales del grupo de caolines presentan generalmente una composición química constante, y difieren solo por el arreglo de sus capas debido a la similitud que hay entre los minerales de esta familia (caolinita, dickita, nacrita, halosita) es posible describir un comportamiento general al ser sometidos al análisis térmico diferencial. Una curva típica para la familia del caolín se describe a continuación, en general en la región de 500-700 °C se registra la señal de deshidroxilación y alrededor de 1200 °C se registran dos señales exotérmicas, según las principales reacciones termoquímicas que ocurren en la arcilla (25).

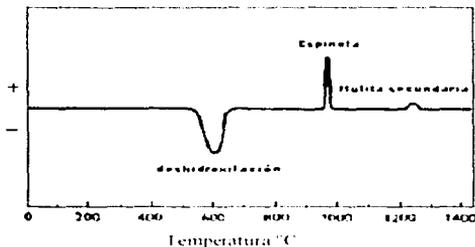


Figura 3.5.1 Curva térmica ATD para caolinita

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido se conoce la naturaleza morfológica de la superficie de sólidos en una escala micrométrica

Para analizar la superficie del sólido se barre con un haz de electrones muy fino que se llama *raster*. El raster es un modelo de barrido similar al que se utiliza en un tubo de rayos catódicos en el que la superficie de la muestra se barre en línea recta, se regresa a la posición inicial y posteriormente se desplaza hacia abajo a una distancia establecida, este proceso se repite hasta que se ha barrido el área de superficie deseada

Las señales que se producen al realizar el barrido de la superficie de las muestras son diversas, ya que se disparan electrones de alta energía a la superficie. Entre las señales producidas se encuentran electrones retrodispersados que sirven como base a la Microscopia Electrónica de Barrido

Las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras de caolín en este trabajo son: difracción de rayos X en polvos, espectroscopia de infrarrojo, fluorescencia de rayos X, análisis térmico diferencial y microscopia electrónica de barrido.

4.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se muestran los minerales encontrados en las muestras por la técnica de Difracción de Rayos X: método de polvos.

Muestras	Minerales
1	Caolinita
2	Caolinita, alúmina, cuarzo
3	Caolinita, alúmina
4	Caolinita, halosita
5	Caolinita, cuarzo
6	Halosita, ilita
7	Caolinita, ilita, cuarzo
8	Caolinita, cuarzo
9	Caolinita
10	Caolinita, alúmina, cuarzo
11	Metahalosita, cuarzo
12	Caolinita
13	Caolinita, alúmina, montmorillonita
14	Caolinita, halosita y cuarzo

Tabla 4.1.1. Resultados de Rayos X

Para las muestras 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, y 12, no se presentaron problemas para determinar los minerales que constituyen las muestras estudiadas, en algunos de los difractogramas obtenidos se observaron desplazamientos constantes en las señales lo que posiblemente se deba a la presencia de minerales adicionales al mineral caolinita.

Las muestras 2 y 3 son muy semejantes, contienen caolinita y alunita, estas dos muestras provienen del estado de Hidalgo, de diferentes yacimientos.

En las muestras 1, 5, 8, 9 y 12 se propone la alta pureza del yacimiento del que provienen cada una de las muestras dados los minerales identificados en cada una de las muestras. Sin embargo las muestras 5 y 8 presentan señales asociadas a cuarzo además de las señales debidas a caolinita. Para las muestras restantes se ha identificado únicamente el mineral caolinita.

En el capítulo 2.3 se explicó la diferencia estructural de haloisita y metahaloisita con respecto a caolinita, en estos se encuentran 4 moléculas de agua asociadas a los hidrositos y en metahaloisitas deshidratadas hay 2 moléculas de agua por lo que se generan haloisitas con distancias interlaminares de aproximadamente 10 Å y 7.2 Å respectivamente. Al someter a calentamiento la haloisita, pierde agua, se produce un encogimiento en la estructura, la distancia interplanar disminuye y por lo tanto se observa un desplazamiento en la señal de rayos X hacia ángulos mayores, la región del difractograma en la que se observan los cambios mencionados está en el intervalo 2 θ de 2° a 22°. Debido a lo anterior, las muestras 4, 6, 11 y 13 se sometieron a calcinación con el objetivo de verificar la presencia de haloisita y/o metahaloisita.

De lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra 4 En el difractograma de la muestra calcinada se observan únicamente señales debidas a cuarzo y en la región de 2° a 10° señal ancha debido a material amorfo.

Se verificó la presencia de halosita en la muestra 6, por el corrimiento de la señal de 4.43 Å a 4.48 Å y la aparición de la señal característica de halosita en 11.82 Å.

Muestra	Picos en región 2° a 22° , (d en Å)	Mineral
Muestra 6 Calcinada	11.82, 4.482	Halosita

En la muestra 11 se verificó la presencia de metahalosita debido a que se observa la desaparición de las principales señales asociadas a metahalosita identificados en la muestra sin calentamiento, en el difractograma de la muestra calcinada se observan dos señales en 4.248 Å y 3.337 Å, debidos a cuarzo.

En la muestra 13 se trata de comprobar la presencia de montmorillonita como mineral principal. La estructura de la montmorillonita está conformada por dos capas tetraédricas de sílice que "encierren" la capa octaédrica de aluminio ($2:1$) y se encuentran moléculas de agua interlaminares, por lo que además de calentar la muestra se sometió a tratamiento con etilén glicol, es posible realizar esta prueba debido a que la estructura de montmorillonita permite que se absorban moléculas de etilén glicol con lo que se provoca una expansión en las capas, por lo tanto se observará un desplazamiento en la señal característica de montmorillonita.

El estudio por Difracción de Rayos X método en polvos para las muestras calcinadas y tratadas con etilén glicol se realizó en la región de 2θ de 2° a 22° ya que en esta región se observan las principales señales.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

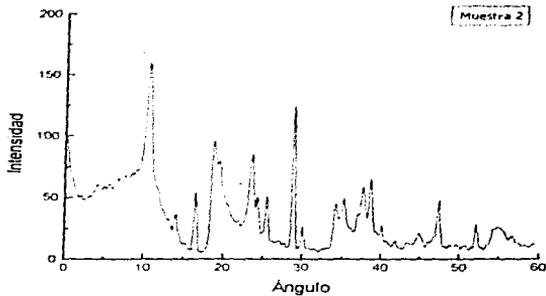
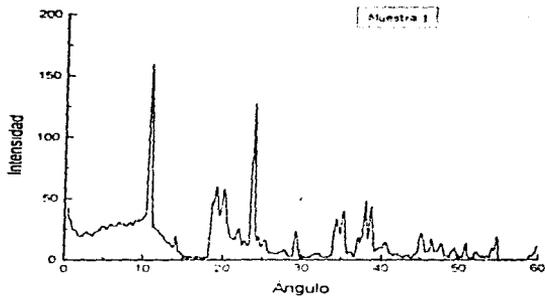
Muestra	Principales picos en región 2° a 22° , distancia d en Å	Mineral
Muestra 13 Calcinada	11.73, 10.75, 4.483	Montmorillonita

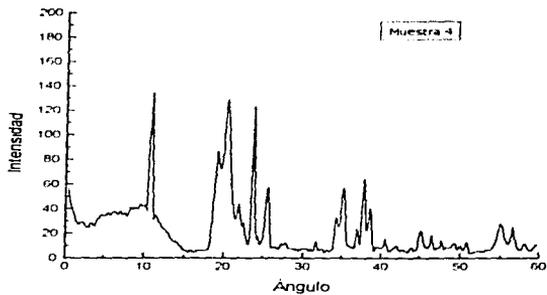
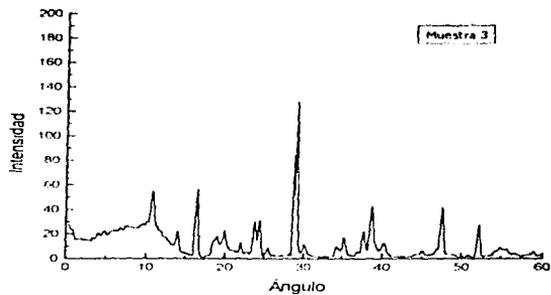
Muestra 13 tratada con etilen glicol	15 07, 4 468	Montmorillonita
---	--------------	-----------------

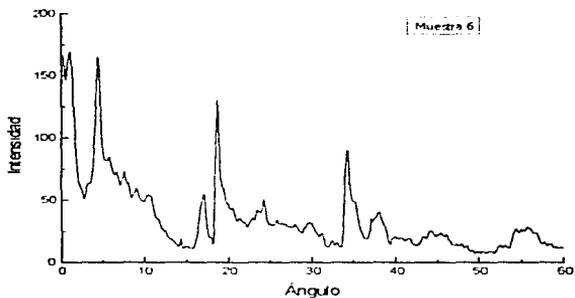
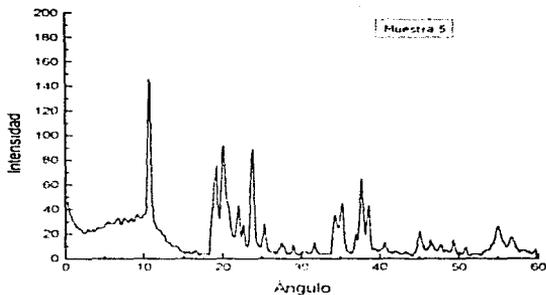
Se comprueba la presencia de montmorillonita en la muestra 13 por los desplazamientos de las señales observados en los difractogramas y por la presencia de la señal de 15 07 Å característica de montmorillonita

