



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**ESTUDIO TERMOMECÁNICO DE REFRACTARIOS  
AVANZADOS FABRICADOS UTILIZANDO  
RESIDUOS INDUSTRIALES**

Edward Ferney Restrepo Hoyos

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2019

ESTUDIO TERMOMECÁNICO DE REFRACTARIOS AVANZADOS  
FABRICADOS UTILIZANDO RESIDUOS INDUSTRIALES

**Edward Ferney Restrepo Hoyos**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Doctor en Ingeniería de Materiales**

Director

Ph. D. Fabio Vargas Galvis

Codirectora

Ph. D. María Esperanza López

Asesora

Ph. D. Carmen Baudin de la Lastra

Materiales cerámicos

Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales - GIPIMME

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales.

Medellín, Colombia

2019

## RESUMEN

Esta tesis que se titula: Estudio termomecánico de refractarios avanzados fabricados utilizando residuos industriales, hizo parte de un proyecto de investigación financiado por la Universidad de Antioquia a través de una Convocatoria Programática, cuyo propósito principal era la reincorporación de residuos industriales a un proceso productivo mediante su uso como materia prima en la fabricación de otros materiales.

Los resultados de una evaluación preliminar permitieron focalizar el trabajo en la caracterización de catalizadores de FCC gastados y en la identificación de posibles usos para dichos residuos, encontrando que por el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  pueden ser usados para la elaboración de materiales mullíticos. La contaminación con  $\text{SO}_3$  y con carbón que suelen tener los catalizadores de FCC es uno de los retos a sortear al momento de elaborar materiales mullíticos utilizando este tipo de residuos. No obstante, en este estudio se ha logrado establecer que estas impurezas pueden ser eliminadas mediante el tratamiento térmico empleado para la síntesis en estado sólido de la mullita, lo que evitaría los posibles efectos nocivos que podrían tener tanto el  $\text{SO}_3$  como el carbón sobre las propiedades de los materiales fabricados.

La alta cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en los catalizadores de FCC, hace que a partir del calentamiento a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas, se obtenga mullita-cristobalita y fases amorfas, estas últimas incrementadas por el contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que puede estar presente en este tipo de catalizadores. La presencia de fases amorfas puede poner en riesgo el desempeño de estos materiales a alta temperatura, por lo que se elaboraron dos materiales a partir de catalizadores de FCC gastados con diferente contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y, por lo tanto, de dicha fase amorfa: 20,9 % y 8,7 % en peso para el material  $M_1$  y  $M_2$ , respectivamente, y se evaluó su comportamiento mecánico y tribológico a alta temperatura.

Los resultados del ensayo de termofluencia llevados a cabo aplicando al material con mayor cantidad de fase amorfa, un esfuerzo creciente a temperatura constante, indicaron que la temperatura máxima de trabajo para este tipo de materiales se encuentra entre  $1100$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , con una deformación unitaria máxima de 3% cuando se aplica 100 MPa a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  y aproximadamente 35 MPa a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , con una tasa de deformación de  $7,0 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  y  $4,9 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  cuando se aplican 15 MPa a  $1100$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

El comportamiento mecánico de los materiales cerámicos puede estar ampliamente influenciado por el contenido de porosidad en su estructura. Los dos materiales

elaborados, los cuales presentaron diferente cantidad de fase amorfa, además contienen diferente porcentaje de poros, siendo el de mayor contenido de fase amorfa ( $M_1$ ) más compacto. Los resultados de los ensayos mecánicos realizados mediante microindentación a temperatura ambiente indicaron que el material  $M_1$  a pesar de tener mayor contenido de fase amorfa, posee una microdureza, un módulo de elasticidad y una tenacidad a la fractura superior que la del material  $M_2$ , lo que se asoció con el mayor grado de compactación que posee este material.

Los resultados anteriores fueron importantes para entender el desempeño tribológico por contacto deslizante que experimentaron los materiales a 25, 500, 750 y 1000 °C, pues el material  $M_1$  ensayado con contracuerpo de  $ZrO_2$ , de  $Al_2O_3$  y de  $Si_3N_4$ , cuyas durezas son 12,0 GPa, 18,0 GPa y 21,0 GPa, respectivamente, tuvo que ser ensayado con  $Si_3N_4$  (el de mayor dureza de todos los contracuerpos), para alcanzar un nivel de daño similar al obtenido en el material  $M_2$  ensayado con el contracuerpo de  $ZrO_2$  (que es el de menor dureza). A pesar del mayor contenido de fase amorfa en el material  $M_1$ , su alto grado de compactación le proporciona la resistencia mecánica suficiente para poder soportar los esfuerzos suministrados por contacto deslizante con contracuerpos de  $ZrO_2$ , cuya dureza es aproximadamente 1,5 veces superior a la de la muestra y se requiere de contracuerpos tan duros como el de  $Si_3N_4$  (que tiene una dureza 2,6 veces mayor que la de la muestra) para poder producir un desgaste severo.

Lo anterior da cuenta de la importancia del grado de compactación del material tanto para sus propiedades mecánicas, como para su desempeño tribológico.

Teniendo en cuenta que la mullita, está siendo utilizada como material de partida para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica que son empleados para proteger sustratos expuestos a ambientes químicamente agresivos a alta temperatura, el residuo de catalizador con menor cantidad de  $La_2O_3$  fue mezclado con una cantidad similar de  $Al_2O_3$  y tratado a 1500 °C durante 2 horas, obteniendo principalmente mullita, acompañada de alúmina y de una baja cantidad de cristobalita que no alcanzan a reaccionar para formar la mullita. El material obtenido fue molido y tamizado a la fracción  $-53 + 38 \mu m$  y posteriormente proyectado térmicamente por llama oxiacetilénica sobre ladrillos refractarios silico-aluminosos fabricados mediante prensado y sinterización, para finalmente evaluar la capacidad protectora del recubrimiento frente al contacto con álcalis a 950 °C, mostrando que el recubrimiento reduce considerablemente el daño producido en el sustrato refractario.

Lo anterior indica que los catalizadores gastados de FCC pueden ser utilizados para producir mullita con posibilidades de ser usada tanto como constituyente de materiales en volumen (que pueden ser usados como sustrato), como material de partida para fabricar recubrimientos mediante proyección térmica, lo cual puede contribuir a la protección del medio ambiente a través de la reducción del consumo de los minerales comúnmente empleados para tal fin y a partir de la disminución en la cantidad de catalizadores de FCC gastados que son llevados a vertederos como mecanismo de disposición final.

## ABSTRACT

This thesis entitled, “Thermomechanical study of advanced refractories manufactured using industrial wastes”, was part of a project funded by the University of Antioquia, with the purpose of reincorporate industrial wastes into a productive process using them as raw material in the manufacture of other materials.

The results of a preliminary study allowed that this work were focused on the characterization of spent FCC catalysts, as well as on the identification of the possible uses for these wastes, finding that thanks to their  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  content, they can be used for the manufacture of mullite materials. The poisoning the FCC catalysts caused by  $\text{SO}_3$  and carbon is one of the challenges to be overcome to produce mullite materials using these wastes. However, in this study has been established that these impurities can be removed by means of the thermal treatment used for the solid state synthesis of mullite, which would avoid the possible harmful effects that both  $\text{SO}_3$  and carbon could have on the properties of the materials manufactured.

