



**Universidad**  
**Zaragoza**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRANSFORMACIONES MINERALES EN EL PROCESO DE  
COCCIÓN DE ARCILLAS BAUXÍTICAS Y SU RELACIÓN CON  
PROPIEDADES FÍSICAS DE REFRACTARIOS**

**GRADO EN GEOLOGÍA**

**Trabajo de fin de grado**

**GUILLERMO HERRERO CAMBRA**

**DIRECTOR DEL PROYECTO: ALFONSO YUSTE OLIETE**

**Zaragoza, Diciembre de 2020**

**ÍNDICE**

1. ABSTRACT	2
2. INTRODUCCIÓN	2
3. OBJETIVOS	3
4. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y CONTEXTO GEOLÓGICO	3
5. METODOLOGÍA	6
5.1. Difracción de rayos-x (DRX)	7
5.2. Microscopía de luz transmitida y reflejada	7
5.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	8
5.4. Propiedades físicas de las probetas	8
5.4.1. Densidad, contracción lineal y pérdida de peso	8
5.4.2. Color	8
5.4.3. Porosidad	9
5.4.4. Test de carga puntual	9
5.5. Geoquímica	10
6. RESULTADOS	10
6.1. Difracción de rayos-X (DRX)	10
6.2. Microscopía de luz transmitida y reflejada	11
6.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	13
6.4. Propiedades físicas de las probetas	17
6.4.1. Densidad, contracción lineal y pérdida de peso	17
6.4.2. Color	17
6.4.2.1. Sistema Munsell	17
6.4.2.2. Sistema CIE L*a*b*	18
6.4.3. Porosidad	18
6.4.4. Test de carga puntual	20
6.5. Geoquímica	21
7. DISCUSIÓN	21
7.1. Transformaciones minerales y texturales	21
7.2. Propiedades físicas	24
8. CONCLUSIONES	26
9. BIBLIOGRAFÍA	27

## **1. ABSTRACT**

This research focuses on the mineral and textural transformations during the firing process (from 1000 to 1300°C) of a bauxite sample from the Sant Mamet Mountain Range (Lérida). This sample, mainly made of bohemite, iron oxides and kaolinite, was mixed in a 90/10 ratio with a clay from the Escucha Fm, mainly composed by quartz and illite. Both the raw and the fired samples at different temperatures were analyzed by X-ray diffraction, optical and electronic microscopy as well as geochemically characterized by X-ray fluorescence. Also, their physical properties were determined, including density, linear shrinkage, colour, porosity and point load resistance. The clays were destabilized at 1000° and transformed to mullite but they kept their morphologies at this temperature. At this temperature, Fe and Al oxyhydroxides were destabilized too. At increasing firing temperatures, more mineral phases as quartz and hematite began to destabilize leading to the formation of a vitreous phase, which gave rise to the crystallization of abundant mullite, clearly the most abundant phase at 1200 and 1300°C. With increasing temperature, mullite composition shows lower Si/Al rate and thus, it is closer to empirical mullite formula. With regard to physical properties, variations in density, linear shrinkage, weight loss, total porosity, average pores size and results in point load test are related to the destabilization of the initial mineral phases, the formation of the vitreous phase and the subsequent crystallization of mullite. Changes in colour are due to the initial crystallization of hematite and its subsequent destabilization.

## **2. INTRODUCCIÓN**

Un material refractario es aquel capaz de resistir altas temperaturas sin sufrir roturas o deformaciones. Se caracterizan por tener un alto punto de fusión, resistencia mecánica a alta temperatura y resistencia al ataque químico de cualquier naturaleza (Ryan, 1978).

España lidera la producción, facturación y desarrollo tecnológico del sector cerámico a nivel mundial, correspondiendo a la fabricación de cerámicas refractarias un 2% de la misma (Regueiro, 2002). Los materiales refractarios están integrados tanto en nuestra cotidianeidad como en campos aplicados más específicos. Los productos refractarios más comunes son los ladrillos refractarios, pero también son cerámicas refractarias ciertos componentes de los cohetes, reactores, automóviles y material de laboratorio (Galán y Aparicio, 2006). Los refractarios básicos junto a los silicoaluminosos lideran la producción. Ambos se sitúan en torno al 25%, seguidos por los de alto contenido en alúmina (12-15%), mientras que los materiales especiales no representan más de 2-3% (Criado et al., 1994). Entre las materias primas de gran interés en la fabricación de refractarios se encuentran las bauxitas. Las bauxitas son rocas ricas en alúmina con bajos contenidos en elementos alcalinos, alcalinotérreos y sílice. El término “mineral bauxita” se refiere a las bauxitas que son económicamente explotables, las cuales poseen una cantidad no menor de 45-50% de  $Al_2O_3$  y no más de un 20% de  $Fe_2O_3$  (Valenton, 1972).

La finalidad del presente trabajo es el estudio de las transformaciones minerales y texturales que tienen lugar en el proceso de cocción, a diferentes temperaturas, de arcillas bauxíticas, y su influencia en la variación de las propiedades

físicas de los materiales cocidos, así como el interés que esa modificación de las propiedades físicas tendría en relación con su uso en la producción de los materiales refractarios previamente citados.

Durante la cocción de materiales ricos en Al, como bauxitas y arcillas ricas en caolinita, se producen transformaciones mineralógicas y texturales, que incluyen la vitrificación y la formación de nuevas fases minerales como el nesosilicato mullita o el óxido corindón (e.g.: Pontikes et al., 2009; Laita y Bauluz, 2018; Laita et al., 2019).

La mullita se caracteriza por tener excelentes propiedades, tales como resistencia mecánica, altos módulos de ruptura, alta refractariedad y buena resistencia al choque térmico, resistencia a la abrasión mecánica y a la termoerosión (erosión por llama), así como otras que quedan pormenorizadas, entre otros, en los trabajos de Jain (1998) y Schneider et al. (1994). Su elevado punto de fusión (mayor que 1800 °C) y sus buenas propiedades convirtieron a este material en el más versátil y noble en cuanto a usos para altas temperaturas dentro del sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  y, por lo tanto, éste es el material refractario silicoaluminoso por excelencia que está presente en la mayoría de los materiales refractarios de uso tecnológico (Moreno, 2014).

### **3. OBJETIVOS**

En consecuencia con lo planteado en el apartado anterior, los objetivos del presente trabajo Fin de Grado son los siguientes:

- Investigar las transformaciones minerales y texturales que tienen lugar durante el proceso de cocción a alta temperatura de materiales bauxíticos.
- Determinar las relaciones existentes entre estas reacciones minerales, las características del material de partida y las propiedades físicas de las piezas cocidas.
- Relacionar las conclusiones extraídas en los puntos anteriores con el interés potencial de la muestra estudiada en lo referente a la producción de cerámicas refractarias.

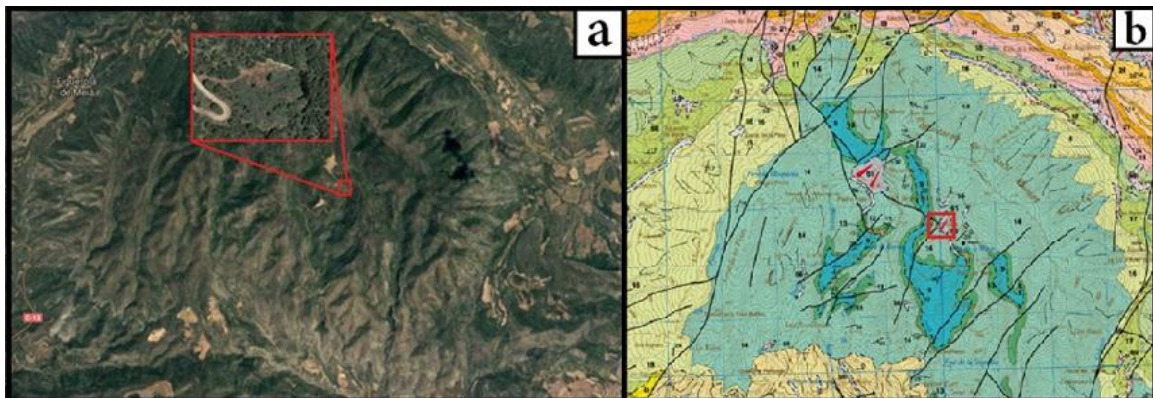
### **4. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y CONTEXTO GEOLÓGICO**

Una de las cuatro regiones principales de bauxitas en España la constituyen las Sierras Marginales del Pirineo Catalán (Molina, 1991). En éstas, aparecen importantes afloramientos de bauxitas en cuatro escamas de cabalgamiento: Montroig, Sant Jordi, Sant Mamet y Boada (Molina et al., 1994). El estudio se ha realizado sobre probetas cocidas fabricadas a partir de una arcilla bauxítica procedente de la sierra de Sant Mamet (Lérida). En concreto, los materiales objeto de este estudio proceden de un afloramiento en una antigua cantera situada en la vertiente SW del Domo de Sant Mamet, a 1040 m de altitud, a la que se accede por pista forestal, encontrándose a 7,9 Km al SE de Figuerola de Meiá y a 8,5 Km al N de Alós de Balaguer (Lérida) (Figura 1a).

Desde el punto de vista geológico, las Sierras Marginales, limitadas por los cabalgamientos de Montsec al norte y el cabalgamiento inferior de las Sierras Marginales al sur, están consideradas el manto más meridional de los que forman la Unidad Surpirenaica Central, y el margen N de la cuenca de antepaís del Ebro. Las

Sierras Marginales están formadas por un conjunto plegado e intensamente fracturado de sedimentos de edad comprendida entre el Triásico y el Oligoceno.

Los materiales que constituyen la sierra de Sant Mamet, fundamentalmente triásicos y jurásicos, cabalgan sobre materiales terciarios correspondientes al Eoceno superior y Oligoceno inferior. Desde el punto de vista estructural, el anticlinal de Sant Mamet presenta una forma cartográfica de domo, con buzamientos generalmente suaves que no exceden los  $30^\circ$  (Figura 1b). El núcleo del domo no presenta una curvatura uniforme y una densa red de fracturas complica la estructura (Figura 1b). Limita al S con la fractura de Alòs-Montargull y al N con el cabalgamiento de Montsec (Figura 1b).



**Figura 1:** a) Vista por satélite del Domo de Sant Mamet con detalle ampliado del afloramiento; b) Segmento de la Hoja 328 Artesa de Segre (Saula et. al. 2000) correspondiente al área que aparece en la foto a), representativo de la litología que compone el Domo y las zonas colindantes. Tonos azulados corresponden a materiales jurásicos, verdosos a cretácicos y rosados y anaranjados a paleoceno y eoceno.

La base del cabalgamiento de los materiales mesozoicos sobre los terciarios en la sierra de San Mamet está constituida por lutitas y yesos rojos y grises en facies Keuper. La transición, gradual, desde el Muschelkalk viene representada por la presencia de carbonatos. Estos son dolomías brechoides con cantos centimétricos a decimétricos de dolomías, cementadas por cemento esparítico. Se interpreta que forman ciclos mareales somerizantes y se depositaron en una laguna con influencia marina. Los yesos, con litofacies laminadas y nodulosas, presentan intercalaciones de lutitas rojas. El espesor de esta unidad se desconoce, pero se le atribuye como mínimo una potencia de 70 m (Saula i Briansó y Samsó Escolà, 2000).