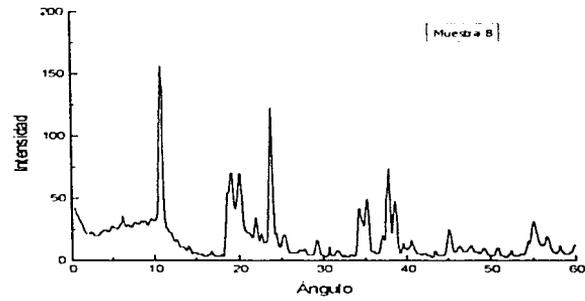
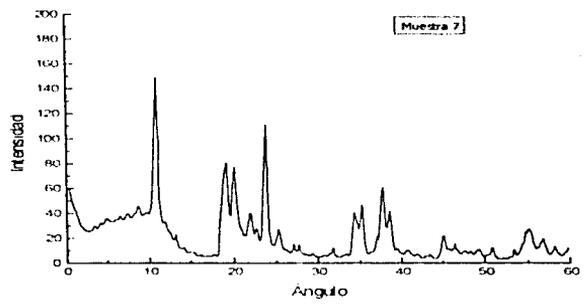
La muestra 14 se identificó como haloisita, caracterizada por las señales 10 90 Å, 4 432 Å y 3 614 Å, presentes en el difractograma correspondiente a la muestra tratada con etilen glicol

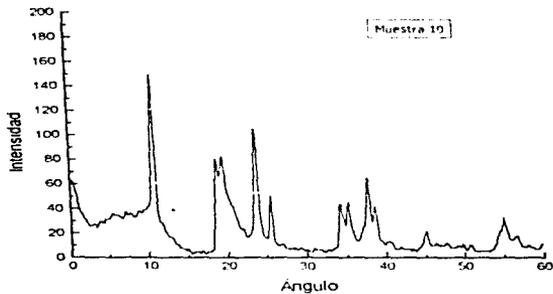
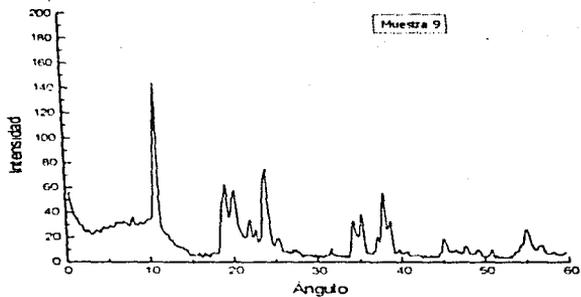
DIFRACTÓGRAMAS DE RAYOS X

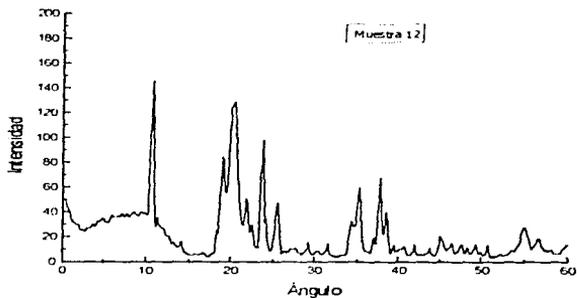
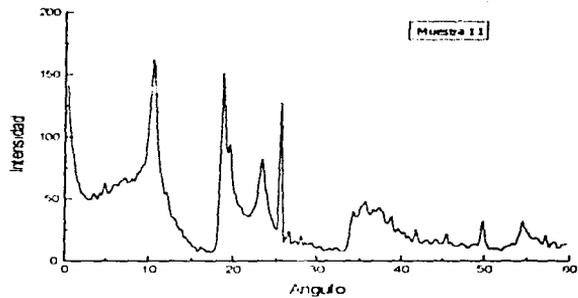




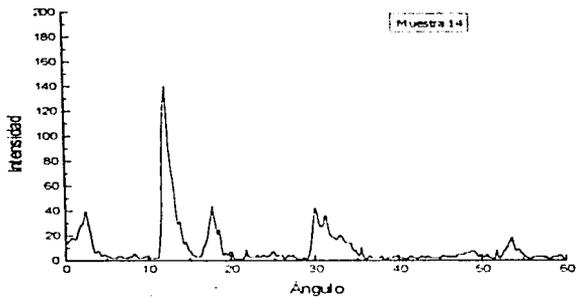
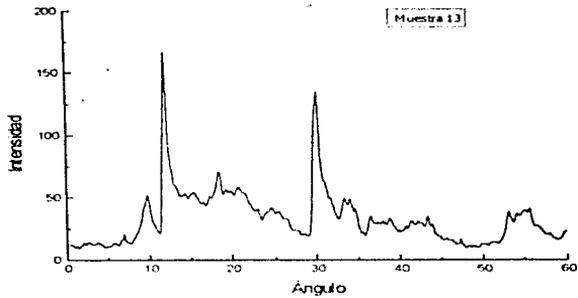








Resultados y Análisis



4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo muestran las vibraciones debidas a los enlaces en la estructura de las arcillas. Por esta tecnica no es posible definir la presencia de uno u otro mineral, sirve como una tecnica auxiliar en la identificacion. Es una ayuda importante ya que se pueden observar diferencias en los espectros de diferentes minerales como V. C. Farmer y J. D. Russell lo muestran en su articulo (20).

A continuacion se presenta el analisis por regiones de las principales vibraciones debidas a los diversos enlaces presentes en la estructura de los minerales estudiados.

Vibraciones en la region 3750-3500 cm⁻¹

Las bandas de absorcion debidas a la vibracion de tension y flexion (stretching) del grupo hidroxido aparecen en el intervalo de longitud de onda de 3750-3500 cm⁻¹. En la estructura cada par de iones de Al³⁺ comparten dos grupos hidroxido que estan centrados simétricamente entre los iones aluminio, el acoplamiento entre las vibraciones de los dos grupos hidroxilo pueden provocar un aumento en las frecuencias de vibracion en las que un grupo hidroxilo está 180° fuera de fase (vibracion antisimetrica) y el otro en fase, ambos con respecto al centro de simetria (vibracion simetrica). El hidrógeno del grupo hidroxilo se encuentra débilmente unido al oxígeno tetraedrico que se encuentra en la capa adyacente OH-O.

En los minerales dioctaedricos la capa tetraedrica silicio-oxigeno (Si-O₄) se deriva de una simetria hexagonal ideal pero se presentan distorsiones que generan un espectro más complejo.

Para las muestras estudiadas se encuentran dos señales finas y una pequeña señal debida al agua presente, las bandas observadas en estas muestras, se deben al agua absorbida en algunas paredes del cristal ya que no es posible que se encuentren las moléculas de agua entre las capas constituyentes de la caolinita de estructura 1:1.

Para las muestras 6, 13 y 14 se observa que la señal debida a H_2O es mas grande, lo que indica que hay una cantidad mayor de agua en las muestras correspondientes, se determino por DRX que se trata de los siguientes minerales: halosita, montmorillonita y caolinita-halosita respectivamente. El que la banda debida a agua sea mayor en estas muestras es un indicio que ayuda a corroborar que se trata de los minerales propuestos por DRX, ya que dada la estructura de la halosita es una "caolinita hidratada" (pagina 7) y la montmorillonita tiene una estructura en capas en donde las moléculas de agua interlamina conforma la estructura del mineral. Los resultados obtenidos en esta region ayudan a determinar el mineral principal de las muestras estudiadas.