The high quantity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  promote the formation of mullite, cristobalite and amorphous phases when the FCC catalysts are heating to 1400 °C during 3 hours. The amorphous phases increase by the content of  $\text{La}_2\text{O}_3$  that can be present in this kind of catalysts and they could place at risk the performance at high temperature of these materials. From the above, two materials were synthesized using spent FCC catalysts with two different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content and then, different amorphous phase percentage were obtained, 20.9 wt.% and 8.7 wt.% for the  $M_1$  and  $M_2$  samples respectively. The creep and tribological behavior at high temperature of materials elaborated were evaluated.

The results of the creep test carried out on the material with the greatest amount of amorphous phase, applying an increasing stress at constant temperature, showed that this type of materials can be used up to temperatures between 1100 and 1200 °C. A maximum strain of 3% is reached when is applied 100 MPa at 1100 °C or approximately 35 MPa at 1200 °C, with a strain rate of  $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  when 15 MPa are applied at 1100 and 1200 °C respectively.

The mechanical behavior of ceramic materials can be widely influenced by the porosity and amorphous phase content in their structure. The two manufactured materials have different amount of amorphous phase and porosity, being the  $M_1$  material which has highest content of amorphous phase and the more compact. The results of the mechanical

tests carried out by microindentation at room temperature, showed that although the  $M_1$  material has higher content of amorphous phase, its microhardness, modulus of elasticity and fracture toughness are higher than those of  $M_2$ , which was associated with its greater degree of compaction.

The results above mentioned were important to understand the tribological performance of two materials by sliding contact at temperatures of 25, 500, 750 and 1000 °C. In the  $M_1$  material tested using the  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $Si_3N_4$  counter-bodies, whose hardness are 12.0 GPa, 18.0 GPa and 21.0 GPa respectively, it was necessary to use a  $Si_3N_4$  ball, which has the highest hardness of the counter-bodies, in order to achieve a damage rate similar to that obtained in the  $M_2$  material tested with  $ZrO_2$  ball, which has the lowest hardness of the counter-bodies.

Despite that the  $M_1$  material has higher amorphous phase content than  $M_2$  material its high degree of compaction provides it mechanical properties enough to resist the stresses applied by sliding contact when is used a  $ZrO_2$  counter-body, which hardness is approximately 1.5 higher than that of sample and it is necessary to use a counter-body as hard as the  $Si_3N_4$ , which has a hardness 2.6 higher than that of sample to produce severe wear in the material.

The above shows the importance of the degree of compaction of the material on its mechanical properties and tribological performance.

Taking into account that mullite is widely used as feedstock material for thermal spray coatings used to protect substrates exposed to environments chemically aggressive at high temperature, the waste catalyst with less  $La_2O_3$  was mixed with a similar amount of  $Al_2O_3$  and treated at 1500 °C during 2 hours obtaining mainly mullite, accompanied by alumina and cristobalite which are not able to react to obtain mullite. The material synthesized was milled and sieved, and  $-53 +38 \mu m$  fraction was used as raw material to elaborate a coating by flame spraying on silica-alumina refractory bricks. Finally, coated and uncoated bricks were evaluated using the alkalis test method at 950 °C. The results showed that the coating greatly reduce the damage made on the refractory substrate.

According to this work, the spent FCC catalyst can be used to obtain mullite which could be used to manufacture bulk materials, as well as feedstock material to manufacture thermal spray coatings, contributing to environmental protection by decreasing of mineral raw materials used to manufacture them and by reducing the final disposal of these waste materials.

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus agradecimientos:

A mis directores Dr. Fabio Vargas Galvis, y Dra. Esperanza López por brindarme su orientación científica durante toda la investigación, y por inculcarme valores éticos y morales en el ámbito profesional y personal.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio ICV, Madrid-España, en especial a las doctoras Carmen Baudín y Pilar Pena, por permitirme realizar la pasantía doctoral en dicha institución, así como por su apoyo y por los conocimientos transmitidos.

A la red HOREF de CYTED por su financiación para participar en varios eventos de carácter internacional, así como por permitirme divulgar los resultados de la investigación doctoral en varios congresos de la Asociación Latinoamericana de Fabricantes de Refractarios, ALAFAR.

A Colciencias por la Beca doctoral que me fue otorgada en la convocatoria N° 727 de 2015.

A la Universidad de Antioquia y al Comité para el Desarrollo de la Investigación CODI de la Facultad de Ingeniería, por la financiación del proyecto de mediana cuantía titulado: “Desarrollo de sistemas refractarios (sustrato – recubrimiento) a partir de residuos de catalizadores industriales” PRG-14-1-04, a través de una Convocatoria Programática.

Al Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME, y al Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR, por darme la oportunidad de trabajar junto a sus integrantes y hacer parte de ellos.

Al grupo humano del Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Universidad de Antioquia, por el acompañamiento y por permitirme utilizar sus equipos e instalaciones.



## TABLA DE CONTENIDO

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>3</b>
2.1	Residuos .....	3
2.2	Catalizadores de craqueo catalítico (FCC).....	5
2.3	Mullita .....	9
2.3.1	Generalidades .....	9
2.3.2	Síntesis de mullita .....	12
2.3.2.1	Mullita sintetizada en estado sólido .....	12
2.3.2.2	Mullita fundida.....	13
2.3.2.3	Mullita sintetizada a partir de precursores químicos.....	14
2.3.3	Precursores .....	14
2.3.3.1	Convencionales .....	14
2.3.3.1.1	Sillimamanita, Andalucita y Cianita .....	15
2.3.3.1.2	Caolinita .....	17
2.3.3.1.3	Arcillas y Bauxita.....	18
2.3.3.1.4	Mezcla de óxidos.....	19
2.3.3.2	No convencionales .....	21
2.4	Refractarios .....	22
2.4.1	Generalidades .....	23
2.4.2	Comportamiento mecánico y desempeño a alta temperatura .....	25
2.4.2.1	Fluencia .....	26
2.4.2.2	Resistencia al desgaste abrasivo.....	31
2.5	Refractarios avanzados.....	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>38</b>
3.1	Objetivo general .....	38
3.2	Objetivos específicos.....	38
<b>4</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
4.1	Caracterización de los residuos $M_1$ y $M_2$ .....	41
4.1.1	Caracterización física .....	41
4.1.2	Análisis químico.....	41
4.1.3	Identificación de fases cristalinas.....	42
4.2	Limpieza de los residuos .....	42
4.3	Acondicionamiento del tamaño de partícula .....	43
4.4	Caracterización del comportamiento térmico de los residuos .....	44
4.4.1	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico .....	44
4.4.2	Microscopía de calefacción .....	44
4.4.3	Dilatometría.....	45
4.4.4	Transformación de fases cristalográficas .....	45
4.5	Síntesis de mullita .....	46
4.6	Caracterización de las muestras mullitizadas .....	47
4.6.1	Identificación de fases cristalinas.....	47
4.6.2	Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas .....	47
4.6.3	Tratamientos térmicos de cristalización .....	48
4.6.4	Caracterización estructural .....	48
4.6.5	Densidad, porosidad y absorción de agua .....	48
4.6.6	Medida de las propiedades mecánicas.....	49
4.6.7	Propiedades termomecánicas .....	50
4.6.8	Evaluación del desempeño tribológico a diferentes temperaturas .....	52