Al Keuper le siguen materiales del Jurásico representados por un conjunto de calizas, dolomías y localmente yesos en la base, margas en la parte intermedia y dolomías en la parte superior. Localmente, los metros basales del conjunto pueden corresponder al Retiense. El primer tramo carbonatado está constituido por una sucesión que comienza con calizas beige-amarillentas en capas de espesor generalmente decimétrico, en las que la presencia del foraminífero *Aulotortus friedli* (Kristian-Tollmann) determina una edad Retiense (Calvet, 1996). Por encima aparecen areniscas y lutitas de color rojo vinoso estratificadas en capas de espesor centimétrico y decimétrico. A estas se superponen depósitos inter a supramareales de edad Hettangiense constituidos por calizas micríticas grises con estratificación muy fina. A continuación, aparecen dolomías brechoides estratificadas masivamente interpretadas como depósitos de sabkha o lagoon hipersalino con depósitos de dolomita y anhidrita.

(Garrido-Megías y Ríos, 1972; Faure, 1984). Por último, se aprecia la presencia de calizas grises y blanquecinas estratificadas en capas de potencia centimétrica y decimétrica y ordenadas en ciclos estratocrecientes interpretados como secuencias mareales somerizantes.

Se da paso mediante contacto concordante al Lías superior: una unidad de margas negras (ocres por alteración) y calizas y margocalizas ocres de 60 m de espesor identificada como una facies de plataforma distal.

De forma también concordante se encuentran las dolomías masivas del Dogger y las dolomías laminadas del Malm. Las primeras son dolomías de grano muy grueso, porosas y con numerosas cavidades mientras que las segundas están formadas por un conjunto compacto de dolomicritas en capas centimétricas planares.

Un contacto discordante separa las capas infrayacentes del Cretácico superior que viene representado por dos niveles muy marcados. En primer lugar, aparece el Santoniense-Campaniense inferior, que consiste en un nivel de areniscas y gravas de cuarzo, lutitas versicolores y calizas ocres. En esta unidad se combinan facies fluviales (areniscas, gravas y lutitas), facies pantanosas (margas oscuras) y biostromas (niveles de rudistas). El límite inferior de la unidad es un contacto neto, localmente erosivo. Por encima aparece el Campaniense-Maastrichtiense, de carácter netamente marino. Está representado por el tramo de calizas más potente del dominio de las Sierras Marginales. Está formada por dos tipos de facies principales: calizas bioclásticas "grainstones" y "packstones" ocres con gran cantidad de fósiles, y calizas grises de grano fino "packstones" y "wackestones" con numerosos foraminíferos.

El yacimiento bauxítico del que proceden los materiales objeto del estudio, así como otros presentes en esta zona, constituyen mineralizaciones de tipo sedimentario debidas a procesos de lateritización relacionados con la laguna estratigráfica que abarca desde el Jurásico medio hasta el Cretácico medio. Como resultado de este proceso de lateritización se originan las bauxitas. Todas las bauxitas de la zona aparecen rellenando cavidades cársticas en las calizas mesozoicas (Casanovas Petanas, 2000).

La bauxita objeto de este trabajo se mezcló con una arcilla de la formación Escucha. Dicha formación está constituida por arenas y arcillas con capas de lignitos que constituyen facies fluviales, lagunares, de transición y marinas, que a su vez son representativas de los diversos subambientes de un sistema de depósito deltaico dominado por las mareas o delta-estuario que evoluciona verticalmente a un sistema deltaico dominado por el medio fluvial (Querol y Salas, 1991).

## 5. METODOLOGÍA

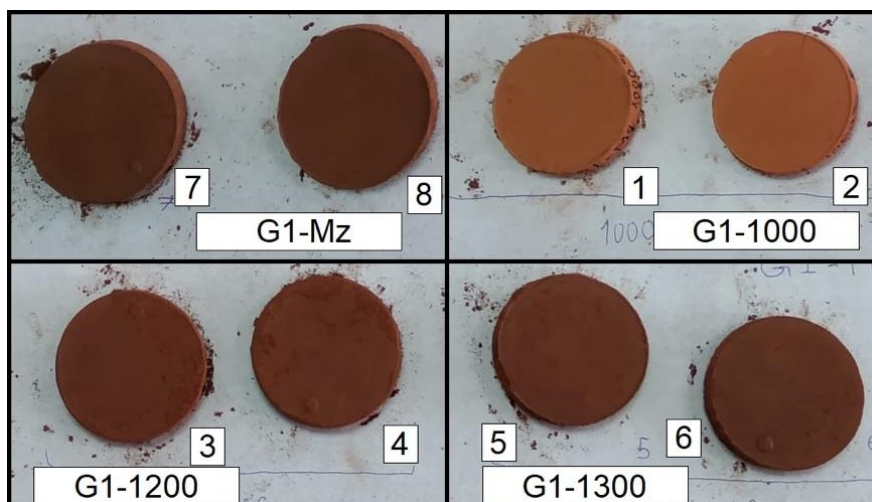
Se tomaron aproximadamente 3 kg de muestra de bauxita del afloramiento anteriormente citado, que fue siglada como SMD-1G. La muestra fue triturada en una trituradora de mandíbulas. Una parte representativa de la muestra triturada (aproximadamente 300 g) se utilizó para el estudio mineralógico por difracción de rayos-X. El resto de la muestra fue molido en un molino de aros de hierro y tamizado con un tamiz de luz de malla de 100µm. Como se ha comentado en el apartado anterior, este material fue mezclado con una arcilla caolinífera perteneciente a la Formación Escucha (siglada como JR1-314) en una proporción 90/10 (90% de bauxita, 10% de arcilla caolinífera) con el objeto de incrementar la plasticidad y facilitar la fabricación de las probetas para su posterior cocción a diferentes temperaturas. El material resultante de la mezcla (siglado como G1-Mz) se destinó a la fabricación, por prensado, de 10 probetas con dimensiones aproximadas de 8x50 mm (altura x diámetro).

Para llevar a cabo el estudio sólo se emplearon 8 de las 10 probetas, ya que dos de ellas estaban fracturadas. Las dimensiones exactas de las probetas se pueden apreciar en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Dimensiones de las probetas estudiadas expresadas en milímetros.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Diámetro (mm)</b>	50,15	50,25	50,46	50,40	50,39	50,31	50,37	50,24	No válidas para	
<b>Altura (mm)</b>	7,93	7,80	8,08	8,42	7,54	7,05	7,94	7,95	el ensayo	

De las 8 probetas (Figura 2), dos se conservaron en crudo y, del resto, se cocieron dos probetas a cada una de las siguientes temperaturas: 1000°C, 1200°C y 1300°C (Figura 2), a las que de aquí en adelante se referirá como G1-1000, G1-1200 y G1-1300, respectivamente. La cocción de las mismas se realizó en un Horno Tecno-piro PR4T programado para aumentar la temperatura a razón de 200°C/hora y permaneciendo 2 horas a la temperatura máxima una vez alcanzada la misma.



**Figura 2.** Probetas en crudo y cocidas a diferentes temperaturas empleadas en el trabajo.

A continuación, se detallan las técnicas metodológicas empleadas para la consecución de los objetivos propuestos.

### **5.1. Difracción de rayos-x (DRX)**

La identificación de las fases minerales presentes en el material estudiado y su semicuantificación se realizó mediante difracción de rayos-X. Se analizó la composición mineralógica de la fracción total de la muestra de partida, así como de la muestra de arcilla caolinífera y de la mezcla de ambas en el porcentaje comentado anteriormente. De la muestra bauxítica y de la arcilla caolinífera se analizó, además, la composición mineralógica de la fracción arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ). También se analizó la composición mineralógica de muestra total de las probetas cocidas a las diferentes temperaturas.

Para la preparación de las muestras para el análisis mineralógico de muestra total se cuarteó una parte representativa, que fue molida en mortero de ágata hasta conseguir una granulometría homogénea (Martín et al., 2005), y posteriormente fue tamizada con un tamiz de luz de malla de 53  $\mu\text{m}$ .

Para el análisis de la fracción arcilla se prepararon agregados orientados siguiendo las siguientes fases (Martín et al., 2005): 1) disgregación de la muestra triturada en agua destilada mediante agitación mecánica durante aproximadamente 2 horas; 2) extracción de la fracción inferior a 20  $\mu\text{m}$  por sedimentación (ley de Stokes) y, a partir de dicha fracción, concentración de la fracción inferior a 2  $\mu\text{m}$  por centrifugación, utilizando la centrifugadora Hettich Universal 320 con un programa de una duración de 3 minutos y 36 segundos a 580 rpm, y 3) disposición de la fracción <2  $\mu\text{m}$  sobre un portamuestras de vidrio y posterior secado al aire para conseguir agregados orientados. Al no detectarse la posibilidad de existencia de fases hinchables, los agregados orientados no fueron solvatados con etilenglicol.

Para la obtención de los difractogramas se empleó un difractómetro de polvo Philips 1710, utilizando 40Kv de voltaje, 30mA de intensidad, radiación  $K\alpha$  del Cu, rendija automática y monocromador de grafito. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron para el intervalo 3-60° 2 $\theta$  excepto para el caso de la identificación de la fase  $\gamma$ -alúmina, para lo cual se analizó, además, la muestra en el intervalo 30-70° 2 $\theta$ . A partir de los difractogramas obtenidos se realizó la estimación semicuantitativa de cada fase mineral, utilizando los poderes reflectantes recogidos en Laita y Bauluz (2018) y Hill (1984).

### **5.2. Microscopía de luz transmitida y reflejada:**

Se realizaron láminas delgadopolidas de las probetas cocidas a 1000°C, 1200°C y 1300°C para su estudio mediante microscopía óptica tanto de luz transmitida como reflejada, con el objeto de caracterizarlas tanto mineralógica como texturalmente. Para ello se utilizó el microscopio Olympus BX41.

### **5.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Con la finalidad de precisar la caracterización mineralógica y textural de los materiales cocidos y con ello identificar con un mayor detalle las transformaciones minerales y texturales que se hubieran producido durante la cocción, se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Las observaciones se realizaron con un microscopio Carl Zeiss MERLIN equipado con un detector Oxford de análisis de energía dispersiva (EDS). Se analizaron imágenes de electrones retrodispersados (BSE), para la obtención de las cuales se usó un detector selectivo angular (AsB) y otro selectivo de energía (EsB). En el primer caso se usó un voltaje de 15 kV y una corriente de sonda de 600 pA; en el segundo caso, se utilizó un voltaje de 4 kV y una corriente de sonda de 1 nA. Las muestras fueron recubiertas previamente con carbono.

### **5.4. Propiedades físicas de las probetas**

Se determinaron una serie de propiedades físicas para observar los cambios que se producen en ellas durante el proceso de cocción. Para la realización de este trabajo se determinaron densidad, contracción lineal, pérdida de peso, color, porosidad de las probetas, tanto en crudo como cocidas, y se llevó a cabo un test de carga puntual de resistencia a la rotura de las probetas cocidas a las diferentes temperaturas.

#### **5.4.1. Densidad, contracción lineal y pérdida de peso**

Las probetas, tanto en crudo como cocidas, fueron medidas (altura y diámetro) con un calibre digital para poder determinar su volumen y contracción lineal. Posteriormente se pesaron para poder determinar su densidad.

La contracción lineal se determinó a partir de las medidas de las probetas cocidas y en crudo, representando la reducción, en tanto por ciento, que ha sufrido el diámetro de las mismas al cocerlas; por otra parte, el cálculo de la densidad se realizó mediante el cociente del peso y el volumen de las probetas obtenido este último mediante la expresión  $V = \pi r^2 \cdot h$ .

#### **5.4.2. Color**

El color se determinó con un espectrofotómetro portátil X-Rite, modelo Ci6X que proporcionó el color de las probetas en los sistemas Munsell y CIE L\*a\*b\*.