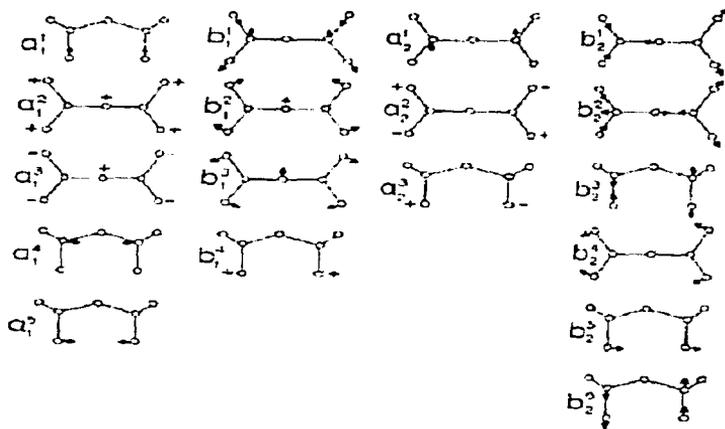


Figura 4.2.1 Vibraciones en la celda unitaria de la capa tetraédrica

Vibraciones en la región de 1150-960 cm^{-1}

Las vibraciones detectadas en esta región de 1150-960 cm^{-1} son de tensión y flexión (stretching) de Si-O, se observan tres bandas debidas a las vibraciones a_1^1 y a_1^2 principalmente

En la zona de 1037-1018 cm^{-1} se encuentran bandas debidas a las vibraciones b_1^1 y b_2^2

En la región de $1120-1100\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda debida a la vibración de Si-O en el plano

Para las muestras 1, 3, 5, 7, 8 y 9 esta región es muy semejante y se observan todas las señales indicadas. En la muestra 2 las señales son de menor intensidad y más anchas. Para las muestras 4, 10, 11 y 12 no se definen bien las señales aunque se alcanzan a observar dos bandas debidas a las vibraciones b_1^1 y b_2^2 . Las muestras 6, 13 y 14 muestran una banda grande y ancha, según V. C. Farmer y J. D. Russell el comportamiento observado en estas muestras se asocia al mineral montmorillonita como lo muestran en su artículo ²²⁰ pero por los resultados obtenidos por DRX solo en la muestra 13 se puede confirmar que se trata de montmorillonita el mineral principal y en las muestras restantes la presencia de halosita y probablemente el agua estructural altera la estructura del mineral, por lo que las señales en esta región son resultado de la capa tetraédrica principalmente

Vibraciones en la región de $960-550\text{ cm}^{-1}$

En la región menor a 960 cm^{-1} se encuentran vibraciones debidas a la interacción de los grupos hidroxido con los cationes octaédricos, se consideran también las debidas a la absorción de Si-O estructural. En la zona de $935-914\text{ cm}^{-1}$, para los minerales del grupo del caolín, se encuentran bandas correspondientes a la vibración de torsión del grupo OH. Se pueden producir acoplamientos entre las vibraciones perpendiculares de los iones de Al^{3+} octaédrico y del grupo hidroxido, por lo que en los minerales de caolín se espera que aparezcan las bandas alrededor de 757 cm^{-1} . En los minerales dioctaédricos se observa una banda en la región de 700 a 550 cm^{-1} .

En esta región para todas las muestras se identifican las señales mencionadas anteriormente

Vibraciones en la región de 550-400 cm^{-1}

Las bandas que aparecen en esta región se deben principalmente a las vibraciones en el plano de los iones octaédricos y las interacciones con los oxígenos tetraédricos adyacentes, estas vibraciones se acoplan y presentan diferentes tipos de bandas.⁽²⁷⁾

Para los minerales que se estudiaron no se observa esta zona aunque aquí se hace referencia de las señales que se detectan

A continuación se presenta una tabla en la que se indican las señales debidas a caolinita

Si-O (Si tetraédrico)	AlO-H (Al octaédrico)	Al-O (Al octaédrico)	Grp. OH
1114 cm^{-1}	938 cm^{-1}	840 cm^{-1}	3695 cm^{-1}
1096 cm^{-1}	914 cm^{-1}	370 cm^{-1}	3620 cm^{-1}
1072 cm^{-1}	789 cm^{-1}	345 cm^{-1}	3670 cm^{-1}
1060 cm^{-1}			3650 cm^{-1}
1035 cm^{-1}			
1012 cm^{-1}			
794 cm^{-1}			
693 cm^{-1}			
471 cm^{-1}			
430 cm^{-1}			
411 cm^{-1}			
370 cm^{-1}			
345 cm^{-1}			H ₂ O en 1630 cm^{-1}

Tabla 4 2 1 Señales de IR debidas a caolinita

En los espectros de infrarrojo de las muestras 1, 5, 8 y 9 se identificaron señales correspondientes a caolinita como mineral principal⁽²¹⁾. Los vaciamentos de los que provienen éstas muestras son

- 1-** Mina Cruz del Muerto Coacoyula Guerrero
- 5-** Azufres (silíceos) Michoacán
- 8-** Duro Delgado Neutla Guanajuato
- 9-** Azufres Michoacán (seleccionado)

Muestras 2 x 3, en los espectros de infrarrojo de estas muestras se observan señales debidas al mineral alunita, las más importantes son una banda en 3485 cm^{-1} (¹⁰), esta señal se encuentra desplazada en las muestras 2 x 3 en los valores de longitud de onda siguientes 3482 cm^{-1} y 3484 cm^{-1} respectivamente. Para el mineral Alunita se informa también una señal de doblete en $802\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ (¹¹), que en la muestra 2 se encuentra en 796 cm^{-1} . Para la muestra 3, una de las señales del doblete no se pudo asignar.

El desplazamiento de las señales en general se atribuye a que se estudian mezclas de minerales y no compuestos puros.

En el espectro de la muestra 10 se identificaron las siguientes señales: una señal en 3452 cm^{-1} la cual se descarta como correspondiente a alunita ya que no es una banda bien definida sino una banda ancha de baja intensidad, a diferencia de las bandas finas encontradas en los espectros de las muestras 2 x 3 asociadas a la alunita, se observa una señal doble en $793\text{-}752\text{ cm}^{-1}$ pero por el análisis del espectro de infrarrojo de la muestra no se puede corroborar la presencia de alunita identificada por DRX. Para poder confirmar la presencia de alunita en esta muestra se espera identificar K en el análisis elemental cualitativo por fluorescencia de rayos X.

En los espectros de las muestras restantes (1, 7, 11 x 12) se identifican únicamente las bandas debidas a las vibraciones correspondientes a los enlaces que hay en la estructura de material arcilloso, no se observo una tendencia particular de comportamiento que se pudiera asociar con algun tipo específico de mineral.

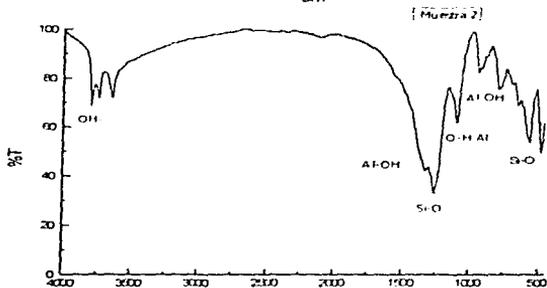
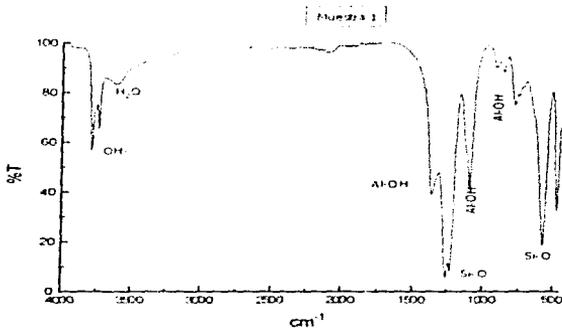
Se comprobó que la técnica de espectroscopia de infrarrojo no es una técnica concluyente en el estudio de minerales, sin embargo sirve como auxiliar para fundamentar la caracterización de los mismos teniendo como base un estudio como el de Difracción de Rayos X

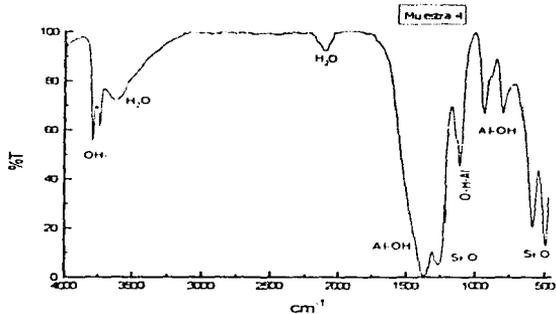
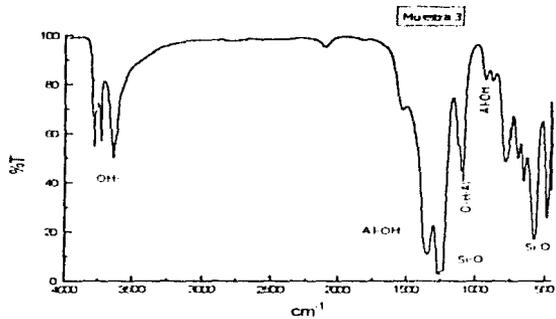
En el apéndice se incluyen todos los valores de las principales señales debidos a cada una de las muestras estudiadas¹

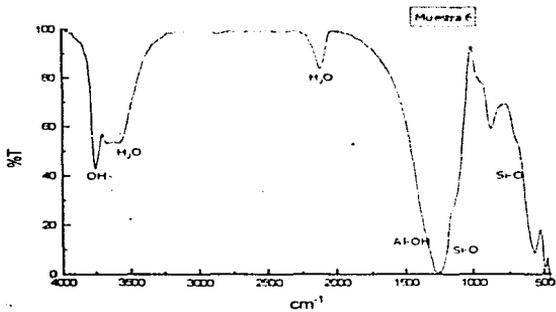
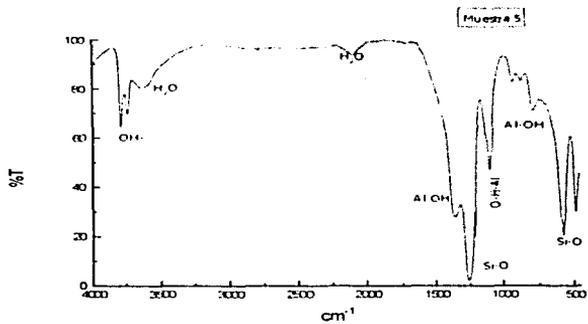
ESPECTROS DE INFRARROJO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