4.7	Elaboración de recubrimientos a partir de la muestra M <sub>2</sub> .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>55</b>
5.1	Caracterización de los catalizadores FCC gastados .....	55
5.1.1	Caracterización física .....	55
5.1.2	Análisis químico.....	57
5.1.3	Análisis de las fases cristalinas .....	59
5.2	Limpieza de los residuos .....	61
5.3	Acondicionamiento del tamaño de partícula .....	62
5.4	Comportamiento térmico de los residuos .....	65
5.5	Síntesis de mullita .....	75
5.6	Propiedades mecánicas de las muestras mullitizadas .....	84
5.7	Propiedades termomecánicas .....	89
5.8	Desempeño tribológico .....	93
5.9	Recubrimiento elaborado a partir de la muestra M <sub>2</sub> .....	105
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>112</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Ciclo de vida de productos y servicios. Modificado de [21].	4
<b>Figura 2.2.</b> Representación esquemática del catalizador de FCC. Modificado de [29].	5
<b>Figura 2.3.</b> Estructura cristalina. a) Sillimanita. b) Mullita [55].	11
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama de fases del sistema $Al_2O_3$ - $SiO_2$ propuesto por Klug et al. Traducido de [56].	12
<b>Figura 2.5.</b> Microestructura de las muestras sintetizadas a 1600 °C por 1,5 horas utilizando mezclas de: a) alúmina y caolín, b) alúmina y sílice amorfa, c) mullita electrofundida. Tomado de [63].	14
<b>Figura 2.6.</b> Mecanismos de transformación de la caolinita en mullita (3:2) [67].	17
<b>Figura 2.7.</b> Mecanismo de transformación de una arcilla en mullita [1,71].	18
<b>Figura 2.8.</b> Curva general mostrando la evolución de la deformación con el esfuerzo durante el ensayo de fluencia. Traducido de curva típica de fluencia [91].	27
<b>Figura 2.9.</b> Tasa de deformación vs esfuerzo para la mullita. Traducido de [57].	29
<b>Figura 4.1.</b> Esquema general de la metodología experimental empleada.	40
<b>Figura 4.2.</b> Equipo utilizado para evaluar el comportamiento mecánico a alta temperatura.	51
<b>Figura 5.1.</b> Aspecto físico de los residuos. (a) $M_1$ . (b) $M_2$ .	55
<b>Figura 5.2.</b> Morfología de las partículas que constituyen las muestras $M_1$ y $M_2$ . (a) Superficie de $M_1$ . (b) Sección transversal de $M_1$ . (c) Superficie de $M_2$ . (d) Sección transversal de $M_2$ .	57
<b>Figura 5.3.</b> Resultados del análisis de difracción de rayos X. (a) Muestra $M_1$ . (b) Muestra $M_2$ .	60
<b>Figura 5.4.</b> Aspecto físico de la muestra $M_2$ después del tratamiento térmico realizado a 600 °C por 3 horas.	62
<b>Figura 5.5.</b> Morfología de las partículas después del proceso de molienda. (a) Muestra $M_1$ . (b) Muestra $M_2$ .	65
<b>Figura 5.6.</b> Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra $M_1$ .	66
<b>Figura 5.7.</b> Curva de sinterización dinámica de la muestra $M_1$ .	68
<b>Figura 5.8.</b> Curvas obtenidas mediante microscopia de calefacción (MC) y dilatometría (DM).	69
<b>Figura 5.9.</b> Imágenes obtenidas mediante microscopia de calefacción de la muestra $M_1$ . (a) Temperatura ambiente. (b) 300 °C. (c) 550 °C. (d) 900 °C. (e) 1020 °C. (f) 1190 °C. (g) 1400 °C.	69
<b>Figura 5.10.</b> Resultados de los análisis de difracción de rayos X realizados a las muestras calentadas a diferentes temperaturas. a) 300-900 °C. b) 1020-1400 °C.	71
<b>Figura 5.11.</b> Esquema del proceso de transformación de la muestra $M_1$ en mullita.	73
<b>Figura 5.12.</b> Variación de la viscosidad con el incremento de la temperatura, obtenida a partir de simulaciones realizadas con el Software Glass Viscosity Calculation.	74
<b>Figura 5.13.</b> Placas de cono pirométrico equivalente (CPE) después del ensayo.	74
<b>Figura 5.14.</b> Resultados del análisis de difracción de rayos X de las muestras elaboradas a partir del residuo $M_1$ y calentadas a 1300 y 1400 °C por 1 y 3 horas.	76
<b>Figura 5.15.</b> Imágenes MEB y EDS de las muestras sinterizadas y atacadas con HF. (a) Microestructura promedio de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas. (b) Detalle de la microestructura de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas. (c) Microestructura promedio de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.	

(d) Detalle de la microestructura de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.	
(e) EDS realizado en el punto 1 de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas.	
(f) EDS realizado en el punto 1 de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.....	77
<b>Figura 5.16.</b> Resultados del análisis de difracción de rayos X de la muestra sinterizada a 1400 °C por 3 horas a partir del residuo M <sub>2</sub> . .....	79
<b>Figura 5.17.</b> Resultado del análisis de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 1100 °C para cristalización de la fase vítrea durante 24 horas y 48 horas.	
a) Material M <sub>1</sub> . b) Material M <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 5.18.</b> Microestructura de la muestra M <sub>2</sub> calentada a 1400 °C por 3 horas y atacada con HF. ....	83
<b>Figura 5.19.</b> Características de las grietas obtenidas por indentación para la medida de la tenacidad a la fractura en el material M <sub>1</sub> . a) Huella producida por indentación. b) Detalles del puenteo de la grieta. c) Detalles de la deflexión de la grieta. d) Encuentro de la grieta con una partícula constituida por un compuesto de lantano. e) Análisis EDS del punto 1 de la figura d). ....	88
<b>Figura 5.20.</b> Curva esfuerzo vs deformación del material M <sub>1</sub> a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C. Ma y Mb representa la muestra y su respectiva réplica. ....	90
<b>Figura 5.21.</b> Curvas de fluencia a temperatura y esfuerzo constante. a) 1100 °C aplicando 15 y 30 MPa. b) 1150 °C aplicando 15 MPa. c) 1200 °C aplicando 15 MPa. ....	91
<b>Figura 5.22.</b> Cambios inducidos por la temperatura en los materiales involucrados en los ensayos tribológicos. Modificado de [53]. ....	94
<b>Figura 5.23.</b> Huellas de desgaste producidas en la muestra M <sub>1</sub> evaluada empleando un contra cuerpo de circonia. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Ensayada a 1000 °C. g) Análisis EDS del punto 1. ....	96
<b>Figura 5.24.</b> Contra-cuerpo de circonia después de evaluar el material M <sub>1</sub> . a) 500 °C. b) 750 °C. c) 1000 °C. ....	97
<b>Figura 5.25.</b> Huellas de desgaste producidas en la muestra M <sub>1</sub> evaluada empleando un contra cuerpo de alúmina. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Detalle de la ensayada a 750 °C. g) Ensayada a 1000 °C. h) Detalle de la ensayada a 1000 °C.....	99
<b>Figura 5.26.</b> Tasa de desgaste del material M <sub>1</sub> producida utilizando un contra-cuerpo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 5 N de carga. ....	100
<b>Figura 5.27.</b> Contra-cuerpo de alúmina después de evaluar el material M <sub>1</sub> . a) 500 °C. b) 750 °C. c) 1000 °C.....	100
<b>Figura 5.28.</b> Huellas de desgaste producidas en la muestra M <sub>1</sub> evaluada empleando un contra-cuerpo de nitruro de silicio. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Detalle de la ensayada a 750 °C. g) Ensayada a 1000 °C. h) Detalle de la ensayada a 1000 °C.....	101
<b>Figura 5.29.</b> Tasa de desgaste del material M <sub>1</sub> utilizando el contra-cuerpo de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 5 N.....	102
<b>Figura 5.30.</b> Contra-cuerpo de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> después de evaluar el material M <sub>1</sub> a 1000 °C.....	102
<b>Figura 5.31.</b> Contra-cuerpo de circonia después de evaluar el material M <sub>2</sub> . a) 750 °C. b) 1000 °C.....	103
<b>Figura 5.32.</b> Tasa de desgaste producida en el material M <sub>2</sub> utilizando el contra-cuerpo de circonia y aplicando una carga de 2,5 N. ....	103
<b>Figura 5.33.</b> Análisis de difracción del polvo Oerlikon-Metco 105 SFP™. ....	106