El sistema Munsell consiste en la expresión de un color a partir de tres dimensiones conocidas como Hue (Tono), Value (Claridad) y Chroma (Saturación). Las primeras dos dimensiones son definidas por Munsell (1905) de la siguiente manera:

Hue (Tono): «La cualidad por la cual distinguimos un color de otro, como un rojo de un amarillo, un verde, un azul o un morado» (Munsell, 1905). Este parámetro está fragmentado en 10 divisiones (5R, 5RP, 5P, 5PB, 5B, 5BG, 5G, 5GY, 5Y, 5YR) y

a su vez cada una de ellas en 10 subdivisiones. De este modo, los pasos intermedios entre 5RP y 5YR serían los siguientes: 6RP, 7RP, 8RP, 9RP, 10RP, 1R, 2R, 3R, 4R, 5R, 6R, 7R, 8R, 9R, 10R, 1YR, 2YR, 3YR, 4YR. Así, el punto medio entre R e YR se escribiría como 10R (Cleland, 1937).

Value: «La cualidad por la que distinguimos un color claro de uno oscuro» (Munsell, 1905).

La última dimensión, Chroma, hace referencia a lo «fuerte» o «débil» que es un color una vez se han definido los dos valores previos.

El sistema CIE  $L^*a^*b^*$  consiste en un modelo tridimensional de representación del color.

$L^*$ : indica la luminosidad del color, siendo 0 el blanco y 100 el negro.

$a^*$ : Determina la posición del color entre el rojo y el verde. Valores negativos indican verde mientras que los positivos indican rojo.

$b^*$ : Determina posición entre el amarillo y el azul. Valores negativos indican azul mientras que valores positivos indican amarillo.

### 5.4.3. Porosidad

La determinación del tamaño de poros y su distribución, así como la porosidad total en las muestras se realizó por porosimetría de helio sobre cubos de 1cm de lado obtenidos de cada una de las probetas, en crudo y cocidas a las diferentes temperaturas. El análisis porosimétrico fue realizado por la Unidad de Análisis Térmico y Sólidos Porosos de la Universidad de Alicante mediante el uso del picnómetro de helio Ultrapyc 1200e.

### 5.4.4. Test de carga puntual:

Con la intención de determinar la variación en la resistencia a la rotura por carga puntual que presentan las muestras cocidas a las diferentes temperaturas, se llevó a cabo un ensayo de carga puntual para determinar el índice de resistencia a la carga puntual ( $I_{s50}$ ). Para realizar el test se cortaron las probetas cocidas a cada una de las temperaturas en el máximo número de prismas rectangulares posible (entre 10 y 12). Tras tomar las medidas de cada una de ellas con un calibre digital se realizaron los ensayos pertinentes mediante del uso del dispositivo que aparece en la figura adjunta (Figura 3) en las instalaciones de Control 7 (Zaragoza, España).



**Figura 3:** Dispositivo de medida de test de carga puntual

Estos prismas (con dimensiones aproximadas de 7x7x10mm) fueron sometidos a cargas axiales utilizando un equipo de medición de carga puntual que devuelve el valor de carga puntual de la muestra ( $I_s$ ) en  $\text{Kg} / \text{cm}^2$ . Una vez tomadas las medidas aplicamos los cálculos pertinentes según las directrices que reza la norma española UNE 22950-5 que determinan lo siguiente: para obtener el índice  $I_{s50}$  es necesario un factor de corrección, dada la expresión:  $E_s(50) = F \cdot I_s$ , siendo  $F$  el factor de corrección obtenido mediante la siguiente fórmula:  $F = (D_e / 50) 0.45$ , donde  $D_e$  es el diámetro equivalente de los prismas regulares, que se puede calcular mediante la expresión:  $D_e^2 = 4A / \pi$ , donde  $A$  es el área de la sección transversal mínima que contiene los dos puntos de aplicación de carga.

## **5.5. Geoquímica:**

El análisis químico de los elementos mayores de la muestra original (Smd-1G) y de la mezcla (G1-Mz) se realizó en Actlabs (Ontario, Canadá), mediante Fluorescencia de rayos-X. Los límites de detección fueron de 0,01% a excepción del caso del  $\text{MnO}$ , cuyo límite de detección es de 0,01%.

## **6. RESULTADOS**

### **6.1. Difracción de rayos x (DRX):**

Los resultados del análisis por difracción de rayos-X se muestran en las tablas 2 y 3). La muestra bauxítica (Smd-1G) presenta bohemita y arcillas como fases minerales principales acompañadas de hematites y, en menor medida, goethita, anatasa y rutilo (Tabla 2). La arcilla caolinífera de la Formación Escucha con la que se mezcló la bauxita, siglada como IR-1-314, está compuesta casi exclusivamente por filosilicatos de la arcilla y cuarzo, acompañados de albita y ortosa como fases accesorias (Tabla 2). La muestra resultante de la mezcla de ambas (G1-Mz) tiene una composición muy similar a la muestra bauxítica, con bohemita y arcillas como fases principales, siendo la diferencia más sustancial la presencia de cuarzo (Tabla 2), resultado de la elevada presencia de esta fase mineral en el material de la Formación Escucha.

El análisis de los agregados orientados muestra que la fracción arcilla de la muestra bauxítica está formada fundamentalmente por caolinita con cantidades menores de illita, mientras que la arcilla caolinífera presenta un alto contenido en illita acompañada de caolinita (Tabla 3).

Con respecto al material cocido, la muestra cocida a  $1000^\circ\text{C}$  (G1-1000) presenta, como fases minerales principales, mullita, hematites, cuarzo y corindón, acompañadas de ilmenita y, en menor medida, anatasa, rutilo y cristobalita (Tabla 2). El difractograma rodado entre  $35$  y  $70$   $^\circ 2\theta$  reveló la presencia de la fase  $\gamma$ -alúmina, al aparecer su pico característico en torno a los  $67 \text{ \AA}$ . Esta fase no fue semicuantificada al no disponerse de su poder reflectante.

**Tabla 2:** Composición mineralógica de muestra total (%) de las muestras de bauxita y de arcilla caolinífera de partida (Smd-1G e IR-1-314, respectivamente), la mezcla de ambas en crudo (G1-Mz) y las cocidas a las diferentes temperaturas (G1-1000, G1-1200 y G1-1300). En verde se destacan las fases principales (> 10%).

	Smd-1G	G1-Mz	G1-1000	G1-1200	G1-1300	IR-1-314
Bohemita	39	36,37	-	-	-	-
Arcillas	48	43,34	-	-	-	63
Hematites	8	8,7	23	11	8	-
Goethita	<5	<5	-	-	-	-
Anatasa	<5	<5	<5	-	-	-
Rutilo	<5	<5	<5	<5	<5	-
Cuarzo	-	<5	15	<5	<5	32
Ilmenita	-	-	6	-	-	-
Cristobalita	-	-	<5	<5	<5	-
Corindón	-	-	11	<5	<5	-
Mullita	-	-	33	83	86	-
Albita	-	-	-	-	-	<5
Ortosa	-	-	-	-	-	<5
	Principal	Subordinado	Indicios	NP		

El difractograma del material cocido a 1200°C (G1-1200) revela una disminución del contenido de todas las fases minerales a excepción de la mullita, la cual sufre un aumento notable, como se aprecia en la Tabla 2. Además de mullita, hay hematites, en menor proporción que en la muestra cocida a 1000°C, y ambas fases están acompañadas de corindón, cuarzo, cristobalita y rutilo como fases accesorias (Tabla 2).

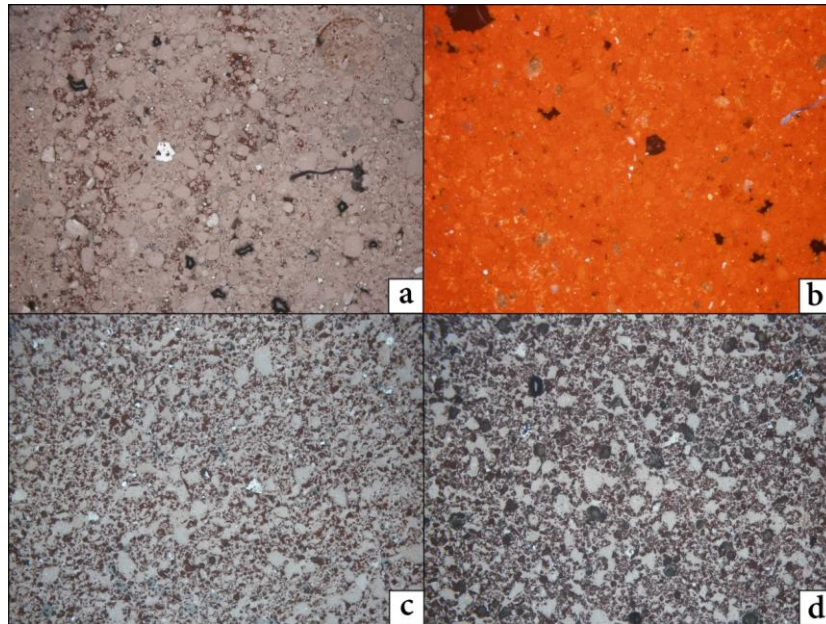
La muestra correspondiente a la máxima temperatura de cocción (G1-1300) presenta una composición similar a la anterior. La mullita es el mineral más abundante, acompañada de hematites junto a indicios de corindón, cuarzo, cristobalita y rutilo (Tabla 2).

**Tabla 3:** Composición mineralógica de la fracción arcilla de las muestras Smd-1G (bauxita) e IR-1-314 (arcilla caolinífera).

AO<2µm	Smd-1G	IR-1-314
Kln	90	37
lIt	10	63

## 6.2. Microscopía de luz transmitida y reflejada:

El estudio con luz transmitida apenas permitió la descripción de características mineralógicas o texturales relevantes debido al pequeño tamaño de grano de las muestras, generalmente por debajo del poder de resolución del microscopio, y a la abundancia de óxidos de hierro, haciendo las láminas muy opacas prácticamente en su totalidad. Debido a ello, la caracterización mineralógica y textural de las láminas delgadopolidas observadas se ha realizado mediante microscopía de luz reflejada (Figura 4).



**Figura 4:** Fotografías, tomadas con luz reflejada, representativas de la textura presente en las muestras a cada una de las temperaturas de cocción: a) G1-1000, 10X, nicoles paralelos; b) G1-1000, 10X, nicoles cruzados; c) G1-1200, 10X, nicoles paralelos; d) G1-1300, 10X, nicoles paralelos.

La observación de la muestra cocida a 1000°C (G1-1000) con luz reflejada permitió comprobar que a esta temperatura de cocción se aprecian fragmentos de la roca original (Figura 4a) producto de la molienda a la que se sometió la mezcla para la preparación de las probetas. Estos fragmentos se observan como granos de bordes redondeados y bien definidos inmersos en una matriz que, en nicoles cruzados, es de color rojizo debido a las reflexiones internas de los abundantes óxidos de Fe (Figura 4b). A esta temperatura también se aprecian escasos granos subidiomorfos dispersos por la muestra de color blanco grisáceo con tinte azulado y reflectividad media, correspondientes a óxidos de hierro (fundamentalmente hematites, a juzgar por el color de las reflexiones internas y por los datos de difracción de rayos-X).

En la muestra cocida a 1200°C (Figura 4c) en general se aprecia una mayor homogeneidad. Los fragmentos de roca, también más homogéneos, se siguen identificando pero los bordes de los mismos son más difusos y, en algunos casos, hay continuidad entre ellos, posible signo del comienzo del proceso de fusión y posterior cristalización de una fase vítrea. Los óxidos de hierro se siguen apreciando como cristales aislados y dispersos, subidiomorfos, de color blanco grisáceo con tono azulado. Texturalmente la característica más destacable es el aparente aumento de la porosidad de la muestra.