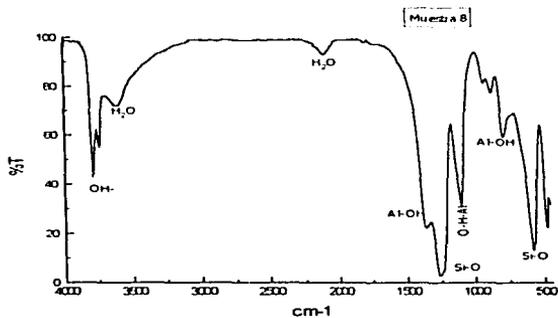
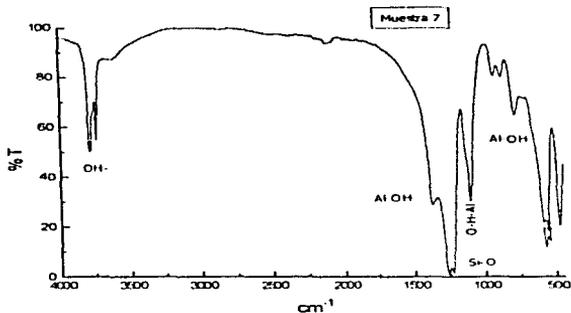
Preparación De Las Muestras

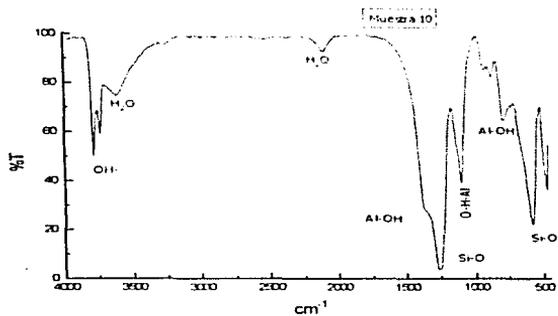
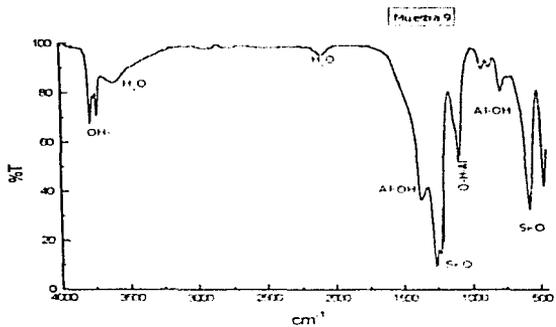
Las muestras se preparan molendolas hasta un tamaño aproximado de 300 mallas, posteriormente se preparan pastillas de KBr y muestra para el montaje en el aparato de infrarrojo

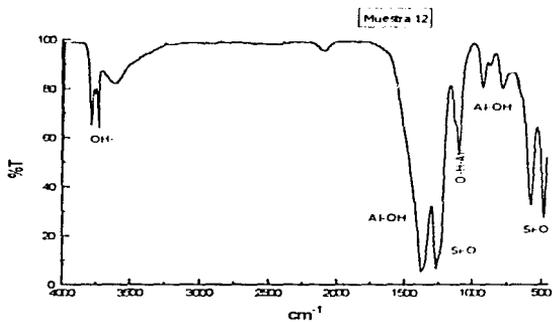


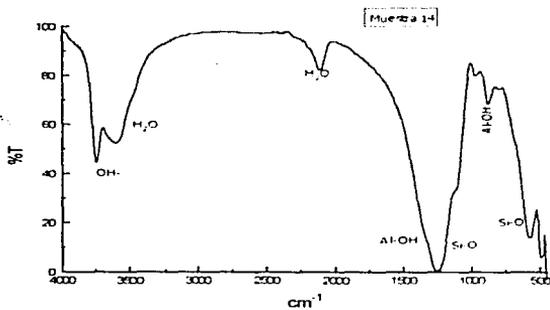
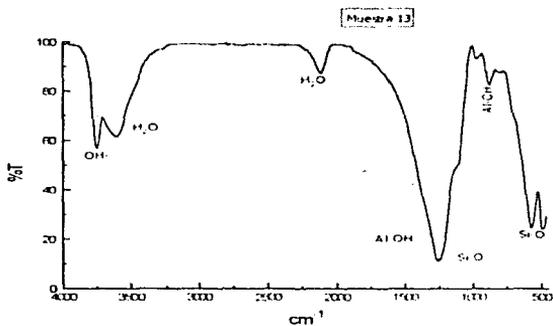












4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

A continuación se presenta la tabla 4.1 de resultados obtenidos por el método de fluorescencia de rayos X para elementos pesados ya que en todas las muestras para elementos ligeros se identificaron los elementos silicio y aluminio. En la tabla se muestran los picos $K_{\alpha 1,2}$ y K_{β} .

Muestra	Elementos	Ángulo	Intensidad (%)
1	Fe	57.7, 51.7	55, 36
	Ti	87.4, 86.4	13, 21
	Ca	113.2, 100.2	53, 10
	K	137, 118.2	36, 7
2	Fe	57.75, 51.8	50, 21
	Ti	86.2, 78	100, 48
	Ca	113.4, 100.3	86, 12
	K	137, 118.3	100, 27
3	Fe	57.8, 51.9	100, 45
	Ti	86.5, 77.5	81, 22
	K	137, 118.25	100, 37
4	Ti	86.4, 77.4	100, 60
5	Fe	57.5, 51.7	100, 40
	Ti	86, 77.2	100, 71
6	Fe	57.6, 51.9	56, 20
	Ti	87.3, 77.4	100, 27
	Ca	114.2, 100.3	100, 34
	K	137.5, 118.4	100, 77
7	Fe	57.7, 51.9	100, 68
	Ti	86.4, 77.5	100, 27
	K	137, 118.2	84, 14
9	Fe	57.6, 51.8	86, 25
	Ti	86.5, 77.2	100, 100

10	Fe	57.9, 51.7	37, 18
	Ti	86.4, 77.5	41, 14
	Ca	113.5, 100.5	52, 11
11	Fe	57.8, 52	100, 22
	Ti	86.3, 77.5	100, 27
	Ca	113.5, 100.4	100, 21
	K	137, 118.3	50, 10
12	Ti	86.4, 77.5	100, 77
13	Ti	86.5, 77.4	100, 68
	Ca	113.4, 100.4	100, 34
	K	137, 118.1	100, 82
14	Fe	57.8, 52	100, 86
	Ti	86.5, 77.5	100, 79
	K	137, 118.4	55, 10

Tabla 4.3.1 Resultados por Fluorescencia de Rayos X

Por el método de Fluorescencia de rayos X se realizó el análisis elemental cualitativo de las muestras

La composición de caolines en función de óxidos indica que están presentes óxidos de TiO_2 , Fe_2O_3 y Na_2O en cantidades menores al 2% de composición en los caolines ⁽¹⁰⁾. Los resultados obtenidos por FRX indican la presencia de estos elementos, en mayor o menor proporción dependiendo de la muestra que se analiza. Estos elementos identificados se pueden encontrar en forma de óxidos asociados a los minerales de las muestras estudiadas o pueden considerarse impurezas en forma de material amorfo dependiendo de la proporción en la que se encuentran.