<b>Figura 5.34.</b> Análisis de DRX del material sintetizado a partir de la mezcla del polvo de la muestra M <sub>2</sub> y del polvo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α tratados térmicamente a 1500 °C por dos horas.....	107
<b>Figura 5.35.</b> Sección transversal del recubrimiento elaborado mediante proyección térmica. (a) Vista general, (b) Microestructura del recubrimiento atacado con HF.....	107
<b>Figura 5.36.</b> Área químicamente afectada sobre la sección transversal del ladrillo refractario ERECOS AQ-M45 <sup>TM</sup> . a) Sin recubrimiento. (b) recubierto con mullita sintetizada a partir de los polvos de la muestra M <sub>2</sub> y los polvos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α.....	108

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades de la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [54].	10
<b>Tabla 2.2.</b> Características generales de los minerales del grupo de la sillimanita [52].	16
<b>Tabla 2.3.</b> Composición típica y propiedades de los ladrillos fabricados a partir de arcillas refractarias [1].	24
<b>Tabla 2.4.</b> Composición típica y propiedades de los ladrillos fabricados a partir de minerales del grupo de la sillimanita y refractarios de alta alúmina [1].	24
<b>Tabla 2.5.</b> Datos reportados sobre la deformación de fluencia en ladrillos y refractarios monolíticos. Modificado de [92].	31
<b>Tabla 5.1.</b> Resultado del tamizado realizado a los residuos $M_1$ y $M_2$ .	56
<b>Tabla 5.2.</b> Resultados de la distribución de tamaño de partícula de los residuos $M_1$ y $M_2$ determinada mediante difracción láser.	56
<b>Tabla 5.3.</b> Composición química de los residuos $M_1$ y $M_2$ .	58
<b>Tabla 5.4.</b> Variación del contenido de $\text{SO}_3$ y de carbón presente en el residuo $M_2$ a causa de los tratamientos térmicos realizados.	61
<b>Tabla 5.5.</b> Factor de empaquetamiento de los polvos de la muestra $M_1$ y $M_2$ .	62
<b>Tabla 5.6.</b> Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda de la muestra $M_1$ empleando el molino centrífugo.	63
<b>Tabla 5.7.</b> Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda de la muestra $M_2$ empleando el molino centrífugo.	63
<b>Tabla 5.8.</b> Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda por atrición de la muestra $M_1$ .	64
<b>Tabla 5.9.</b> Características físicas del material elaborado a partir de la muestra $M_1$ según la norma ASTM C20 (2015), que fueron sometidas a los tratamientos de mullitización.	76
<b>Tabla 5.10.</b> Cuantificación de las fases presentes de los materiales $M_1$ y $M_2$ .	79
<b>Tabla 5.11.</b> Resultados de los tratamientos de cristalización realizados a los materiales $M_1$ y $M_2$ .	82
<b>Tabla 5.12.</b> Características físicas del material en estudio elaborado a partir de la muestra $M_2$ según la norma ASTM C20 (2015).	84
<b>Tabla 5.13.</b> Propiedades mecánicas de los materiales $M_1$ y $M_2$ mullitizados.	85
<b>Tabla 5.14.</b> Tasa de fluencia a temperatura y esfuerzos constantes.	90
<b>Tabla 5.15.</b> Resultados del ensayo de termofluencia llevado a cabo por D. Glymond [57].	93
<b>Tabla 5.16.</b> Microdureza de los materiales involucrados en los ensayos tribológicos.	94
<b>Tabla 5.17.</b> Composición química del polvo Oerlikon-Metco 105 SFP <sup>TM</sup> .	105

## 1 INTRODUCCIÓN

Los materiales refractarios son utilizados para satisfacer las necesidades de muchas industrias, entre ellas: la industria metalúrgica, cerámica y del vidrio, con diversas composiciones químicas y grados de sinterización acordes a la demanda de cada industria. Las propiedades más importantes de los refractarios incluyen la resistencia térmica y mecánica, la resistencia a la corrosión, permeabilidad y muchas otras, cuya importancia varía de acuerdo con la aplicación [1,2].

Las propiedades de los refractarios, y por lo tanto su desempeño, están directamente relacionadas con su microestructura y textura, que a su vez, están determinadas por las características de las materias primas: composición química y mineralógica y distribución de tamaño de partícula y forma [3].

Dado que las condiciones a las cuales son sometidos los refractarios son cada vez más severas, se requiere trabajar en la búsqueda de materiales con mayor resistencia a la corrosión a las temperaturas a las que son expuestos [4], al ataque por escorias [5], a la deformación termomecánica [6] y resistencia al desgaste abrasivo y erosivo producido por partículas, líquidos y gases en movimiento, entre otras [7,8]. Con el objetivo de mejorar algunas de estas propiedades, se están llevando a cabo estudios orientados a fabricar refractarios utilizando partículas más finas, de orden nanométrico y submicrométrico, así como el uso de materias primas más reactivas que permitan una mejor sinterización y densificación de los materiales elaborados [9–11].

Por otra parte, la creciente demanda de combustibles producidos a partir de la refinación del petróleo, ha generado un aumento sustancial en el volumen de catalizadores que se utilizan para llevar a cabo este proceso. Los componentes de estos catalizadores, expresados en óxidos son, principalmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Esto los hace potencialmente útiles para la fabricación de refractarios silico-aluminosos. No obstante, estos catalizadores, una vez desechados, también contienen metales pesados (V, Mo, Ni, Co, entre otros), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y material carbonoso. Por esta razón, estos materiales son considerados como residuos peligrosos, lo que genera, a la hora de su disposición final, un impacto ambiental negativo y riesgos para la salud de los seres vivos [12–14].

De acuerdo con lo mencionado, el presente trabajo de investigación ha sido dirigido a la caracterización de catalizadores gastados de las unidades de craqueo catalítico de lecho fluidizado (en inglés Fluid Catalytic Cracking-FCC), para establecer las condiciones de

síntesis de mullita utilizando dichos residuos y a la identificación de usos potenciales para este material a partir de su comportamiento a alta temperatura. Lo anterior a partir de los diferentes mecanismos que se desarrollan durante el calentamiento realizado a los catalizadores gastados para la síntesis de mullita en estado sólido, lo cual aún no ha sido estudiado.