A 1300°C (Figura 4d) los bordes de grano son todavía más difusos y están conectados entre sí prácticamente en toda la superficie de la lámina; aparentemente la porosidad ha seguido aumentando presentando una superficie más alterada y con más oquedades que en las muestras cocidas a 1000 y 1200°C. Los óxidos de hierro se presentan como granos fracturados con oquedades de tamaño similar a los presentes en el resto de la muestra (los menos) y como agregados de cristales de pequeño tamaño concentrados en los fragmentos que originalmente debieron pertenecer a la bauxita.

### **6.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

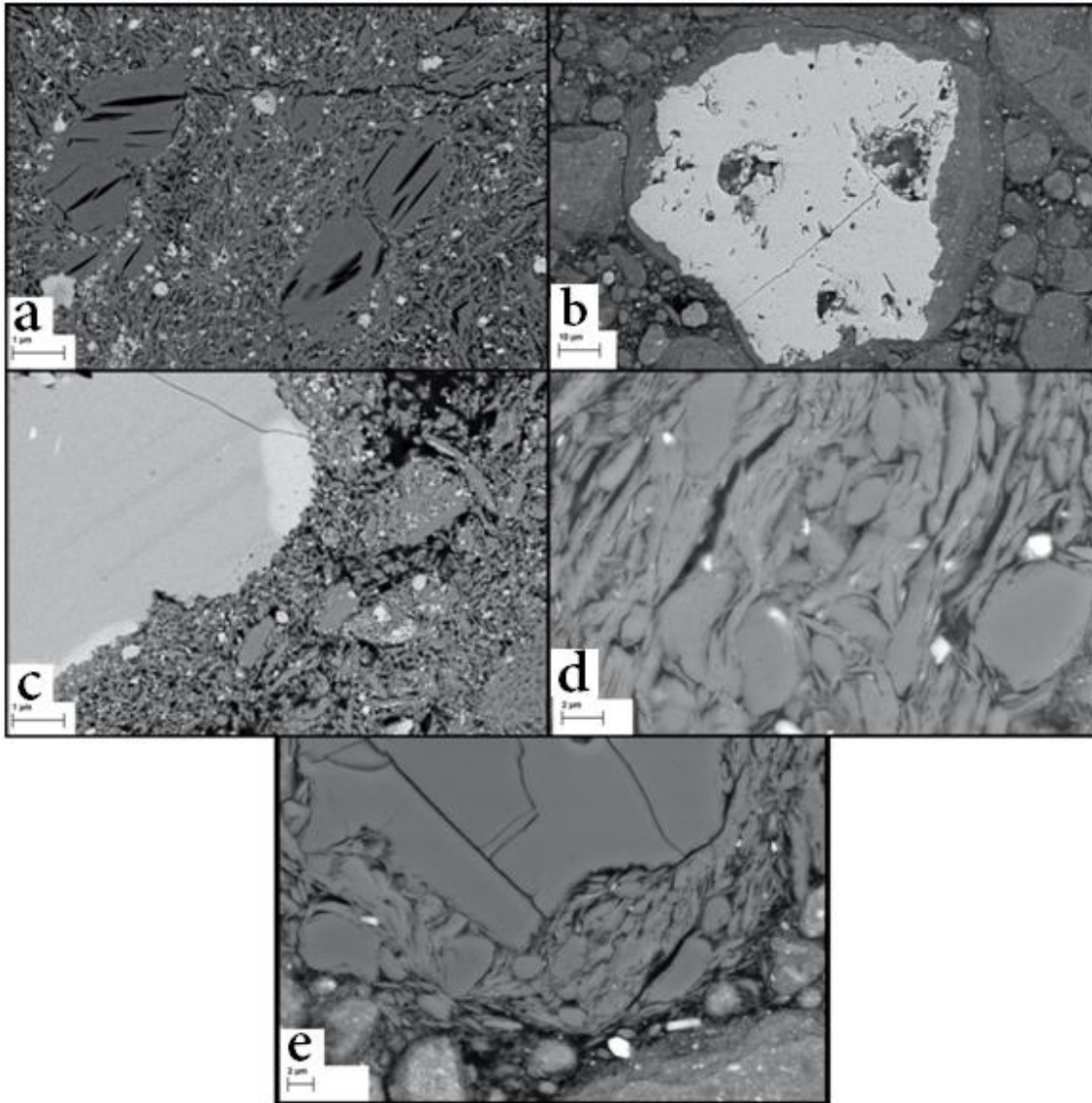
Las imágenes de electrones retrodispersados evidencian notables cambios tanto mineralógicos como texturales sufridos con el aumento de la temperatura de cocción.

Observando la muestra cocida a 1000°C (G1-1000) y tal como ya se había observado al microscopio óptico, se observan fragmentos redondeados micrométricos con aspecto de roca arcillosa (presumiblemente procedentes de la arcilla con la que se mezcló la bauxita) y otros de grano muy fino, más abundantes (procedentes de la bauxita).

Los fragmentos de roca bauxítica están compuestos por morfologías típicas de filosilicatos (Figura 5a), probablemente caolinita, el filosilicato mayoritario en la bauxita de partida, así como por óxidos de hierro y titanio; sin embargo, los análisis EDS realizados en estos cristales indican composiciones de tipo mullita a pesar de conservar morfologías propias del filosilicato original (Tabla 4). La fórmula estructural calculada a partir de estos análisis es  $\text{Al}_{3.3} \text{Si}_{2.2} \text{Fe}_{0.4} \text{O}_{9.75}$ . En algunos casos, el exceso de Al puede ser debido a la presencia de corindón y gamma-alúmina de pequeño tamaño, tal como indican los resultados de difracción de rayos-X. También se observan agregados de cristales que recuerdan a agregados de tipo book, típicos de caolinita, de dimensiones de alrededor de 2µm (Figura 5a). Igual que en los cristales de menor tamaño, la composición de estos agregados presenta un carácter intermedio entre caolinita y mullita, es decir, con una relación Al/Si no característica de ninguna de las dos fases. En general se aprecia que en los cristales más pequeños ésta es más próxima a la de la mullita mientras que en los de mayor tamaño se asemeja más a la de la caolinita. Hay que destacar también la presencia de pequeñas cantidades de Fe en los análisis, que pueden ser debidos o bien a la presencia de fases nanométricas de Fe (óxidos) o a la presencia de Fe en la red de la mullita, dada la abundancia de óxidos de Fe en el material de partida.

También se observan óxidos de hierro de dimensiones nanométricas a micrométricas, pudiendo alcanzar decenas de micras (figura 5b), de titanio (rutilo o anatasa), los cuales en algún caso presentan zonación composicional con ilmenita (Figura 5c), y, de forma muy excepcional, fosfatos como xenotima (Y) o monacita (Ce, La, Nd), los cuales aparecen como granos alotriomorfos de color blanco.

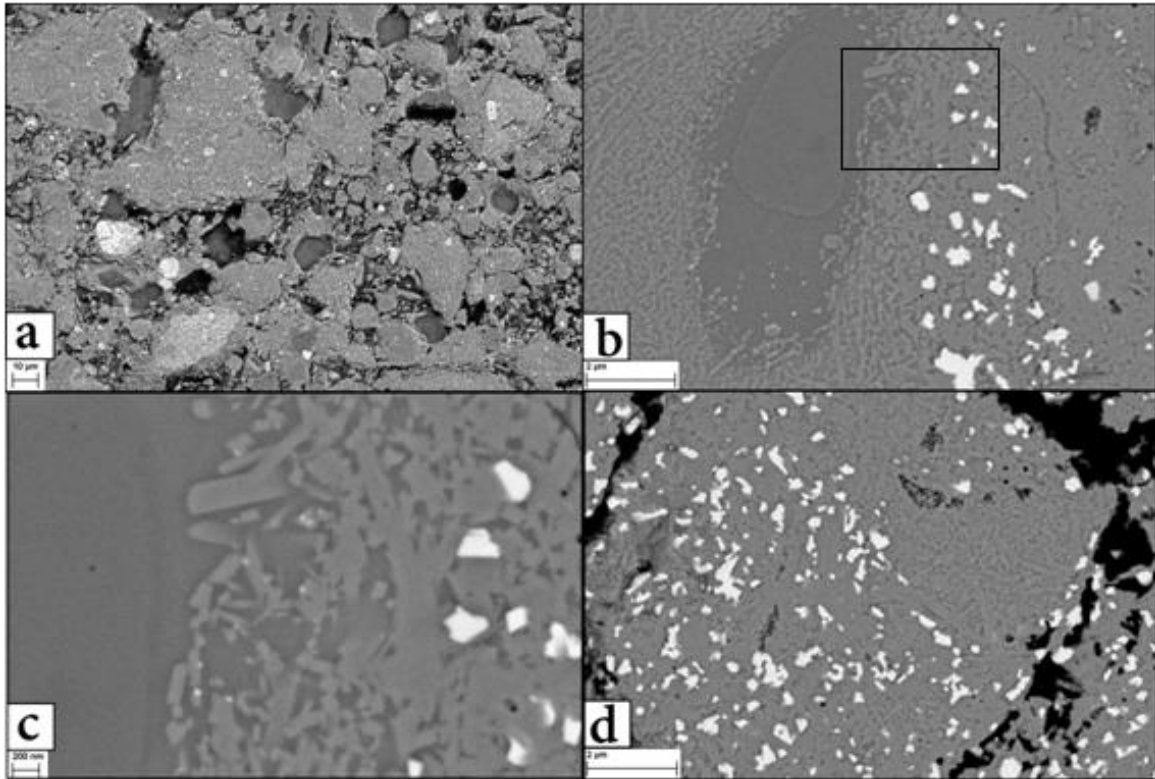
Los fragmentos de la arcilla con la que se mezcló la bauxita (IR-1-314) contienen abundantes clastos alotriomorfos de cuarzo y cristales de hábito laminar cuya morfología corresponde a la abundante illita presente en la arcilla caolínifera original (Figura 5d y e), si bien su composición indica que se trata de mullita. Como resumen se puede indicar que las transformaciones texturales a esta temperatura son relativamente escasas, sin que apenas se aprecie fusión y teniendo lugar la neoformación de nuevas fases, en buena medida, manteniéndose la morfología de las fases originales. Cabe decir, por último, que no se han observado al FESEM ni cristobalita ni corindón (ni  $\gamma$ -alúmina) que sí se detectaron por DRX.



**Figura 5:** Imágenes de electrones retrodispersados (FESEM) de la muestra G1-1000: a) Morfologías de cristales laminares y de agregados de tipo book de caolinita procedentes de la bauxita original; los cristales más claros corresponden a óxidos de Fe y óxidos de Ti; b) Grano de hematites de decenas de micras de tamaño, rodeado de fragmentos de la bauxita; c) Cristal de óxido de Ti de varias micras de tamaño con zonación composicional a illenita hacia los bordes, de tono más claro; d) clastos de cuarzo y cristales con morfologías de filosilicatos de tipo illita con composición mullítica dado el proceso de cocción, presumiblemente procedentes de la arcilla caolinífera con la que se mezcló la bauxita; e) Grano de cuarzo rodeado por morfologías típicas de filosilicatos de tipo illita procedentes de la arcilla caolinífera junto a un cristal de xenotima y un óxido de titanio, presumiblemente rutilo o anatasa.