Para las muestras **1, 9 y 12** en las que se identificó únicamente caolinita como mineral principal por la técnica de DRX, y por FRX se observan diversos elementos (tabla 4.3.7) En la muestra 12 se identifica sólo Titanio, por lo que se propone que la caolinita de esta muestra es la de mayor pureza, de acuerdo a lo anterior las siguientes muestras de mayor pureza son las muestras 9 y 1 respectivamente

Al someter a una inspección visual a la muestra 1, se observa una coloración crema tenue lo cual podría atribuirse al Fe presente, aunque para afirmar lo anterior hacen falta pruebas que nos permitan cuantificar los óxidos presentes y pruebas para la determinación del color que no se realizaron

La fórmula ideal de caolinita es $2[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$

Para las muestras **4, 5, 7, 8 y 14** en las que por DRX se identificaron caolinita y otros minerales se observan diversos elementos por FRX
En la muestra 4 solo se identificó titanio y en la muestra 5 se observa además de titanio, hierro En la muestra 7 se encontró potasio que se debe a la presencia de Illita confirmando los resultados obtenidos por DRX

La muestra 6 en la que se determinó haloisita e illita por DRX, por FRX se observan señales debidas a los siguientes elementos Ti, K, Ca y Fe El K presente se debe a Illita, Ti y Fe pueden estar presentes como óxidos o asociados a las estructuras minerales

La fórmula ideal de halorsita es $2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

La fórmula ideal de Illita es $[(\text{H}_2\text{O}, \text{K})_1 \text{Al}_6(\text{Si}, \text{Al})_{16} \text{O}_{40}(\text{OH})_8]$

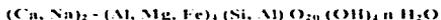
Con los resultados obtenidos en fluorescencia de rayos X se confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X metodo en polvos, va que para las muestras en las que se determino la presencia de alunita (muestras 2, 3, 13), por ERX se identifico la presencia de K (las señales debidas al K son de mayor intensidad en las muestras mencionadas) Por lo que se comprueba la presencia de alunita en las muestra 2, 3 y 13

La fórmula ideal de la *alunita* es $\text{KAl}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$

La muestra 10 en la que por el estudio de DRX en polvos se identifico la presencia de alunita, se descarta completamente al analizar los resultados obtenidos por ERX va que dada la ausencia de señales para potasio K el cual forma parte de la estructura de alunita no se encuentra presente en la muestra por lo que en la muestra 10 no hay alunita presente

En la muestra 13 que se determino la presencia de montmorillonita calcica debido a que por ERX se identificaron las señales debidas a calcio

Fórmula ideal de montmorillonita



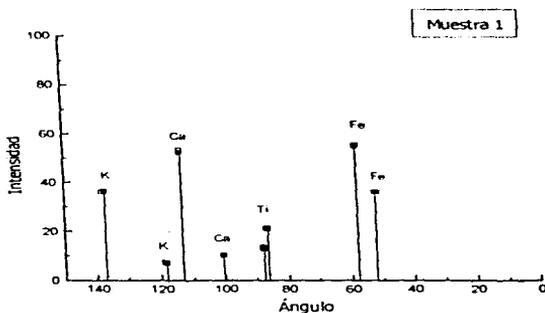
En la muestra 11 además de encontrar Fe, Ti y K se identifico Ca y al igual que en la muestra 6 se propone que se encuentra como óxido

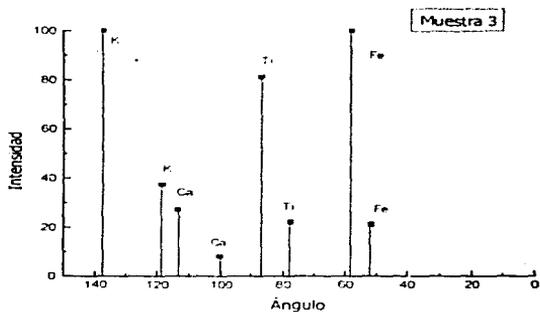
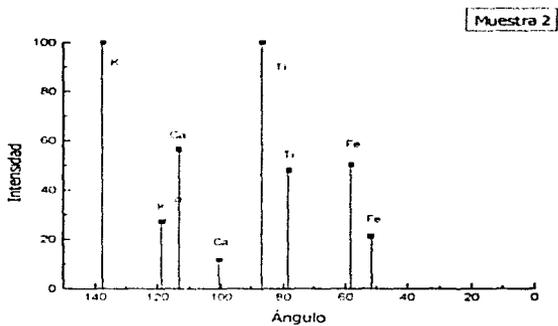
Difractogramas de fluorescencia de rayos X

Montaje de las muestras.

El montaje de las muestras se realizó en portamuestras de acero con rosea de bronce, ventana y portamuestras de teflon, reductor de aluminio, mylar, a excepción de las muestras 7, 11 y 14 para las cuales se preparó una pastilla en portamuestras de acero con rosea de bronce, mylar y ventana de teflon.

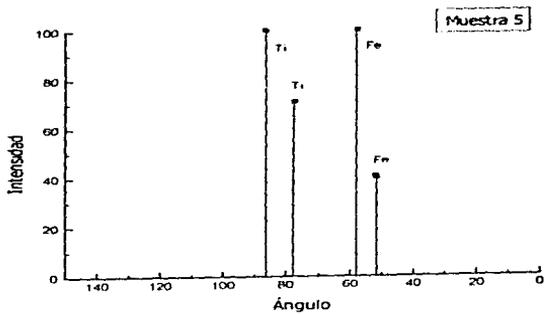
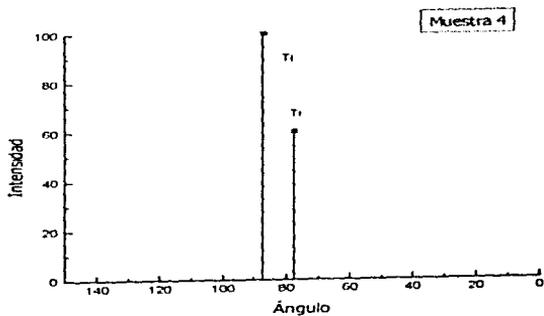
A continuación se presentan las gráficas de fluorescencia de rayos X con su análisis químico correspondiente.

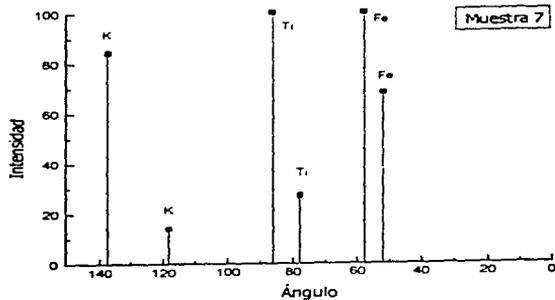
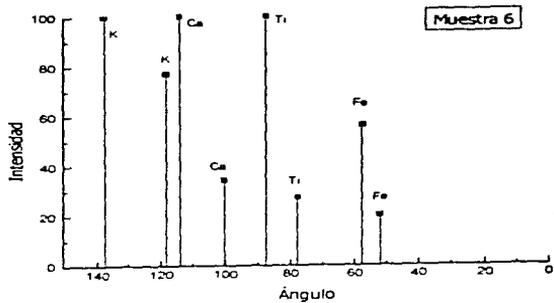


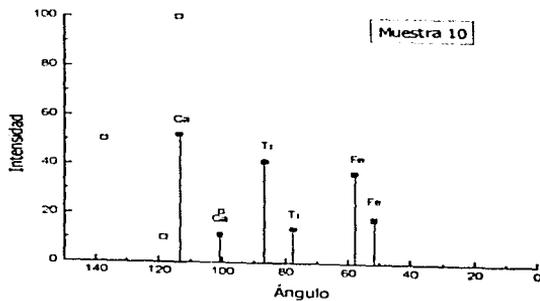
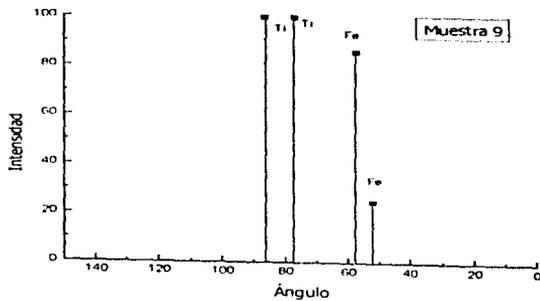


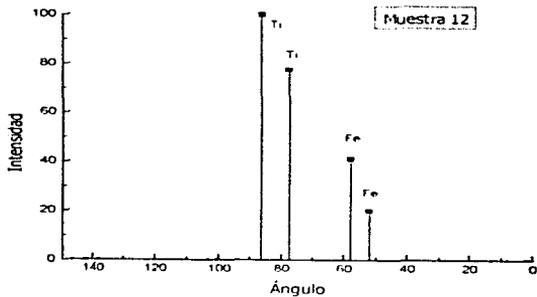
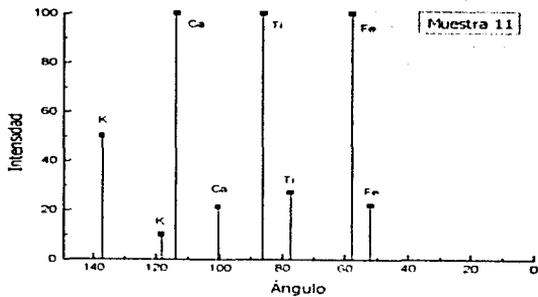
Resultados y Análisis

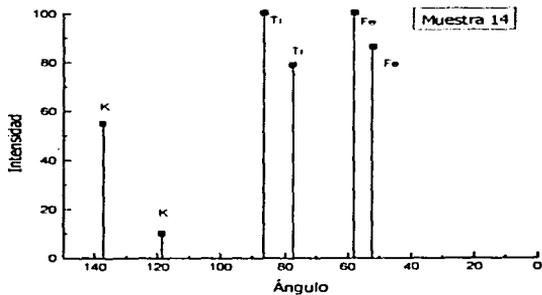
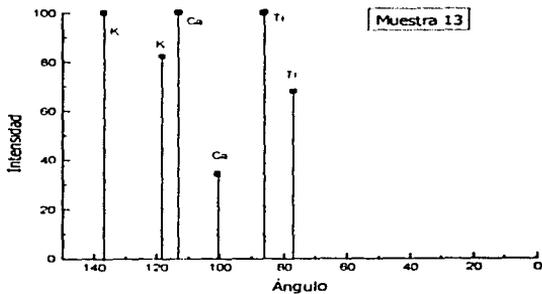
54