El uso de partículas finas en la fabricación de refractarios busca proporcionar una estructura más compacta que brinde mejores propiedades y/o desempeño al material, lo cual es más evidente cuando se utilizan partículas de tamaño nanométrico e incluso sub-micrométrico para su fabricación [15]. Por lo anterior, al reducir el tamaño de las partículas no solo se podrían mejorar algunas propiedades de los materiales, si no también las condiciones requeridas para su procesamiento.

El estudio llevado a cabo aporta nuevos conocimientos sobre el uso de los catalizadores de FCC gastados como material precursor para sintetizar mullita [16], así como sobre el comportamiento mecánico, tribológico y químico a alta temperatura de los materiales mullíticos obtenidos.

De igual forma, esta investigación contribuye al cuidado del medio ambiente mediante un desarrollo sostenible, a través de la reincorporación de residuos sólidos a la cadena productiva, reduciendo la contaminación por su disposición final y al uso excesivo de minerales para la fabricación de refractarios.



## **2 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE**

### **2.1 Residuos**

De acuerdo con la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA), se ha definido como "residuos sólidos" a cualquier basura o desecho, lodo de una planta de tratamiento de aguas residuales, planta de tratamiento de agua o instalación de control de contaminación del aire o cualquier otro material descartado resultante de operaciones industriales, comerciales, mineras, agrícolas o actividades de la sociedad. Por lo tanto, la definición de residuo sólido no solo se limita a los desechos que son físicamente sólidos, pues algunos de ellos están inmersos o contienen material líquido y/o gaseoso.

No obstante, un material puede ser excluido de la definición de residuo sólido por diversas razones, incluidas las políticas públicas, los impactos económicos, la regulación por otras leyes, la falta de información o la no posibilidad de regular el desperdicio [17].

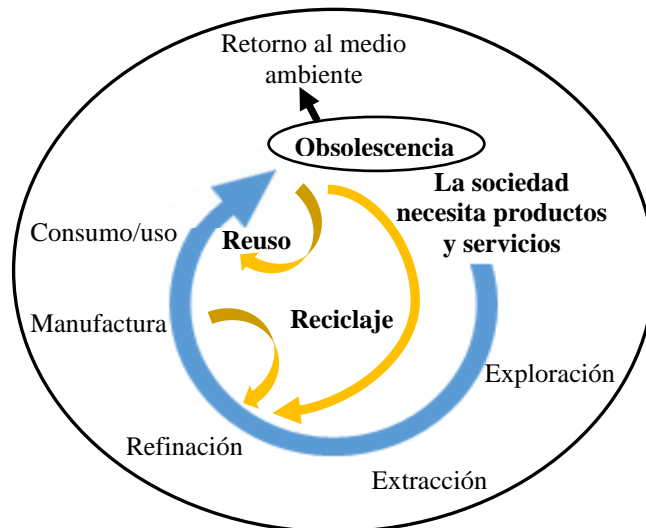
Adicionalmente, la EPA ha definido un desecho peligroso como un residuo con propiedades que lo hacen capaz de tener un efecto nocivo para la salud humana o el medio ambiente [18]. Un material no puede ser un desecho peligroso si no cumple con la definición de residuo sólido [17].

Por su parte, desde 1997 se viene desarrollando en Colombia un nuevo modelo para el manejo de basuras y residuos en el que se busca pasar de una cultura en la que los consumidores descartan los bienes producidos a partir de materias primas cuando ya no funcionan o les resultan útiles a un nuevo esquema que promueva la prevención en la generación de basuras, una adecuada separación en la fuente y la reutilización de los residuos [19,20].

De manera complementaria, según el Programa Ambiental de las Naciones Unidas UNEP, cuando se habla de desarrollo sostenible se define como: "El desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades". El desarrollo sostenible involucra la gestión del ciclo de vida de un producto, el cual tiene como objetivo minimizar las cargas ambientales y socio-económicas asociadas a él, a través de todo su ciclo de vida y cadena de valor [21].

La gestión del ciclo de vida útil de un producto contempla la reducción del uso de recursos naturales para elaborarlo, su impacto en el medio ambiente y la mejora de su desempeño

socio-económico. Este tipo de estudios involucra una serie de etapas que incluyen: la extracción de las materias primas y su procesamiento, la fabricación, la distribución, el uso, el reciclaje y la reutilización o la eliminación final, tal y como se representa en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Ciclo de vida de productos y servicios. Modificado de [21].

El análisis del ciclo de vida de un producto permite considerar los impactos ambientales, sociales y económicos asociados con su producción o consumo. Además, proporciona un medio para garantizar que las mejoras en una etapa no estén creando un impacto acumulativo trasladando la carga a otra etapa del ciclo de vida [21,22].

De acuerdo con lo anterior, el manejo dado a los residuos sólidos y dentro de éstos, a aquellos provenientes de los procesos industriales es un problema de interés general, al cual Colombia no es ajeno. Por lo tanto, debe considerarse la reutilización, el reciclaje y la recuperación como formas de gestionar tanto los residuos sólidos como los desechos peligrosos. Cuando estos procesos se llevan a cabo adecuadamente se pueden evitar los riesgos para la salud de los seres vivos y el medio ambiente, promoviendo, de esta forma, un desarrollo sostenible.

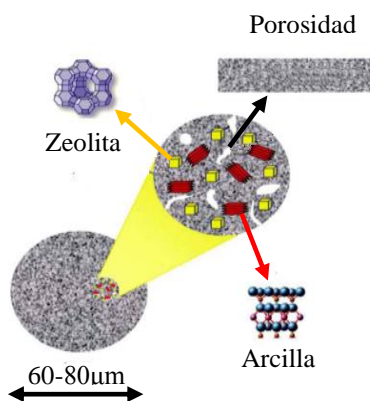
En esta tesis se estudia la reincorporación de catalizadores de FCC gastados, a los procesos productivos, mediante su uso como materia prima para fabricar materiales refractarios, con el fin de incrementar su ciclo de vida útil.

## 2.2 Catalizadores de craqueo catalítico (FCC)

En la industria de la refinación del petróleo el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado, conocido como FCC (fluid catalytic craking), es considerado uno de los más importantes ya que permite transformar los productos pesados del petróleo en productos más ligeros, principalmente gasolina, además de otros combustibles cuyo valor comercial es mayor [14,23,24].

Con el desarrollo de la industria petrolera, la demanda global del mercado de catalizadores de FCC ha crecido significativamente en los últimos años [25,26]. Como consecuencia, grandes cantidades de catalizadores de FCC son desechados como residuos (aproximadamente entre 150.000 y 170.000 toneladas), de las cuales una cantidad importante se elimina en vertederos [27,28].