A 1200°C se aprecia que han tenido lugar claramente procesos de fusión y recristalización, lo que se manifiesta en una textura más homogénea (Figura 6a) y la presencia de granos de cuarzo con bordes de reacción difusos (Figura 6b). Es característica la presencia de cristales nanométricos de mullita, fase mayoritaria, con morfología acicular inmersos en una matriz homogénea con aspecto de fase fundida de naturaleza vítrea, cuya composición es fundamentalmente silíceo (Figura 6b y c). El tamaño de los cristales de mullita es nanométrico llegando a alcanzar alguno de los cristales aciculares longitudes de 1µm. A esta temperatura ya no se identifican morfologías características de filosilicatos. La composición de los cristales de mullita es más próxima a la empírica (Tabla 4), presentando la siguiente fórmula estructural promedio:  $\text{Al}_{3,8} \text{Si}_{1,8} \text{Fe}_{0,3} \text{Ti}_{0,1} \text{O}_{9,75}$ . Se siguen apreciando granos de óxidos de hierro y

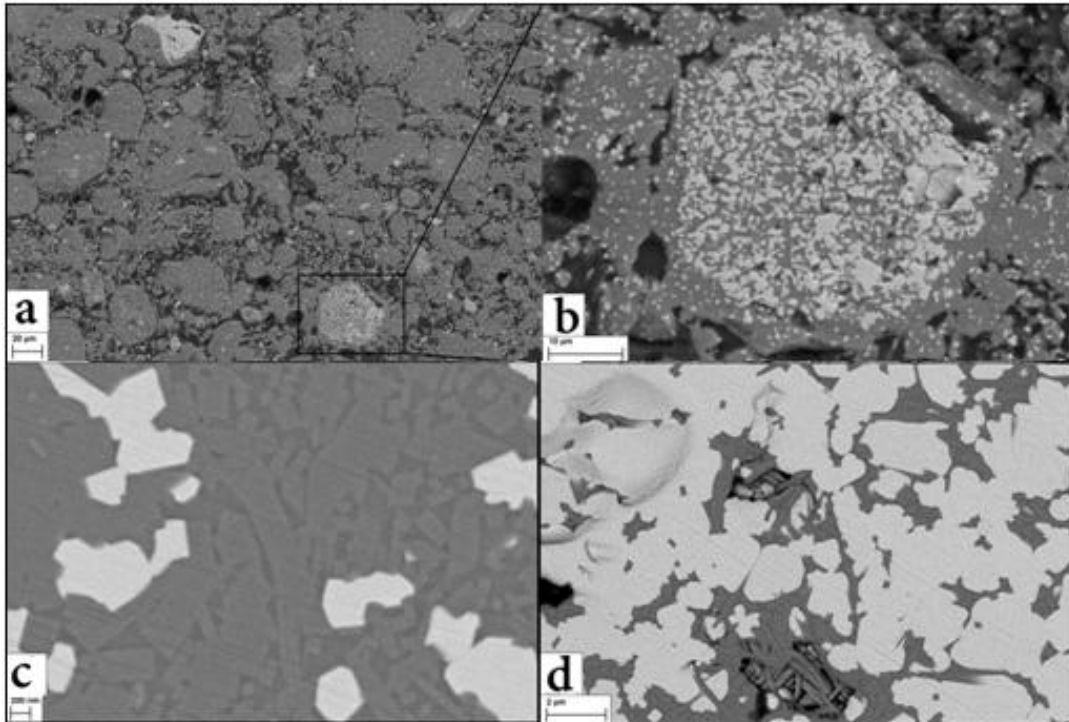
titanio con diámetros de varias decenas de micras, pero la mayor parte de ellos se encuentran dispersos en forma de granos nanométricos y, con menor frecuencia, micrométricos inmersos en la matriz fundida o en el interior de los granos que presumiblemente correspondían a la bauxita original (Figura 6d).



**Figura 6:** Imágenes de electrones retrodispersados (FESEM) de la muestra G1-1200: a) Vista general de un sector de la lámina donde se aprecian alterados los bordes de grano; b) grano de cuarzo con bordes difusos de reacción inmerso en fase con aspecto vítreo y acumulación de mullita y óxidos de Fe dispersos; el recuadro negro indica la zona ampliada observable en la fotografía c; c) Detalle del recuadro de la fotografía anterior de cristales de mullita con morfología acicular. d) Detalle de los óxidos de Fe y Ti que, a esta temperatura de cocción, comienzan a aparecer disgregados en el interior de fragmentos de mayor tamaño presentes en la muestra.

La observación de la muestra cocida a 1300°C revela una textura más homogénea que en las muestras cocidas a temperaturas más bajas y los bordes de grano son más difusos (Figura 7a).

El cuarzo ha desaparecido y, en general, la mineralogía, más homogénea que la presente en las láminas expuestas previamente, se reduce a mullita y óxidos de hierro, como fases principales (Figura 7b). A esta temperatura de cocción la mullita tiene una composición muy similar a la calculada para la muestra cocida a 1200°C (Al 3,8 Si 1,9 Fe 0,3 O 9,75), ambas más próximas a la composición empírica de la mullita que la muestra cocida a 1000°C (Tabla 4) y aparece como cristales aciculares y prismáticos de tamaño nanométrico (Figura 7c), alcanzando, de forma puntual, tamaño micrométrico; está distribuida de forma relativamente homogénea junto a hematites, que aparece diseminado o formando agregados (Figura 7d) en los granos presumiblemente procedentes de la bauxita y muestra aluminio en su composición.



**Figura 7:** Imágenes de electrones retrodispersados de la muestra G1-1300: a) Aspecto general de la muestra; b) Detalle de acumulaciones de óxidos de hierro; c) Cristales aciculares de mullita junto a óxidos de hierro inmersos en fase vítrea; d) Acumulaciones de óxidos de Fe y mullita inmersos en fase vítrea fundida.

**Tabla 4:** Fórmulas estructurales promedio de los cristales de mullita analizados a cada una de las temperaturas, así como la fórmula empírica del mismo mineral

Fórmula empírica de la mullita
Al 4.5 Si 1.5 O 9,75
Fórmula media de la mullita 1000°C
Al 3.3 Si 2,2 Fe 0,4 O 9,75
Fórmula media de la mullita 1200°C
Al 3.8 Si 1,8 Fe 0,3 Ti 0,1 O 9,75
Fórmula media de la mullita 1300°C
Al 3.8 Si 1,9 Fe 0,3 O 9,75

## 6.4. Propiedades físicas de las probetas

### 6.4.1. Densidad, contracción lineal y pérdida de peso

Los resultados del cálculo de estos parámetros se muestran en la tabla 5. La densidad de la muestra en crudo presenta un valor promedio de 1,85g/cm<sup>3</sup>. A 1000°C la densidad promedio es de 1,86 g/cm<sup>3</sup>, frente a los valores promedio de 2,46 g/cm<sup>3</sup> y 2,52 g/cm<sup>3</sup> observados a 1200°C y 1300°C, respectivamente.

La contracción lineal incrementa desde valores próximos a 5% a 1000°C hasta valores próximos a 13,1% y 13.31% a 1200°C y 1300°C, respectivamente.

En cuanto a la pérdida de peso, los valores aumentan en las probetas cocidas a 1200 °C con respecto a las cocidas a 1000 °C, observándose una disminución de los mismos en las probetas cocidas a 1300 °C.

**Tabla 5.** Valores de densidad aparente, contracción lineal y pérdida de peso de las probetas en crudo y cocidas a las diferentes temperaturas. n: número de probeta.

	n	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Contracción lineal (%)	Pérdida de peso (g)
<b>Crudo</b>	7	1,82		
	8	1,88		
<b>1000°C</b>	1	1,87	4,75	3,49
	2	1,86	5,29	3,48
<b>1200°C</b>	3	2,45	13,10	3,67
	4	2,47	13,13	3,70
<b>1300°C</b>	5	2,53	13,57	3,52
	6	2,50	13,06	3,29

## 6.4.2. Color:

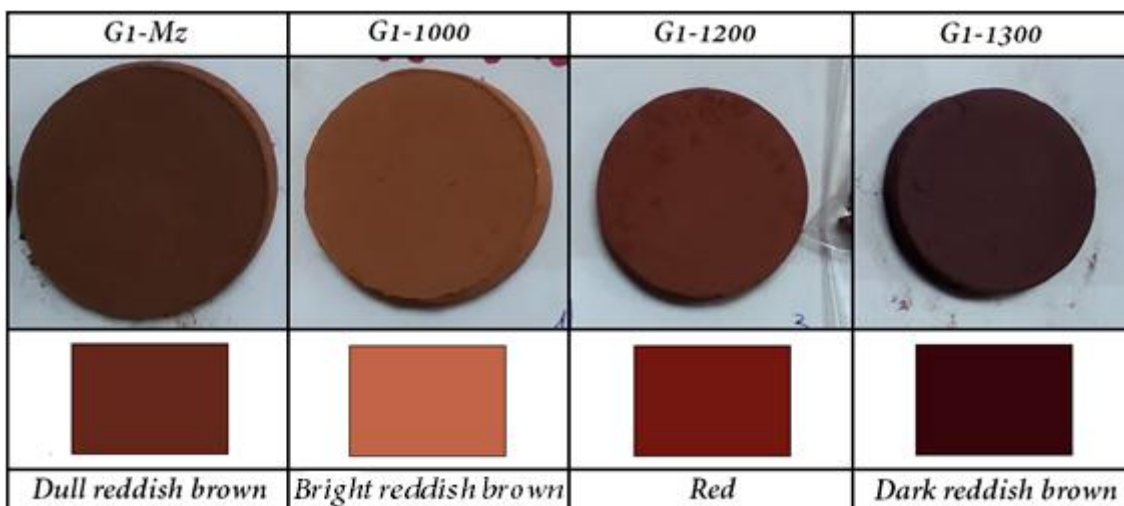
### 6.4.2.1. Sistema Munsell:

Los valores determinados por el espectrofotómetro en escala Munsell sobre las probetas 7 (Crudo), 1 (1000°C), 3 (1200°C) y 5 (1300°C) aparecen en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Valores en escala Munsell para las probetas citadas.

Crudo	1000°C	1200°C	1300°C
3,4 YR 4,1/4,7	2,5 YR 5,1/6,7	1,1 YR 4,2/5,8	8,2 R 3,1/3,1

De acuerdo con los datos obtenidos, el color de la muestra varía con el aumento de temperatura, siendo éste marrón rojizo apagado en el caso de la probeta en crudo, marrón rojizo claro en la probeta cocida a 1000°C, rojo en la cocida a 1200°C y marrón rojizo oscuro en la cocida a 1300°C. Esto se ve representado gráficamente en la figura 8.



**Figura 8:** Fotografía de las probetas en que se ha medido la determinación del color (probetas 1, 3, 5 y 7) junto a la denominación y color que les corresponde en la carta de colores de Munsell

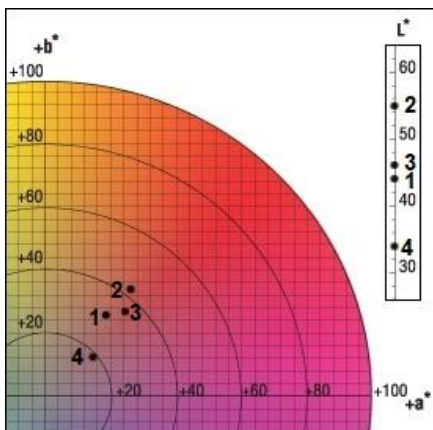
### 6.4.2.2. Sistema CIE L\*a\*b\*:

Los resultados obtenidos en Sistema CIE L\*a\*b\* aparecen representados en la tabla siguiente (Tabla 7).

**Tabla 7:** Valores para cada una de las dimensiones del espacio de color CIE L\*a\*b\* para cada una de las probetas medidas con el espectrofotómetro

	Crudo	1000°C	1200°C	1300°C
L*	44,84	55,36	46,12	33,94
a*	19,47	26,24	24,52	15,98
b*	25,72	34,99	27,95	12,58

Representando gráficamente los valores obtenidos (Figura 9) se comprueba que la cocción a 1000°C supone la proyección del color hacia tonos más claros y rojizos que la muestra en crudo; la cocción a 1200°C oscurece el tono del color y lo proyecta hacia tonos morados. La cocción a 1300°C provoca el tono más oscuro de todos y la proyección del color hacia los tonos más azulados. Vemos por tanto que la muestra presenta en todos sus estados un color marrón rojizo y que su oscurecimiento no aumenta linealmente con la temperatura de cocción.