4.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Las muestras que se estudiaron por ATD fueron 4, 9 y 14

A continuación se presentan las reacciones termoquímicas que ocurren en las arcillas Caolinita. El primer cambio cristalino que se presenta en la caolinita es la deshidroxilación que ocurre a 450 °C, cuando hay señales de pérdida de peso se forma meta-caolin ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$). En la celda unitaria de la caolinita se encuentran 8 (OH) que se rompen dando origen a 4 (O²⁻) mas 4 H₂O. El (O²⁻) debe ser capaz de mantener la estructura original, guardando cierto orden. El calor requerido para completar la deshidroxilación es de 35,000 cal/g mol

El siguiente cambio notable que se presenta comienza alrededor de los 925 °C y corresponde a un pico exotérmico muy marcado que se registra a 980 °C en la curva ATD. Según estudios de Nakahira y Brindley¹⁹⁶⁰ lo que sucede en este punto es que repentinamente el meta-caolin cristaliza en una estructura de espinela, orientada de la misma manera que la caolinita original con la proyección de silice. Esta espinela rápidamente pasa a una estructura de mulita conservando la misma orientación original y la misma proyección de silice, la cual forma vidrio

A temperaturas mayores los cristales de mulita crecen y a 1200 °C se presenta un crecimiento de mulita secundaria dando un pequeño pico exotérmico en la curva D T A

Aparentemente no se forma cristobalita a partir de caolinita pura pero en arcillas menos puras es posible que haya formación de ésta

Montmorillonita. Este mineral retiene cantidades considerables de agua tanto en la superficie como entre las capas que conforman su estructura. Los grupos (OH) salen alrededor de los 450 °C para dar origen a un material de apariencia amorfa.

Se observa un pequeño pico a 800 °C, se forma una estructura de espinela la que al someterse a temperaturas mayores pasa a mulita y vidrio.

Silíce. Los minerales de SiO₂ son cuarzo, cristobalita y tridimita. La cristobalita se puede formar a partir de cuarzo a temperaturas elevadas, la tridimita tiene una estructura más abierta que el cuarzo. En el intervalo de calentamiento del cuarzo, al llegar a la temperatura de 300 °C la estructura se rompe, a 1000 °C lo que pudiera quedar de agua se pierde y a 1200 °C el cuarzo se convierte en cristobalita.⁽²⁶⁾

Se estudiaron por análisis térmico diferencial las muestras 4, 9 y 14, los termogramas se realizaron bajo condiciones normales de atmósfera y a una velocidad de 10 °C por minuto desde temperatura ambiente hasta 1400 °C.

Muestra	Pico endotérmico (temp. °C)	Pico exotérmico (temp. °C)
4	573.96	1008.04
9	514.14	1003.52
14	497.23	978.01

Tabla 4-4-1. Resultados de ATD.

Muestra 4 Por las técnicas de DRX y Espectroscopia de IR se ha determinado hasta el momento que los minerales principales que componen la muestra son caolinita y haloisita;

como se puede observar en el termograma correspondiente (Tabla 4.4.1) se observan dos inflexiones, la primera endotérmica a 573.96 °C, esta señal corresponde a la deshidroxilación, según R. C. Mackenzie cuando el pico endotérmico se presenta a la temperatura de 580 °C, se trata de una caolinita triclínica y por lo tanto desplazamientos en la temperatura a la que aparece esta señal indicarían la presencia de caolinitas desordenadas⁽¹⁷⁾. La señal endotérmica para esta muestra es muy cercana a los 580 °C por lo que podemos suponer se trata de una caolinita triclínica que conserva un mayor orden en su estructura.

Para haloisita la región de 500 °C-700 °C también corresponde a la deshidroxilación.

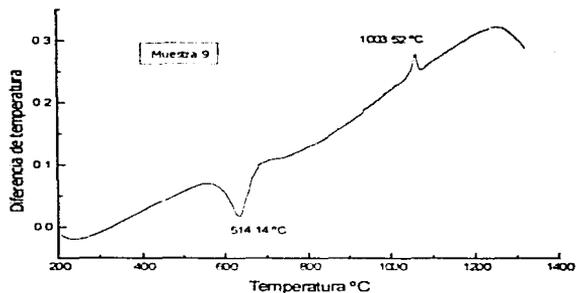
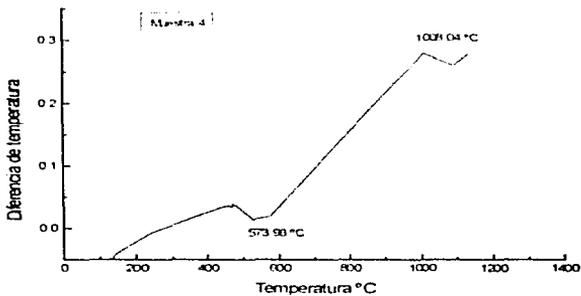
El segundo pico que se observa es un pico exotérmico en 1008.4 °C, el cambio que se presenta en es el paso de meta-caolín a una estructura de espinela, el cambio comienza alrededor de los 925 °C pero que se registra alrededor de los 980 °C⁽¹⁷⁾, en la muestra estudiada el máximo se presenta a 1008.04 °C, el desplazamiento se puede atribuir a la presencia de haloisita, además de los factores que provocan desplazamientos en las señales del termograma.

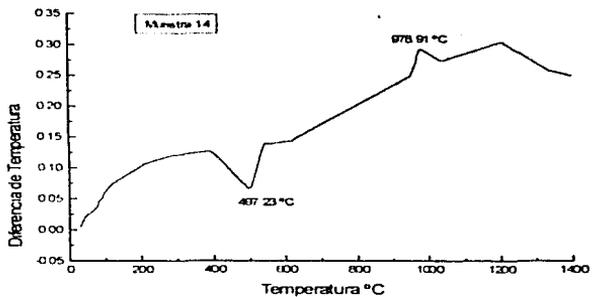
Muestra 9 - En esta muestra el mineral principal es caolinita y se observan únicamente dos señales, la primer señal endotérmica en 514.14 °C se relaciona con la deshidroxilación y como se mencionó en el análisis del termograma de la muestra 4 lo dicho por Mackenzie⁽¹⁷⁾ indica que la caolinita de la que se trata es una caolinita desordenada debido al desplazamiento en la temperatura que se presenta. El segundo pico exotérmico corresponde al paso de la estructura de meta-caolín a una estructura de espinela y se observa en 1003.52 °C.

Muestra 14 - En esta muestra se encontraron los minerales caolinita, haloisita y cuarzo. El termograma de la muestra presenta dos picos el endotérmico correspondiente a la deshidroxilación en la caolinita y haloisita y el segundo pico exotérmico correspondiente al cambio estructural de meta-caolín a espinela. Para cuarzo a la temperatura de 300 °C la estructura se rompe y a 1200 °C pasa a cristobalita, como se observa en el termograma el primer pico endotérmico en 497.23 °C, que según Mackenzie ⁽²⁸⁾ debiera aparecer en la región 500 °C- 700 °C podría indicar que la caolinita presente es desordenada, pero según Nakahira y Brindley ⁽²⁶⁾ es en 450 °C que ocurre la deshidroxilación.

Considerando que en la muestra se han identificado tanto caolinita, haloisita y cuarzo debemos considerar la influencia de los minerales presentes altera el comportamiento del material pudiendo atribuirse el desplazamiento del pico endotérmico a la presencia de cuarzo que como ya se mencionó su primer cambio se lleva a cabo a 300 °C, esto pudo influir en el desplazamiento, aunque no se conoce la cantidad de cuarzo presente en la muestra para determinar si realmente tendría una influencia notable o si se encuentra en cantidades pequeñas de tal forma que no se le pudiera atribuir efectos notables en el comportamiento del material. El pico exotérmico se registra a 978.91 °C, lo cual corresponde a lo previsto por Nakahira y Brindley ⁽²⁶⁾.

TERMIGRAMAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS





4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras que estudiamos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) son las siguientes 4, 9, 13 y 14. Se seleccionaron estas muestras debido a que son las más representativas dentro de los diferentes grupos de minerales que se encontraron en las muestras estudiadas.

Muestra 4, en la microscopía de esta muestra se observan placa muy compactas y partículas muy pequeñas, los materiales se identificaron con ayuda del "Atlas de Petrología de Microscopía Electrónica de Barrido"⁽¹⁾ y de acuerdo a lo que ahí se presenta esta microscopía corresponde a una caolinita de tamaño de partícula muy pequeño y no se observan cristales correspondientes a haloisita los que son en forma tubular o cilíndrica.