En la actualidad, los catalizadores de FCC consisten de partículas esféricas que, por lo general, presentan un diámetro medio de 60-80  $\mu\text{m}$  y una distribución de tamaño de partícula entre 20-120  $\mu\text{m}$ . Estas partículas, a su vez, están compuestas por cristales de zeolita Y (componente activo) dispersos en una matriz de sílice-alúmina, junto con un aglutinante (partículas de arcilla), ver Figura 2.2 [14,29,30]. Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos tridimensionales, las cuales pueden ser naturales o sintéticas, con estructuras bien definidas que contienen tetraedros de aluminio, silicio y oxígeno [31][32]. La zeolita Y (USY) comúnmente se utiliza en la manufactura de catalizadores de FCC [14][29][30][33]. El cual es un material sintético, desaluminizado, que se obtiene sustituyendo los iones de aluminio por silicio en la estructura del tetraedro [33].



**Figura 2.2.** Representación esquemática del catalizador de FCC. Modificado de [29].

Una característica fundamental del catalizador de FCC es su porosidad. La matriz presenta una porosidad que comprende desde macroporos a microporos lo cual permite el acceso a las moléculas más pesadas, mientras que el tamaño de los poros de la zeolita Y (poros con un diámetro de  $\sim 8 \text{ \AA}$ ) limita la accesibilidad de las moléculas más grandes a los sitios activos. Por lo tanto, cada partícula de catalizador de FCC da lugar a una arquitectura de poros jerárquicos, cuyo tamaño abarca diferente orden de magnitud [33][14,29].

Los catalizadores son reforzados en muchas ocasiones con óxidos de tierras raras, los cuales se utilizan como promotores estructurales y electrónicos con el fin de mejorar su actividad, la selectividad y la estabilidad térmica [29,34]. De igual forma, el uso de tierras raras ayuda a preservar la efectividad del catalizador y aumenta el rendimiento de la destilación de gasolina al agrietar las fracciones de crudo más pesadas. Las tierras raras, como el lantano (La), se utilizan en los catalizadores de craqueo catalítico para destilar petróleo crudo en gasolina, en productos de petróleo más livianos y en otros combustibles. Las tierras raras también son las responsables de eliminar el plomo de la gasolina [29].

Las zeolitas LaY se usan ampliamente como componentes activos de los catalizadores debido a que exhiben una mayor actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica que otros tipos de zeolitas Y [34,35]. Las zeolitas LaY se preparan a partir de zeolitas de tipo NaY mediante intercambio iónico o precipitación [34,36,37]. En las zeolitas LaY preparadas mediante el método de precipitación, el lantano se encuentra preferencialmente localizado en la superficie de la zeolita [37], mientras que por el método de intercambio iónico se favorece la localización del lantano en los poros de la zeolita [34,36], lugar donde normalmente no es detectado por pruebas de difracción de rayos X [34].

Por su parte, la matriz de un catalizador de FCC cumple tanto funciones físicas como catalíticas. Las funciones físicas incluyen proveer integridad a la partícula y resistencia al desgaste, actuando como un medio de transferencia de calor, y proporcionando una estructura porosa para permitir la difusión de hidrocarburos dentro y fuera de las microesferas del catalizador. La matriz también puede afectar la selectividad del catalizador, la calidad del producto y la resistencia a las sustancias que lo contaminan (venenos). De acuerdo con lo anterior, cada partícula de catalizador FCC está constituida por varios elementos, que cumplen, cada uno de ellos, una función específica y fundamental en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos. Por esta razón, cuando uno o varios de ellos dejan de funcionar adecuadamente y su funcionalidad no puede ser

recuperada, se denomina catalizador gastado y es considerado como un residuo sólido. El proceso de FCC genera grandes cantidades de catalizadores gastados como material de desecho. Los catalizadores se definen como gastados cuando luego de varios ciclos de reuso y regeneración pierden su estabilidad, es decir, la capacidad de mantener sus propiedades, disminuyendo o perdiendo su actividad a niveles muy bajos, lo cual reduce la capacidad del catalizador para producir el producto deseado [12,38,39].

El mercado global de los catalizadores de refinería fue valorado en 6,60 billones de dólares en 2016 y se estima que alcance 7,98 billones de dólares para el 2022, por lo cual se espera que se produzca un crecimiento en el consumo del catalizador de FCC [26] y, por lo tanto, un aumento sustancial en el volumen de residuos de dicho catalizador. La cantidad de catalizadores gastados ha aumentado debido a la mayor demanda de productos derivados del petróleo, materias primas de baja calidad y regulaciones ambientales [40].

El tiempo de servicio de un catalizador sólido depende de sus características y del proceso en donde se utiliza. Durante su ciclo de vida, un catalizador sólido se desactiva, gradualmente con el tiempo, por varias causas. Un fenómeno típico es la deposición de productos orgánicos pesados y azufre en los poros y superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos [14,27,41]. En estos casos, la funcionalidad se restablece mediante un tratamiento de regeneración, calcinando el catalizador desactivado bajo las condiciones apropiadas o mediante el uso de corrientes de aire [14,28,41].

La desactivación también ocurre por el envenenamiento de los sitios activos del catalizador, acumulación de metales presentes en el crudo (Ni, V, Fe, Co, Mo, entre otros) [27,42,43]. En este caso, la actividad del catalizador se reestablece mediante un tratamiento de rejuvenecimiento u oxidación de los metales los cuales, luego, son separados mediante lixiviación. El tratamiento de rejuvenecimiento siempre va acompañado del método de regeneración [24,43]. Tanto el rejuvenecimiento como la regeneración del catalizador se llevan a cabo *in-situ* en reactores especiales. Luego de la reactivación del catalizador, éste es incorporado de nuevo al proceso de refinación. Sin embargo, después de varios ciclos de reactivación el catalizador es desechado [14,28,41].

El catalizador de FCC también es desechado debido a la modificación de su estructura como consecuencia de las condiciones propias de reacción y/o durante los tratamientos de regeneración y rejuvenecimiento. En cualquier caso, cuando el desempeño del

catalizador cae por debajo de los límites de aceptabilidad, se reemplaza por un catalizador nuevo [13,14].

El destino final del catalizador gastado depende de sus características y composición química. Cuando es técnicamente factible y económicamente favorable, se recuperan las tierras raras (lantano y cerio) que lo constituyen [30], sin embargo, la mayoría de los catalizadores gastados son llevados a vertederos como mecanismo para su disposición final [12,42,43], lo cual puede generar serios problemas ambientales y para la salud de los seres vivos. Por tal razón, la eliminación de los catalizadores gastados requiere del cumplimiento de estrictas regulaciones ambientales. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) clasificó los catalizadores gastados de FCC como desechos peligrosos [13,24]. Por su parte, según el Catálogo Europeo de Residuos (EWC) código 160804, estos residuos se consideran como no peligrosos [24,27], ya que la clasificación solo tiene en cuenta los límites establecidos por la unión europea para el contenido máximo de NiO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permitidos, 0.1% en peso y 1% en peso, respectivamente. Sin embargo, los catalizadores gastados pueden contener otros compuestos tales como el CO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> que pueden ser incluso más nocivos para el medio ambiente y los seres vivos [42,44,45].

Teniendo en cuenta lo anterior, se han realizado varios estudios que proponen el uso de catalizadores gastados de FCC como materia prima para la fabricación de otros materiales, entre ellos: como material de relleno en la producción de concreto y mortero, reemplazando parcialmente la arena y el cemento [14,24,46], o para la fabricación de refractarios y ladrillos [47,48]. Así mismo, en los últimos años han sido empleados como material funcional en la fabricación de geopolímeros y cerámicos de cordierita [12,27] y como materia prima para la elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica [16,39].