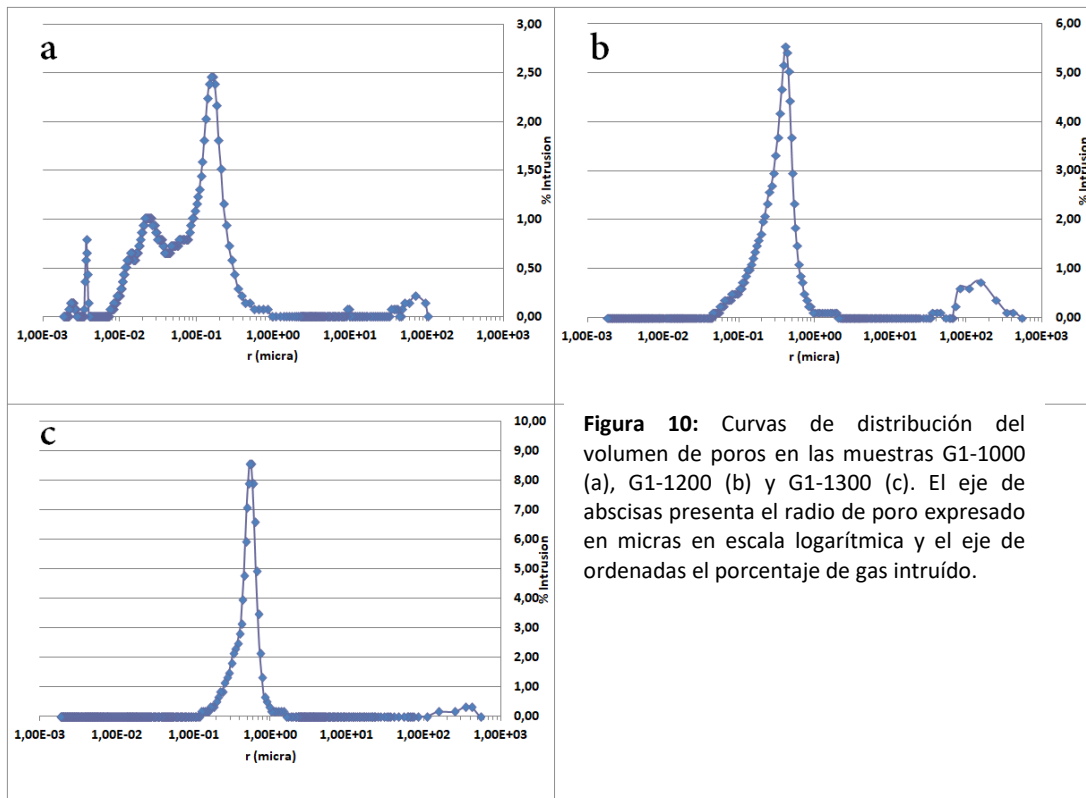


**Figura 9:** Proyección de los datos obtenidos en el espacio de color CIE L\*a\*b\*. Los números 1, 2, 3 y 4 corresponden, respectivamente, a las probetas en crudo y cocidas a 1000, 1200 y 1300°C.

### 6.4.3. Porosidad:

Los datos obtenidos en el análisis porosimétrico han permitido trazar una curva de distribución del volumen de poros. La representación gráfica (Figura 10) se hizo a partir del radio de poro, expresado en micras, y el porcentaje de gas intruído.

Las curvas de la Figura 10 indican que el máximo porcentaje de intrusión de la muestra cocida a 1000°C es de 2,5% y corresponde a los poros de radio comprendido entre  $1 \times 10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$ . El diagrama de esta muestra, además, presenta otros tres picos de menor importancia que corresponden a poros con radios de mayores y menores dimensiones que en orden descendente en cuanto al porcentaje de intrusión que se ha producido en cada intervalo son: un porcentaje de intrusión del 1% aproximadamente en los poros de radio comprendido entre  $1 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ ; un porcentaje de intrusión comprendido entre 0,5% y 0,75% en poros de radio en el intervalo comprendido entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ; un porcentaje del 0,25% en los poros con radio entre  $1 \times 10^2$  y  $1 \times 10^3 \mu\text{m}$ .



**Figura 10:** Curvas de distribución del volumen de poros en las muestras G1-1000 (a), G1-1200 (b) y G1-1300 (c). El eje de abscisas presenta el radio de poro expresado en micras en escala logarítmica y el eje de ordenadas el porcentaje de gas intruído.

A 1200°C se han enfatizado los picos correspondientes a los radios de poro comprendidos entre  $1 \times 10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$  y los correspondientes a los poros con radio en el intervalo entre  $1 \times 10^2$  y  $1 \times 10^3 \mu\text{m}$ . Los porcentajes máximos de intrusión son 5,5% y 0,8%, respectivamente. Los demás picos mencionados en la muestra cocida a 1000°C correspondientes a otros radios de poro ya no están presentes.

Por último, la curva de la muestra G1-1300 presenta un porcentaje máximo de intrusión de 8,5% aproximadamente que corresponde a radios de poro comprendidos entre  $1 \times 10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$ . Los poros de radio en el intervalo entre  $1 \times 10^2$  y  $1 \times 10^3 \mu\text{m}$  han percibido un menor porcentaje de intrusión respecto a la muestra anterior (0,4% aproximadamente).

Se advierte con los datos citados que el porcentaje máximo de intrusión aumenta con la temperatura de cocción, concretándose la misma en los poros de radio comprendido entre  $1 \times 10^{-1}$  y  $1 \mu\text{m}$ .

La Tabla 8 representa la media de los radios de poro, expresada en micras, en cada una de las muestras; del mismo modo aparece la moda y la porosidad total expresada en porcentaje. Se aprecia una disminución tanto del tamaño medio de poro como de la porosidad total con el aumento de la temperatura de cocción de las probetas; por su parte, la moda también disminuye con la temperatura de cocción.

**Tabla 8:** Media y moda de los radios de poro de las muestras cocidas a las diferentes temperaturas expresadas en  $\mu\text{m}$  así como su porosidad total, expresada en porcentaje.

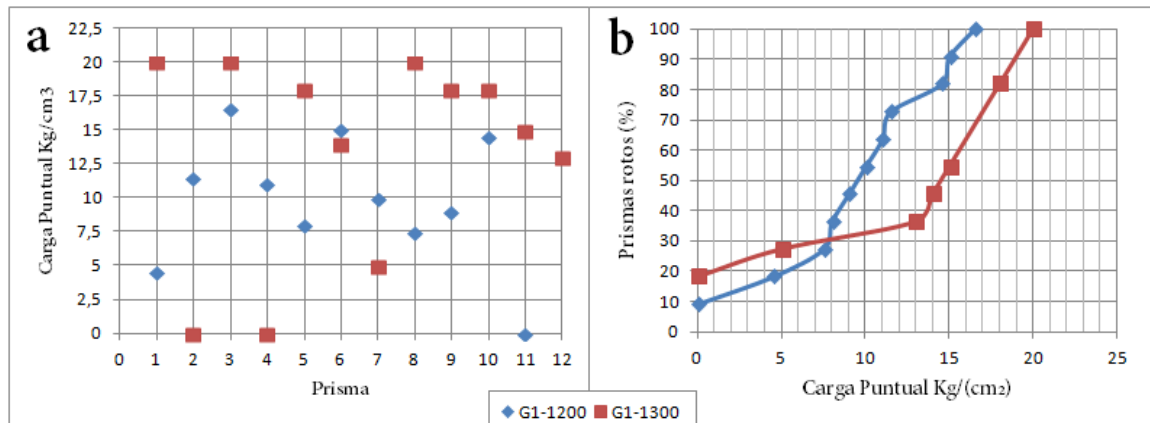
T(°C)	Media ( $\mu\text{m}$ )	Moda ( $\mu\text{m}$ )	Porosidad total (%)
1000	4,90E-02	2,96E+00	29,6492
1200	3,21E-02	2,91E-01	20,4701
1300	2,12E-02	5,35E-02	16,4373

#### 6.4.4 Test de carga puntual:

Como se ha comentado en el apartado de Metodología, de las muestras cocidas a 1000°C, 1200°C y 1300°C se obtuvieron entre 10 y 12 prismas, en concreto 10, 11 y 12 prismas, respectivamente. Los prismas obtenidos de la muestra G1-1000 se fracturaron antes de que el dispositivo de medida pudiera registrar la carga puntual necesaria para que se produjera la rotura de la muestra. Los datos de carga puntual registrados en el momento de la rotura para los prismas de las muestras G1-1200 y G1-1300 están representados en las gráficas de la Figura 11.

En la Figura 11a se observa que para la rotura de los prismas de G1-1300 ha sido necesaria, en la mayoría de los casos, una mayor carga puntual. Los valores anómalos respecto a esta tendencia se achacan a defectos en los prismas producidos, presumiblemente, en el momento de su preparación.

Con la finalidad de observar con mayor claridad la significancia de los datos obtenidos se realizó un segundo gráfico de datos acumulados (Figura 11b) en el que se indica el porcentaje de prismas rotos en cada uno de los momentos en los que se produjo una rotura. Una vez despreciados los valores considerados anómalos obtenidos del ensayo de carga puntual, se aprecian dos líneas de tendencia de pendiente similar, una para cada una de las muestras (G1-1200 y G1-1300). En resumen, se puede afirmar que, en general, ha sido necesaria una mayor carga puntual para producir la rotura de los prismas de la muestra cocida a más temperatura.



**Figura 11:** a): El eje de ordenadas representa la carga puntual en el momento de la rotura mientras que el eje de abscisas indica la numeración de los prismas de cada muestra en que se realizó la medida b): Porcentaje de prismas rotos (eje de ordenadas) con la aplicación de una determinada carga puntual (eje de abscisas).

Una vez despreciados los valores máximo y mínimo de las series de medidas tomadas sobre los prismas estudiados se calcula el índice de carga puntual  $I_{s50}$  para las probetas cocidas a 1200 y 1300°C mediante el promedio de los índices obtenidos para cada uno de los prismas. Los resultados aparecen en la siguiente tabla (Tabla 9), apreciándose que es mayor para la muestra cocida a mayor temperatura.

**Tabla 9:** Índice de carga puntual para las muestras G1-1200 y G1-1300.

	$I_{s50}$
G1-1200	3,97
G1-1300	5,73

## 6.5 Geoquímica:

En la tabla adjunta (Tabla 10) se representa la concentración de elementos mayores y volátiles de la muestra bauxítica (Smd-1G) y de la muestra mezclada sobre la que se realizó el presente estudio (G1-Mz). El elemento mayoritario es el Al, seguido de Si y Fe. El cuarto elemento en abundancia es el Ti, siendo el resto de elementos mayores muy minoritarios

**Tabla 10:** Concentración de elementos mayores y volátiles de la muestra bauxítica y la resultante de su mezcla con la arcilla IR-1-314.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
<b>Smd-1G</b>	20,59	43,99	21,12	0,056	0,54	0,27	0	0,11	1,93	0,03	11,45
<b>G1-Mz</b>	24,15	41,6	19,16	0,048	0,55	0,25	0,02	0,45	1,81	0,03	11,11

## 7. DISCUSIÓN

### 7.1. Transformaciones minerales y texturales:

Como se ha mencionado previamente, la muestra estudiada (G1-Mz) se compone de un 90% de bauxita y un 10% de arcilla caolinífera. La bauxita está formada fundamentalmente por bohemita (39%) y arcillas (48%) con pequeñas proporciones de hematites (9%), goethita, rutilo y anatasa (indicios). La arcilla caolinífera, por su parte, está compuesta por arcillas (63%) y cuarzo (32%), presentando pequeñas fracciones de albita y ortosa (indicios). La fracción arcilla de la bauxita corresponde en un 90% a caolinita frente a un 10% de illita, mientras que en la arcilla caolinífera predomina la illita (63%) sobre la caolinita (37%). Dadas estas composiciones, la mezcla G1-Mz resultó de una composición muy similar a la de la bauxita pero, en este caso, con una pequeña proporción de cuarzo procedente de la arcilla.