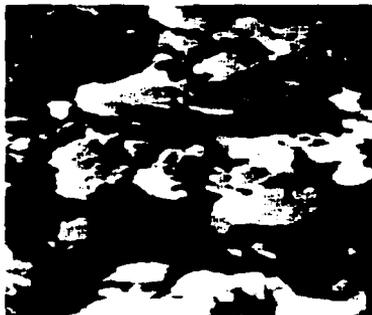


Figura 4.5.1. MEB muestra 4, aumento 3900x

Para la muestra 9, se observa al igual que para la muestra anterior, que el tamaño de partícula es muy pequeño lo que no permite observar la forma típica de caolinita aunque es más clara que para la muestra 4 ya que se observan placas muy compactas pseudohexagonales.

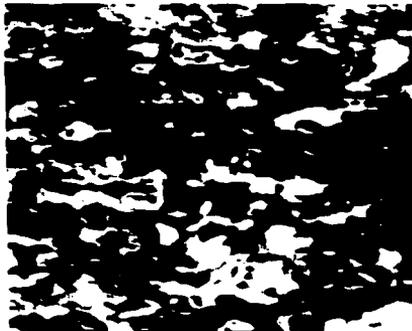


Figura 4.5.2 M E B muestra 9, aumento 3900x

Resultados y Análisis

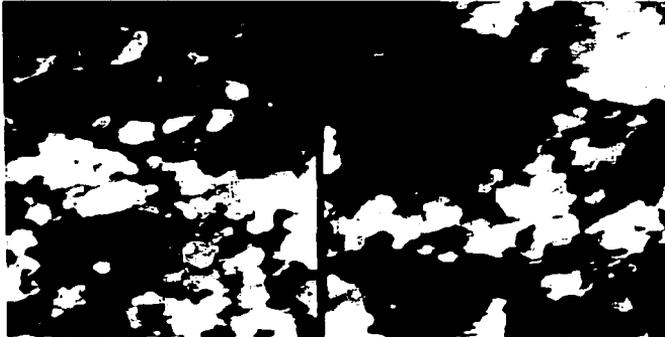


Figura 4.5.3. MEB muestra 14, aumento 10.000x

La muestra 14 presenta estructuras semejantes a las de las muestras 4 y 9, se observan placas debidas a caolinita de un tamaño de partícula pequeño

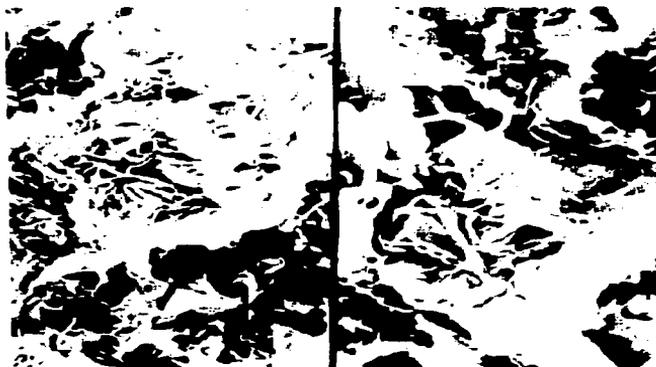


Figura 4.5.4. MIF B muestra 13, aumento izq. 2000x, der. 3000x.

Para la muestra 13 se observa claramente la forma estructural clásica de una esmectita que en ésta muestra se trata de montmorillonita (11)

En las muestras 4, 9 y 14 se observan, aunque no muy claramente las placas que conforman la estructura de caolinita, el tamaño de partícula es muy pequeño lo que hizo difícil la identificación de los minerales, pero el saber que el tamaño de partícula es muy pequeño es en beneficio de la aplicación de las caolinitas en la industria del papel con lo cual el estudio de estas muestras indica que su uso es apto para la industria del papel ya que el tamaño de

partícula requerido para su empleo es de alrededor de $2 \mu\text{m}^{(10)}$, que es el intervalo dentro del cual se encuentran las caolinitas estudiadas en este trabajo de tesis

De acuerdo a los resultados y el análisis de cada uno de ellos, a continuación se presenta una tabla en la que se muestran los minerales que constituyen cada una de las muestras caracterizadas

Muestra	Minerales
1	Caolinita
2	Caolinita, alunita y cuarzo
3	Caolinita y alunita
4	Caolinita y haloisita
5	Caolinita y cuarzo
6	Haloisita
7	Caolinita, ilita y cuarzo
8	Caolinita y cuarzo
9	Caolinita
10	Caolinita y cuarzo
11	Metahaloisita y cuarzo
12	Caolinita
13	Montmorillonita y alunita
14	Caolinita, haloisita y cuarzo

Los caolines propuestos como los mejores para emplearse en la industria del papel son los de las muestras 12, 9, 1, 4, 8 y 5 ya que se consideran como los de mayor pureza de las muestras estudiadas al contener como mineral principal únicamente a la caolinita en las muestras 12, 9 y 1 y además de caolinita, haloisita y cuarzo en las muestras 4 y 5 respectivamente

Las muestras seleccionadas provienen de los siguientes estados de la República 12 de Hidalgo, 9 de Michoacán, 1 de Guerrero, 4 de Hidalgo, 8 de Guanajuato y 5 de Michoacán.

La técnica de más ayuda en el estudio de minerales es la técnica de difracción de rayos X pero para obtener mejores resultados es necesario contar con estudios de otras técnicas, para proporcionar datos más exactos es necesario realizar estudios cuantitativos, (los cuales no se realizaron en el presente trabajo) con los que se obtienen datos de composición exacta de los minerales que se estudian

Se propone como trabajo posterior al estudio de caracterización, el tratamiento de los caolines seleccionados para su posterior aplicación en la industria del papel

5. Conclusiones

Se caracterizaron las muestras de caolin provenientes de los siguientes estados de la República Mexicana: Querétaro, Hidalgo, Zacatecas, Guerrero, Guanajuato, Michoacán y San Luis Potosí

Se obtuvieron los siguientes resultados:

I - En las muestras 1, 9 y 12 se identificó como el único mineral constituyente a la caolinita.

II - En las muestras 4, 8 y 5 se identificaron caolinita y haloisita y caolinita y cuarzo respectivamente

III - En las muestras 2 y 3 se identificaron los minerales caolinita y alunita

IV - En la muestra 13, montmorillonita

V - En la muestra 6, haloisita, en la muestra 11 metabaloisita, en la muestra 14 caolinita y haloisita

Por los resultados obtenidos en la caracterización, se propone a los caolines de los grupos I y II, como los de mayor pureza, por lo que se sugiere su aplicación en la industria del papel como pigmento o relleno, ya que requerirán de un tratamiento de purificación que constará de menos pasos y será más accesible y barato. El tratamiento de purificación que requieren las muestras, es el lavado y refinación de la arcilla, los métodos de refinación ya se han mencionado anteriormente en el capítulo 2.5 de esta Tesis y se propone emplear el método húmedo ya que dadas las características de las muestras y la naturaleza del método se obtendrán mejores resultados en la separación de impurezas, mejor color de los caolines

Conclusiones

71

y finalmente la arcilla se encontrara en las condiciones optimas para su empleo como pigmento o relleno en la manufactura de papel

6. APÉNDICE

VALORES PARA LOS DIVERSOS MINERALES ENCONTRADOS EN LAS
MUESTRAS, SEGÚN EL MÉTODO DE HANAWALT

A continuación se presentan algunos valores asociados a los minerales identificados
en las muestras estudiadas

Principales valores de Caolinita

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I.I.</i>
12.4	7.1390	100
20.0	4.4372	25.45
20.4	4.3520	32.72
21.2	4.1886	24.54
21.6	4.1126	19.09
24.8	3.5378	80.90
35.0	2.5616	18.18
35.6	2.5206	13.63
36.0	2.4928	19.09
38.6	2.3307	35.45
39.2	2.2966	22.72

Para la haloisita se tienen los siguientes datos

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I.I.</i>
12.0	7.3750	63.71
20.0	4.4394	46.01
24.6	3.6187	32.74
35.0	2.5636	18.58
37.8	2.3799	16.81

Para metahalosita

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I.I.</i>
11.8	7.4995	15.25
20.0	4.4394	8.47 6.4
25.0	3.5617	18

Apéndice

Para ilita

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
8.4	10.526	41.44
18.1	4.9009	26.12
21.7	4.0953	24.32
24.2	3.6778	19.82

Para cuarzo

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
5.2	16.994	15.44
14.0	6.3256	12.20
15.1	5.8671	5.70

Para montmorillonita

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6.5	13.808	14.03
17.2	5.1552	3.25
20.0	4.4994	25.20

Para alunita

<i>2θ</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
15.0	5.9060	5.35
17.6	5.0390	2.67
25.5	3.4930	12.50

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ESPECTROS DE INFRARROJO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Se muestra a continuación los valores asignados a las señales identificadas por el método de espectroscopia de infrarrojo para cada una de las muestras estudiadas

Muestra 1

Bandas en 3694 y 3620 cm^{-1} debidas a los grupos OH-, 1112 , 1032 cm^{-1} para Al-OH, 914 cm^{-1} para O-H-Al, 714 cm^{-1} para Si-O-R, 470 cm^{-1} para R-OH

Muestra 2

Bandas en 3694 y 3620 cm^{-1} , 1032 , 912 , 796 , 692 , 628 , 600 , 540 , 472 cm^{-1}