En Colombia, Ecopetrol entrega parte del catalizador usado a pequeñas refinerías que aprovechan su escasa actividad, o a industrias que lo emplean como relleno en sus procesos, o como material de relleno en pavimentación y rellenos de vías. Sin embargo, la gran mayoría de los residuos de catalizadores son llevados a vertederos [49–51].

En el presente trabajo de investigación se han utilizado dos catalizadores de FCC gastados provenientes de la industria del petróleo, que están compuestos principalmente por sílice y alúmina, los cuales podrían ser utilizados en la fabricación de refractarios avanzados

silico-aluminosos, lo cual implica según el ciclo de vida de los productos (ver ítem 2.1), el reciclaje de dichos residuos para fabricar nuevos materiales sin la necesidad de realizar la exploración y extracción del mineral de la mina. Además, para uno de ellos no es necesario, como para muchos otros materiales, realizar su posterior refinamiento o eliminación de impurezas (azufre y carbón), y ambos solo requieren de un menor acondicionamiento físico (tamaño de partícula) para elaborar un nuevo producto.

De acuerdo con lo antes mencionado, este estudio contribuye al cuidado del medio ambiente y a la salud de los seres vivos, a través de la reincorporación de los catalizadores de FCC gastados a la cadena productiva, minimizando la contaminación por su disposición final y por el uso excesivo de minerales para la fabricación de nuevos materiales. Así mismo, se evita el consumo de energía al no ser necesario extraer el mineral de la mina, y se reduce la energía requerida para realizar su posterior conminución y refinamiento.

### 2.3 Mullita

Las propiedades fisicoquímicas de los refractarios silico-aluminosos dependen del contenido de mullita y de las características que tenga esta fase, lo que a su vez, depende del precursor utilizado y de las condiciones del tratamiento térmico llevado a cabo para su síntesis. Por esta razón, este apartado se dedica a mostrar las características generales de la mullita y los métodos de síntesis, haciendo énfasis en los precursores utilizados para sintetizar mullita [52,53].

#### 2.3.1 Generalidades

La mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) raramente se encuentra en la naturaleza, ya que para su formación se requiere de altas temperaturas y bajas presiones. No obstante, es la única fase intermedia estable en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a presión atmosférica y es, quizás, la fase más importante en la cerámica tradicional y avanzada [53,54].

La importancia de la mullita ha sido mostrada en una gran cantidad de publicaciones. Su relevancia científica y técnica puede ser explicada por su estabilidad térmica, baja conductividad y expansión térmica, alta resistencia a la fluencia, resistencia a la corrosión y alta tenacidad a la fractura [54]. En la Tabla 2.1 se resumen algunas de las propiedades de la mullita [52].

**Tabla 2.1.** Propiedades de la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [54].

Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\approx 1830$
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\approx 3,2$
Coefficiente de expansión térmica lineal, $\alpha$ , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\approx 4,5$
Conductividad térmica, $\lambda$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kcal/m.h.k)	6
a $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kcal/m.h.k)	3
Resistencia a la fractura (MPa)	$\approx 200$
Tenacidad a la fractura, $K_{Ic}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$\approx 2,5$

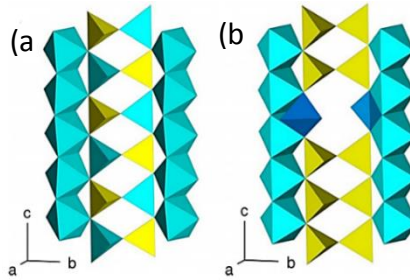
La mullita, y los materiales cerámicos que la contiene, presenta una gran variedad de apariencias, desde monocristales hasta cerámicas policristalinas y polifásicas, y desde productos refractarios de gran tamaño hasta componentes de ingeniería muy pequeños de alta pureza y homogeneidad. La mullita es utilizada en una amplia gama de materiales, tales como: refractarios, cerámicas de ingeniería, materiales resistentes a la fluencia, dispositivos electrónicos y ópticos, entre otros [54].

La mullita es un aluminosilicato con estequiometrias que van desde  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , rica en sílice (mullita 3:2), hasta  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  rica en alúmina (mullita 2:1). La fórmula química de la mullita es representada por la serie de soluciones sólidas  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ , con  $x$  entre 0,2 y 0,9, donde  $x = 0$  corresponde a la sillimanita,  $x = 0,25$  corresponde a mullita 3:2 y  $x = 0,4$  corresponde a mullita 2:1 [52,53].

La mullita cristaliza en el sistema ortorrómbico y su estructura está relacionada con la de la sillimanita, cuya fórmula es  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . La estructura de la sillimanita y la mullita está compuesta por octaedros de  $\text{AlO}_6$  paralelos al eje  $c$ . En la sillimanita, los octaedros de  $\text{AlO}_6$  están entrelazados por cadenas dobles formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  alternadamente. En la mullita los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  se encuentran distribuidos de forma aleatoria, como se muestra en la Figura 2.3 [52,54].

El sistema alúmina-sílice ha sido ampliamente estudiado debido al gran número de aplicaciones que tiene tanto en la cerámica avanzada como en la tradicional. Sin embargo, en la actualidad aún existen dudas sobre el tipo de fusión de la mullita, si es congruente o incongruente, y del rango de solución sólida que abarca dicha fase.

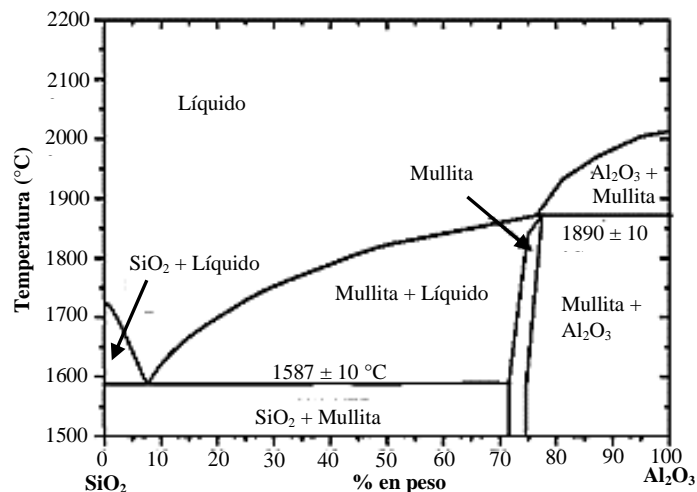




**Figura 2.3.** Estructura cristalina. a) Sillimanita. b) Mullita [55].

El primer diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  desarrollado por Bowen et al, en 1924 muestra el punto de fusión de la cristobalita a  $1725\text{ }^\circ\text{C}$ ; el de la alúmina- $\alpha$  a  $2040\text{ }^\circ\text{C}$  y el eutéctico a  $1545\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $1810\text{ }^\circ\text{C}$  existe un punto peritético invariante que indica la temperatura a la cual funde la fase mullita en fusión incongruente. Aramaki y Roy en 1962 publicaron un nuevo diagrama mostrando que la mullita funde congruentemente a  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  y presenta un eutéctico localizado a  $1840\text{ }^\circ\text{C}$  a  $78\%$  en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además, determinaron que la mullita presenta un rango de solución sólida desde  $71,8$  al  $74,3\%$  en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una década después, J.A. Pask colaboró con Aksay y con Risbud, en 1975 y 1978, respectivamente, para publicar un diagrama de fases diferente, donde se incluyeron por primera vez las regiones de la fase metaestable. Sin embargo, estos experimentos dejaron algunos fenómenos inexplicados con respecto a muestras preparadas de forma similar. En 1987, Klug et al, publicaron un nuevo diagrama de fases, el cual se muestra en la Figura 2.4, que atribuye muchas de estas observaciones a condiciones de no equilibrio y volatilización de la sílice. Este estudio está de acuerdo con el trabajo realizado de Aksay y Pask con respecto a la existencia de una temperatura eutéctica a  $1587\text{ }^\circ\text{C}$ , y es consistente con gran parte del trabajo de Aramaki y Roy. Por estas razones, el diagrama de Klug et al [56], en el cual se muestra la fusión congruente de la mullita, se considera la mejor representación del diagrama de alúmina-sílice disponible actualmente [52,53,57].