Los resultados de los análisis geoquímicos obtenidos son coherentes con los resultados de difracción de rayos X. Los altos contenidos en SiO<sub>2</sub> y, especialmente, en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deben a la abundancia de arcillas (fundamentalmente caolinita) y bohemita en la muestra original. La presencia de hematites y goethita como minerales subordinados explica el elevado contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la coloración rojiza del material estudiado. El contenido en TiO<sub>2</sub> es, aunque mucho más escaso que los anteriores, el cuarto en cuanto a abundancia de todos los elementos analizados, lo cual mantiene relación con la presencia, aunque escasa, de anatasa y rutilo en las muestras. Los escasos contenidos en elementos como Mg, Ca, K y Mn pueden estar relacionados con la presencia de escasas cantidades de illita y carbonatos, estos últimos no detectados por difracción de rayos-X. Cabe destacar que en la muestra mezclada (G1-Mz) el contenido en SiO<sub>2</sub> es mayor que en la bauxita por la presencia de cuarzo en la arcilla caolinífera con la que se mezcló la bauxita; del mismo modo también son mayores los contenidos en K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O por la presencia de albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y ortosa (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en la arcilla.

La observación por microscopio óptico de las muestras tras los correspondientes procesos de cocción refleja una homogeneización de la textura.

Además, con la cocción se producen cambios en la composición mineralógica. A 1000°C, a partir de los resultados de difracción de rayos-X, se observa que desaparecen algunas fases minerales mientras que se produce la neoformación de otras. Entre las fases que desaparecen se encuentran las arcillas, bohemita y goethita. El aumento del contenido en hematitas (23% frente al 9% de la muestra en crudo) y en cuarzo (15%) indica que a 1000 °C se ha producido la neoformación de estas fases, como consecuencia del proceso de cocción. No obstante, entre las fases minerales de neoformación, es necesario destacar la mullita (33,15%), junto al corindón (11%), así como pequeñas proporciones de ilmenita (6%) y cristobalita, de la cual solamente se han detectado indicios. El rutilo y la anatasa han sufrido un crecimiento poco significativo.

La primera de estas apreciaciones, referente a la desaparición de las arcillas choca con las observaciones realizadas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido en las cuales, a 1000°C, temperatura mayor a la de la deshidratación de la caolinita, que tiene lugar a alrededor de 550 °C (Liu et al., 1991), se aprecian morfologías típicas de este mineral, tales como cristales laminares y agregados de tipo "book". Comeforo et al. (1984), en un estudio sobre la mullitización y el comportamiento de la caolinita, concluye que el comportamiento de esta última ante un tratamiento térmico está representado por dos estados de reacción: primero, el agua de composición presente en los cristales de caolinita como grupos hidroxilos es eliminada, con la formación de un único componente no cristalino conocido como metacaolinita o pre-mullita; segundo, este componente no cristalino colapsa en un núcleo cristalino de mullita donde ya comienza a presentar un crecimiento normal conforme continúa el tratamiento térmico (Duval et al., 2008). En el material estudiado, a 1000 °C, las observaciones al FESEM indican que esta transformación de caolinita en metacaolinita y/o mullita se han producido conservando la morfología de los cristales y agregados originales de caolinita. Por otra parte, los trabajos de Bridley y Nakahira (1959) sugieren que, en torno a los 950°C, la metacaolinita puede transformarse en  $\gamma$ -alúmina en un proceso que conllevaría la liberación de sílice, lo cual favorecería la formación de cristobalita y el aumento del contenido en del cuarzo en las probetas cocidas a 1000°C, como se ha comprobado mediante difracción de rayos-X en el presente estudio.

La illita, por su parte, sufre procesos de deshidroxilación a temperaturas comprendidas entre 500 y 550 °C (Drits et al., 2007) desestabilizándose junto a la caolinita y dando lugar a sílice amorfa desde los 925 a los 1050°C (Ondro et al., 2019), a partir de la cual pueden cristalizar cuarzo y cristobalita, lo que también apoyaría la neoformación de estas fases, detectadas mediante DRX. Cabe mencionar también que, como se ha observado al FESEM, la desestabilización de illita y liberación de sílice parece haber provocado una transformación de illita en mullita manteniéndose la forma de los cristales de illita.

Los oxihidróxidos bohemita y goethita demuestran no ser fases estables a esta temperatura pues, tal como se desprende de los resultados de DRX, han desaparecido por completo por procesos de deshidratación, los cuales llevan a la bohemita a transformarse en  $\gamma$ -alúmina alrededor de los 500°C (Panias and Krestou, 448 2007; Jbara et al. 2016; Dong et al. 2020), la cual fue detectada mediante DRX.

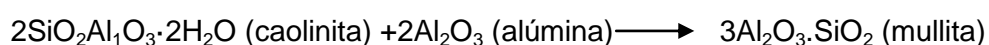
Del mismo modo la goethita se transforma en hematites entre los 500 y 600°C (Jang et al. 2014; Sun et al. 2020), por lo que no está presente en las muestras cocidas, como indica la DRX. Los resultados de DRX también muestran que, a pesar de estos procesos de transformación a temperaturas relativamente bajas, la hematites se desestabiliza en las probetas cocidas a 1200 y 1300°C. Los análisis de cristales de hematites indican a estas temperaturas composiciones alumínicas indicadoras de recristalización. La observación de zonación composicional de ilmenita en óxidos de hierro y titanio implicaría la existencia de una solución sólida entre esas fases.

Ya se ha comentado que puede formarse cuarzo durante la cocción, lo que se ha comprobado en las muestras estudiadas en las que el cuarzo ha sufrido un aumento importante a 1000 °C, considerando que en la muestra en crudo solo se detectaron indicios y en la cocida representa un 15% de la muestra total. Trabajos realizados por Srodon (2006) y Zevin y Viaene (1990) sugieren que, mientras que otras fases minerales como la mullita, cuya génesis y crecimiento se pormenorizarán más adelante, aumentan en función del tiempo y la temperatura de cocción, tanto el cuarzo como la sílice amorfa presentan pequeñas oscilaciones en el sistema, lo que indicaría que existe un proceso de solubilización-precipitación entre el SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A pesar de estas oscilaciones, la tendencia es a la desestabilización del cuarzo con el aumento de la temperatura, como se comprueba en los resultados de DRX, donde esta fase mineral apenas muestra indicios de existencia en las probetas cocidas a 1200 y 1300°C. Así se aprecia también en las imágenes de electrones retrodispersados, en las que se observa una fase de aspecto vítreo o fundido de composición muy silíceas rodeando los escasos granos de cuarzo con bordes de reacción, como se ha observado en la muestra cocida a 1200°C.

La aparición de corindón ( $\alpha$ -alúmina), detectado mediante DRX, se justificaría por la existencia de una solución sólida entre la hematites y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre los 1000 y 1300°C (Feenstra et al. 2005), así como por la deshidratación de la bohemita que, como se ha comentado, se transforma en  $\gamma$ -alúmina en torno a los 500°C, lo que podría sugerir que el aumento de temperatura, en este caso hasta los 1000°C deviene en la formación de corindón, la fase más estable de la alúmina (Cava et al. 2006; Jbara et al. 2016).

Con el inicio de los procesos de cocción el cambio más notable es la aparición de mullita, de fórmula empírica Al<sub>4.5</sub>Si<sub>1.5</sub>O<sub>9.75</sub>, un sorosilicato de aluminio que constituye la única fase estable a presión atmosférica normal y a altas temperaturas en el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bowen y Greig, 1924). Su principal mecanismo de formación consiste en la descomposición térmica de caolinita o materiales similares con elevados contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como en el caso del material de partida del presente estudio.

La reacción global que siguen las mezclas de caolinita y alúmina para originar mullita es la siguiente (Serrano, 1995):



Trabajos realizados por Liu et al. (1991) plantean que, a temperaturas de reacción inferiores a 1595°C (temperatura del punto invariante sílice-mullita), el proceso transcurre a través de reacciones en estado sólido consistiendo el proceso en

las siguientes fases: 1) deshidratación de la caolinita alrededor de los 550°C dando lugar a metacaolinita; 2) formación de mullita primaria a partir de esta última en un rango comprendido entre los 980 y los 1250°C, y 3) a partir de esta temperatura y hasta alcanzar los 1590°C continúa la formación de mullita primaria y comienza la de mullita secundaria.

De acuerdo con los autores mencionados, la mullita primaria se forma directamente a partir de la descomposición de la metacaolinita mientras que la mullita secundaria se formaría a partir de la reacción entre la alúmina y el SiO<sub>2</sub> expulsado de la red de la metacaolinita. Habiendo realizado este ensayo sobre probetas cocidas en un rango de 1000 a 1300°C se sugiere que la mayor parte de mullita formada correspondería a mullita primaria. Como puede comprobarse a partir de los resultados de los análisis por difracción de rayos-X, el mayor incremento de formación de mullita se da entre los 1000 y los 1200°C de cocción ya que a 1300°C la cantidad es similar.

Lo comentado hasta ahora se ve reforzado por las apreciaciones realizadas en el FESEM, en las cuales se detectaron cristales nanométricos de mullita rodeando los granos de la bauxita, así como la concentración de óxidos de hierro y titanio en los mismos. Todo esto concordaría con la reciente formación de mullita así como la posible transformación de los oxihidróxidos del material de partida en hematites u otros minerales sin grupos hidroxilo. El microscopio electrónico, del mismo modo, permitió discernir que a temperaturas de cocción más elevadas los cristales de mullita son de mayor tamaño. Por otra parte, los análisis EDS realizados indican que a mayor temperatura de cocción (1200 y 1300°C) la composición de la mullita se acerca más a la fórmula empírica, con una relación Si/Al menor (composiciones más alumínicas). Se sugiere, por la identificación de cristales de mullita inmersos en matriz fundida, que esta fase mineral podría cristalizar a partir de material fundido.

## **7.2. Propiedades físicas**

Si bien no se produce de forma lineal, la densidad aparente aumenta con la temperatura de cocción. Ésta a penas aumenta entre la muestra en crudo y la cocida a 1000°C; algo similar ocurre con las muestras cocidas a 1200°C y 1300°C. El intervalo de mayor crecimiento de este parámetro se encuentra entre la muestra cocida a 1000°C y 1200°C, 0,6g/cm<sup>3</sup> aproximadamente, valor considerablemente mayor al que encontramos en los intervalos de temperatura previo y posterior. El incremento producido entre los 1000 y 1200°C se relaciona con la formación de la fase vítrea que dará lugar posteriormente a la mullita (Andrews et al. 2012), tal como se ha comentado en la sección anterior.

La contracción lineal aumenta con la temperatura de cocción pero no lo hace de forma lineal pues el incremento que se produce entre los 1000 y 1200°C es considerablemente mayor al que sufre entre los 1200 y 1300°C; 8% frente a valores inferiores a 1% respectivamente. El incremento producido en el primer rango de temperatura responde a la deshidroxilación de los hidróxidos y filosilicatos con el proceso de cocción (Andrews et al. 2012). Esto permite reforzar lo comentado anteriormente respecto a la observación de morfologías propias de filosilicatos a 1000°C pues de la desaparición de los Grupos OH y H<sub>2</sub>O se infiere que las arcillas no

son estables a estas temperaturas y a pesar de conservar su morfología su composición es más próxima a la de la mullita.