Muestra 3

Bandas en 3594 , 3620 , 3484 , 1098 , 1033 , 1010 , 914 , 794 , 754 , 692 , 628 , 600 , 540 , 472 cm^{-1}

Muestra 4

Bandas en 3694 , 3620 , 1102 , 1036 , 1010 , 914 , 792 , 755 , 699 , 542 , 474 cm^{-1}

Muestra 5

Bandas en 3694 , 3482 , 3670 , 3650 , 1098 , 1033 , 1012 , 914 , 792 , 752 , 692 , 540 , 472 cm^{-1}

Muestra 6

Bandas en 3632 , 3526 , 3393 , 1022 , 752 , 536 , 476 cm^{-1}

Muestra 7

Bandas en 3694 , 3620 , 1114 , 1032 , 1010 , 914 , 792 , 752 , 694 , 538 , 470 cm^{-1}

Muestra 8

Bandas en 3694 , 3620 , 3446 , 1100 , 1034 , 914 , 792 , 754 , 694 , 540 , 472 cm^{-1}

Muestra 9

Bandas en 3696 , 3620 , 3438 , 1114 , 1034 , 1010 , 914 , 794 , 754 , 696 , 540 , 470 cm^{-1}

Muestra 10

Bandas en 3694 , 3620 , 3452 , 1110 , 1034 , 914 , 793 , 752 , 690 , 540 , 470 cm^{-1}

Muestra 11

Bandas en 3696 , 3624 , 3450 , 1036 , 912 , 800 , 752 , 690 , 536 , 470 cm^{-1}

Muestra 12

Bandas en 3692 , 3620 , 3652 , 3448 , 1116 , 1036 , 1012 , 914 , 796 , 754 , 692 , 542 , 474 cm^{-1} .

Muestra 13

Bandas en 3630 , 3428 , 1024 , 754 , 534 , 476 cm^{-1}

Muestra 14

Bandas en 3630 , 3426 , 1026 , 822 , 754 , 534 , 474 cm^{-1}

CLASIFICACION DE ARCILLAS

Para asignar la clasificación a las arcillas, no existe un acuerdo que establezca las reglas a seguir para incluir un tipo de arcilla dentro de una clasificación, así que existen muchas maneras de clasificarlas, ya sea por su apariencia externa, propiedades, aplicaciones, origen geológico, composición química, por la distancia que existe entre las capas que conforman su estructura

Clasificación de Arcillas de acuerdo a sus componentes, propiedades y usos

Arcilla compuesta Esta arcilla contiene una gran proporción de otros minerales además de los que componen a la arcilla

Arcilla esméctica Es la que no forma pasta al mezclarse con agua, es de color verde o amarillento, suave al tacto y de fractura concoidea

Figulina Esta arcilla contiene caliza, arena y óxidos de hierro. Es de uso corriente en alfarería, se destie fácilmente con agua y conserva muy bien la forma adquirida, cocida toma un tinte rojizo

Pizarrosa Esta arcilla presenta una estructura, pero sin sufrir un metamorfismo

Plástica La arcilla que se moldea con facilidad

Arcilla refractaria Este tipo de arcilla presenta una alta resistencia al calor, resiste temperaturas superiores a los 1500° C, contiene gran proporción de caolín algo de cuarzo y ningún componente atacable por ácidos. Se emplea en la fabricación de crisoles, hornos, moldes para metales, etc

Arcilla roja Es el material de depósito de muchos fondos oceánicos, cubre alrededor del 60% de la superficie submarina ⁽¹⁾

CLASIFICACIÓN DE ACUERDO AL TIPO DE CAPA DE LA ARCILLA

Capa 1:1	
Subgrupo	Serpentina-Caolin
Especies	Serpentinas, caolines Serpentinas crisolita, antigorita, lizardita, bertierina Caolines caolinita, dickita, nacrita, halloysita
Capa 2:1	
Subgrupo	Talco-Pirofilita
Grupo Esmectita	Especies Saponita, hectorita, montmorillonita, beidelita, nontronita
Grupo Vermiculita	Especies biotita, phillogopita, lepidolita,
Grupo Illita	moscovita, paragonita, margarita,
Grupo Mica	donbasita, sudoita, cookcita

Tabla 6.1 Clasificación de arcillas por tipo de capa

Otro tipo de clasificación es de acuerdo al tamaño del espacio intersticial entre las capas que conforman la estructura de la arcilla, el cual es característico de para cada tipo de arcilla. Se subdividen en cuatro principales grupos

Grupo	Tamaño aprox. del espacio intersticial en Å
Kanditas	7
Ilitas	10
Esmectitas	15
Vermiculitas	14-5
Zeolitas	25

Tabla 6.2 Clasificación de arcillas por distancia interplanar

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1-Duane M. Moore & Robert C Reynolds Jr**
X-RAY DIFFRACTION AND THE IDENTIFICATION AND ANALYSIS OF CLAY MINERAL.
Oxford Univ. Press
Oxford, N.Y.
1989
- 2-Deer, Howie and Zussman**
AN INTRODUCTION TO THE ROCK FORMING MINERALS
Longman Scientific and Technical
Copublished in the U.S. with John Wiley and Sons Inc
1966
- 3-A. I. Avgustmik**
CERAMICA
Editorial Reverte, S.A.
Mexico
1983
- 4-J. Newell Stephenson (editor)**
PULP AND PAPER MANUFACTURE VOL. II PREPARATION OF STOCK FOR PAPER MAKING
Mc Graw-Hill Book Co. Inc
New York
1980
- 5-Essam E. El-Hinnawi**
METHODS IN CHEMICAL AND MINERAL MICROSCOPY
Elsevier Publishing Company
Amsterdam, London, New York
1966
- 6-Paul F. Keer**
OPTICAL MINERALOGY
Fourth Edition
Mc Graw-Hill Publishing Company
New York
1977

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Bibliografía**7-INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 1969**

F H Norton
FINE CERAMICS, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS
McGraw-Hill
1969

8-F H Norton
FINE CERAMICS, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS
McGraw-Hill
1970

9-F Singerand S Singer
CERAMICA INDUSTRIAL, VOL I
Ediciones URMO
1971

10-Temple C Patton
PIGMENT HANDBOOK VOLUME I PROPERTIES AND ECONOMICS
Wiley-Interscience Publication
1973

11-C Klem and C S Hurlburt Jr
MANUAL OF MINERALOGY
Twentieth Edition
John Wiley & Sons
New York
1985

12-James P Casey (editor)
PULP AND PAPER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY VOL III
Third Edition
Wiley-Interscience Publication
New York
1981

13-D H Solomon and D G Hawthorne
CHEMISTRY OF PIGMENTS AND FILLERS
Krieger Publishing Company
Malabar, Florida
1991

14-PRINCIPLES OF CERAMIC PROCESSING

15-R C T Slade, T W Davies, H Atakul, R M Hooper, D J Jones *Journal of Material Science*, 27, 2490-2500, (1992)

16 y 17-Manuales ASTM DE 1991

18-H Bennett and G.J. Oliver
XRF ANALYSIS OF CERAMICS, MINERALS AND ALLIED MATERIALS
John Wiley & Sons
New York
1992

19-J A. Gadsen
INFRARED SPECTRA OF MINERAL AND RELATED INORGANIC COMPOUNDS
Butterworths
U.S.A., 1975

20-V C. Farmer and J.D. Russel. *Spectrochimica Acta*, 20, 1149-1173, (1964)

21-B D. Collity
ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION
Addison-Wesley Publishing Co. Inc
New York
1967

22-Sachinath Mitra
FUNDAMENTALS OF OPTICAL, SPECTROSCOPIC AND X-RAY MINERALOGY
John-Wiley & Sons
Nueva Delhi
1989

23-J M. Serratos, A. Hidalgo, J.M. Vinas. *Nature*, 195, 486, (1962)

24-Kirk-Othmer (editor)
ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA TOMO II
1ª edición en español
Editorial Hispanoamerica
Mexico
1962

25-Tarjetas de Hanawalt

26-F H. Norton
ELEMENTS OF CERAMICS
2nd edition
Addison Wesley Publishing Company
1974

27-R Tertian and F. Vaisse
PRINCIPLES OF QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS
Heyden & Son Ltd
London

Bibliografía

82

1982

28-R C. Mackenzie (editor)
DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS VOL. I FUNDAMENTAL ASPECTS.
Academic Press
New York
1970

29-John W. Salisbury, I. S. Walter, N. Vergo, D. M. D'Aria
INFRARED (2.1-25 μm) SPECTRA OF MINERALS
The Johns Hopkins University Press
1991

30- Ralph E. Grim
CLAY MINERALOGY 2nd edition
McGraw-Hill Book Company
New York
1968

31- Martha E. Sosa (editora)
QUIMICA INORGÁNICA VI CUADERNOS DE POSGRADO #29
Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
1990

32-Joann E. Welton
SEM PETROLOGY ATLAS METHODS IN EXPLORATION SERIES
The American Association of Petroleum Geologists
USA
1984