La pérdida de peso hace referencia a la diferencia de peso entre las probetas en crudo y una vez cocidas. Los datos obtenidos no nos permiten describir una tendencia de los valores de la pérdida de peso con el aumento de temperatura de cocción. Se observa un ligero aumento de la pérdida de peso de 1000 a 1200 °C y una ligera disminución desde esa temperatura a 1300 °C, aunque los valores son bastante similares. En general, podemos concluir que la pérdida de peso ha representado un valor de, aproximadamente, el 12% de la muestra. Presumiblemente esta pérdida obedece a la desaparición de los grupos H<sub>2</sub>O de los filosilicatos y los grupos OH de la bohemita y la goethita. El hecho de que la temperatura de cocción apenas influya en este parámetro sugiere que al margen de los grupos citados no hay pérdida de material con el aumento de la temperatura.

En lo referente al color, con la primera temperatura de cocción (1000°C) se aprecia que las probetas cambian de tonos marrones a tonos rojizos. Es también a esta temperatura cuando se detecta por DRX el mayor porcentaje de hematites en la muestra, lo que podría justificar el cambio de tono pues se asocia el mismo a la presencia de óxidos de hierro en la bauxita. El posterior decaimiento de los tonos rojizos en pos de otros más oscuros correspondería a la disminución de la representatividad de la hematites en las muestras cocidas a temperaturas más altas y la presencia de mullita como mineral representativo del, aproximadamente un 80% de la mineralogía total de la muestra.

La desestabilización de la caolinita con el aumento de la temperatura de cocción supone la formación de una fase vítrea de composición intermedia y una posterior cristalización de mullita. Este fenómeno explicaría el aparente aumento de porosidad en las observaciones de lámina delgada y la disminución de porosidad en el análisis porosimétrico pues, la fase vítrea y la mullita de neoformación producto de la degradación de los filosilicatos originales rellenarían los poros del material.

La moda en la muestra G1-1200, es decir, el radio de poro más abundante en la muestra, es aproximadamente 10 veces inferior a la de la muestra cocida a 1000°C. Este fenómeno se repite en la muestra G1-1300 pues la moda de la misma es aproximadamente 180 veces inferior a la presente en la muestra G1-1000. Esto es coherente con la disminución de porosidad ya que queda demostrado que los poros han sido rellenados total o parcialmente por la fase vítrea y la mullita formada a partir de la misma.

En cuanto a los resultados del test de carga puntual, se identifican dos líneas de tendencia de pendiente similar una vez despreciados los valores anómalos, correspondientes a defectos en los prismas. El test solo se pudo realizar con éxito sobre los prismas de las probetas cocidas a 1200 y 1300°C. La diferencia sustancial entre las muestras mencionadas es el porcentaje de mullita en las mismas, pasando de aproximadamente un 30% en el primer caso a valores que rondan el 85% en las temperaturas de cocción más elevadas. Las diferencias de resultados del test de carga puntual en estas últimas podrían corresponder al mayor desarrollo de los cristales de mullita, como se ha comprobado en las observaciones al FESEM, pues en ambos

casos los prismas son de composición similar. Por lo tanto, a mayor temperatura de cocción se aprecia una mayor resistencia de los materiales cocidos lo que se relaciona con un mayor contenido en mullita y un mayor tamaño de los cristales de la misma.

En general, por tanto, se puede afirmar que, en cuanto a los cambios mineralógicos y texturales y a las propiedades físicas y su variación con la temperatura de cocción, existen cambios remarcables entre las probetas cocidas a 1000°C pero no existen grandes diferencias entre las probetas cocidas a 1200 y 1300°C, salvo por la mayor resistencia a la carga puntual observada en las probetas cocidas a la mayor temperatura.

## **8. CONCLUSIONES:**

- The used techniques for the mineral and textural analysis determined that the sample used for the present study and fired at different temperatures is mainly composed of bohemite and kaolinite with smaller proportions of hematite, goethite, illite, quartz, and Ti oxides.

- The firing process of the study material produces the textural homogenization of the samples with increasing firing temperature. As it happens in textural characteristics, there are mineralogical changes during the firing process leading to a more homogeneous mineralogical composition. Some minerals disappear while others are neofomed. Mineral phases present in natural sample destabilize with increasing temperature giving rise to mullite, the most interesting phase according to the production of refractory materials.

- At 1000 °C no vitrification is noticed and the firing process promotes the transformation of phyllosilicates into mullite, keeping their original texture. At 1200 and 1300°C a vitreous phase is formed from which mullite crystallizes. As the firing temperature increases, the mean mullite formula approaches to the empirical one with larger differences between the sample fired at 1000 °C and those fired at 1200°C and 1300°C. At 1300°C mullite crystals tend to be larger than those observed at 1200°C

- Mineral transformations during the firing process produce changes over the initial physical properties of the samples: density decreases and lineal shrinkage and weight loss increases as temperature does due to the loss of H<sub>2</sub>O and OH groups present in the clays and the oxyhydroxides. In general, physical properties of samples fired at 1200 and 1300°C are very similar, being the variation of these parameters more important between 1000 and 1200°C than between 1200 and 1300°C. Changes in the colour of the samples are associated with the initial formation of hematite and its subsequent destabilization, along with crystallization of abundant mullite. Regarding to the porosity, the decrease in the average pore size is due to the formation of the vitreous phase and the crystallization of mullite. Point load test results prove that the sample fired at 1300°C is more resistant than the one fired at 1200°C.

- Given the abundant mullite formation during the firing process, the study material seems to be appropriate for the production of refractory material. In order to use these bauxites as raw materials in the production of refractory materials and taking into account the firing temperatures considered in this study, it would be advisable to fire them at temperatures of 1300°C.

## 9. BIBLIOGRAFÍA:

Andrews, A., Adam, J., Gawu, S.K.Y. 2012. Development of fireclay aluminosilicate refractory 607 from lithomargic clay deposits. *Ceramics International*, 39(1), 779–783.

Bowen M.L., Greig J.W. (1924): The system  $Al_2O_3-SiO_2$ , *Journal of the American Ceramics Society*, 7, 238-254.

Calvet, F. (1996): “Estratigrafía del Triásic de l'àrea de les Avellanés”. *Informe del Servei Geològic de Catalunya-ICC*, 21 p.

Cava, S., Tebcherani, S.M., Pianaro, S.A., Paskocimas, C.A., Longo, E., Varela, J.A. 2006. Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma-Al_2O_3$  to  $\alpha-Al_2O_3-CoAl_2O_3$  phase transition. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 102–108. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.057

Cleland, T.M. (1937): A practical description of The Munsell Color System with suggestions for its use. Munsell Color Company, Baltimore, 21 p.

Comeforo J.E., Fischer R.B., et al. (1948), Mullitization of kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*. 31(9), pp. 254-259

Criado E., Navarro J.E. (1994): Tendencias generales en la industria española de cerámica y refractarios. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*. 33 (3) 125-134

Drits, V., McCarty, D. 2007. The nature of structure-bonded H<sub>2</sub>O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments. *Clays and Clays Minerals*, 55(1), 45–48. DOI: 10.1346/CCMN.2007.0550104

Duval David J., Risbud Subhash H., Shackelford James F. (2008), *Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing*. Mullite, pp 27-39.

Fauré, Ph. (1984): “Le Lias de la partie centro-orientale des Pyrénées espagnoles (Provinces de Huesca, Lerida et Barcelona)”. *Bull. Soc. Hist. Nat.*, Toulouse, 121, 23-37

Feenstra, A., Sämman, S., Wunder, B. 2005. An Experimental Study of Fe-Al Solubility in the System Corundum-Hematite up to 40 kbar and 1300°C. *Journal of Petrology*, 46(9), 1881–1832. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi038>

Galán, E.; Aparicio, P. (2006): “Materias Primas para la Industria Cerámica”. *Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía* 2, pp. 31-49.

Garrido-Megias, A. y Ríos, L.M. (1972): “Síntesis geológica del Secundario y Terciario entre los ríos Cinca y Segre (Pirineo Central de la vertiente surpirenaica, provincias de Huesca y Lérida)”. *Bol. Geol. y Minero*, 83. 1-47.

- Jain D.C. (1998), Mullite, *The American Ceramic Society Bulletin*. 109-110.
- Jbara, A.S., Othaman, Z., Ati, A.A., Saeed, M.A. 2017. Characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders synthesized by Co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 188, 24–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.12.015>
- Laita, E., Bauluz, B. 2018. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic. *Applied Clay Science*, 152, 284–294.
- Laita, E., Bauluz, B., Yuste, A. 2019. High-Temperature Mineral Phases Generated in Natural 669 Clinkers by Spontaneous Combustion of Coal. *Minerals*, 9, 213.
- Schneider H., Okada K., Pask J.A. (1994), *Mullite and mullite ceramics*, John Wiley and Sons, Chichester. 1–251
- Martín Martín J.D., Teófilo Sanfeliu M., Gómez Gras D. (2005): *Mineralogía de arcillas cerámicas. El Permo-Trías de Castelló*. Servicio de Comunicación y Publicaciones de la Universidad Jaime I, Castelló de la Plana, 274 p.
- Molina, J.M. (1991): *Acta Geol. Hungarica*, 34: 179-194.
- Moreno Erazo A.X. (2014): *Obtención tecnológica de Mullita a partir de arcillas y caolines refractarios argentinos, alúmina calcinada ó alúminas hidratadas*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 286 p.
- Munsell A.H. (1905): *A Color Notation* G.H. Ellis Co. Boston. 111 p.
- Ondro, T., Al-Shantir, O., Csáki, Š., Lukác, F., Trník, A. Kinetic analysis of sinter-crystallization of 699 mullite and cristobalite from kaolinite. *Thermochimica Acta*, 678, 178312. 700 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178312>
- Pocoví, A. (1978): *Estudio geológico de las Sierras Marginales Catalanas (Prepirineo de Lérida)*. Tesis doctoral. Univ. de Barcelona. 218 p.
- Pontikes, Y., Rathossi, C., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, G.N., Jayaseelan, D.D., Lee, W.E. 2009. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering ceramics made from Bayer process bauxite residue. *Ceramics International*, 35, 401–407.
- Querol X. y Salas, R. (1991). El sistema deltaico albinense medio de las cuencas del NE de Iberia. iii Coloquio del Cretácico de España, 1991. Resúmenes, pág. 57.
- Regueiro, M. (2018): *Cerámica y vidrio en España*. Universidad Complutense de Madrid, 50 p.
- Ryan, W. (1978). "Properties of Ceramic Raw Materials". 2ª Ed. Pergamon Press. Oxford
- Sauila i Briansó, E., Samsó, J., Escuer, J. y Casanovas, J. (2000): *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº328 (Artesa de Segre) y memoria*. IGME, Madrid. 99p.

Srodon J. (2006), Identification and quantitative analysis of clay minerals. Handbook of clay Science, F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, Developments in Clay Science. Elsevier, Amsterdam. 1, pp. 765 -787.

Thomas, G., Caballero, A., Moya, J.S. y Aza, S. (1991). "Microstructure and microanalysis of mullite processed by reaction sintering of kaolinite-alumina mixtures", *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Science Publishers, London, U.K. 177-86 p.

Valenton, I. (1972). "Bauxites". Developments in Soil Science Vol. 1. Elsevier Publishing Company. 226 p.

Zevin L. y Viaene W. (1990): Impact of clay particle orientation on quantitative clay diffractometry, *Clay Minerals*. 25. 401-418.