De acuerdo con Klug et al, la mullita 2:1 solo es metaestable a temperatura ambiente y el uso a temperaturas muy altas puede causar precipitación de alúmina. Esto fue contrarrestado por el trabajo de Pask que sugiere que estas discrepancias en el comportamiento son atribuibles tanto a la presencia, como a la falta de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  en los materiales de partida.



**Figura 2.4.** Diagrama de fases del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> propuesto por Klug et al. Traducido de [56].

Debido a esto, y al hecho de que ninguna de las dos explicaciones ha tenido credibilidad sobre la otra, si se trabaja a temperaturas superiores a 1900 °C, se debe consultar el diagrama de fases apropiado para cualquier condición y método experimental [52,57].

### 2.3.2 Síntesis de mullita

El estudio de los métodos de síntesis de mullita ha sido promovido por la necesidad de obtener este material mediante rutas sintéticas debido a su escasez en la naturaleza [48,58]. En la actualidad, el estudio de la síntesis de mullita se centra en la búsqueda de nuevos materiales de alta pureza con propiedades controladas que permitan su uso en aplicaciones específicas.

#### 2.3.2.1 Mullita sintetizada en estado sólido

La mullita sinterizada, o sintetizada en estado sólido, se refiere al calentamiento de las muestras a temperaturas inferiores a su punto de fusión, por lo general entre 1200 °C y 1700 °C. Esta técnica tradicional incluye el mezclado de las materias primas naturales como óxidos, hidróxidos y aluminosilicatos (cianita, andalucita, sillimanita, moscovita y pirofilita, entre otros), que conducen, en general, a la formación de mullita 3:2 más un exceso de sílice. Durante la síntesis se llevan a cabo reacciones en estado sólido controladas por difusión o por vía de una fase líquida transitoria, con la interdifusión de los iones Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>. La microestructura de la mullita sintetizada mediante esta

técnica puede estar constituida por granos equiaxiales con alta pureza de los precursores, hasta granos aciculares en presencia de fase vítrea [53,59,60].

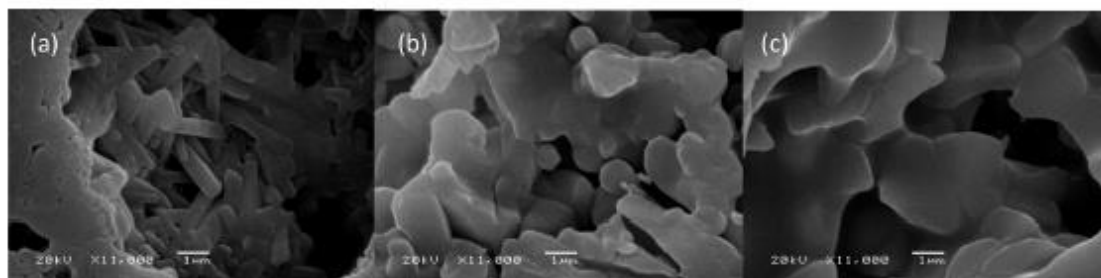
Para sintetizar mullita como único producto de la reacción se han desarrollado distintos métodos de síntesis dirigidos a eliminar el exceso de sílice, principalmente mediante la adición de alúmina o bauxita a la mezcla inicial. El exceso de sílice también puede ser eliminado por lixiviación con soluciones de NaOH, KOH o HF [61,62].

La síntesis de mullita y la fabricación de cerámicos constituidos por mullita mediante la sinterización de los materiales de partida, es la técnica más empleada a nivel industrial, gracias a las buenas propiedades de la mullita obtenida y de los productos elaborados, además de los bajos costos de producción.

#### 2.3.2.2 Mullita fundida

Cuando se habla de mullita fundida se refiere a la preparación de mezclas de alúmina y sílice, las cuales se llevan hasta temperaturas por encima del punto de fusión, por lo general  $> 2000$  °C, seguido por un enfriamiento para cristalizar la mullita. Como precursores comúnmente se utilizan óxidos (alúmina Bayer, arena de cuarzo, sílice fundida), hidróxidos ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y minerales de arcilla (bauxita y caolinita). La microestructura de la mullita sintetizada pueden ser desde largos cristales prismáticos hasta granos aciculares [53,59].

D. Pereira et al [63], sintetizó mullita a partir de tres mezclas de diferentes materias primas: 1) a partir de alúmina y caolín, 2) utilizando alúmina y sílice amorfa, y 3) empleando polvos de mullita electrofundida, estos últimos fueron obtenidos usando como materiales de partida alúmina y cuarzo. Todas las muestras fueron elaboradas mediante prensado uniaxial y sinterizadas a  $1600$  °C por 1,5 horas. La mullita sintetizada a partir de la primera mezcla presenta una morfología acicular, ver Figura 2.5a, mientras que, aquellas que fueron obtenidas a partir de las otras dos mezclas, se caracterizan por su estructura equiaxial, ver 2.5b y c.



**Figura 2.5.** Microestructura de las muestras sintetizadas a 1600 °C por 1,5 horas utilizando mezclas de: a) alúmina y caolín, b) alúmina y sílice amorfa, c) mullita electrofundida. Tomado de [63].

### 2.3.2.3 Mullita sintetizada a partir de precursores químicos

La mullita sintetizada mediante métodos químicos (mullita química) comprende los procesos: sol-gel, coprecipitación, hidrólisis y deposición química en fase vapor (CVD). Estos procesos se basan en mezclar los iones de  $Al^{3+}$  y  $Si^{4+}$  a nivel atómico. Las materias primas utilizadas son soles, sales y alcoxicidos (Al-Si) de alta pureza. El rango de temperaturas de formación de la mullita es muy amplio y depende principalmente del método de síntesis seleccionado y de las condiciones experimentales, aunque por lo general se encuentra entre 500 °C y 1300 °C. La microestructura del material obtenido mediante los métodos químicos mencionados anteriormente, está constituida por partículas nanométricas y/o micrométricas de varias formas (esféricas o equiaxial) [59].

### 2.3.3 Precursores

La formación, pureza de las fases, tamaño, morfología y propiedades de la mullita y, por lo tanto, de los refractarios silico-aluminosos fabricados a partir de ella, dependen del tipo de precursor empleado para sintetizarla, así como del mecanismo de transformación del precursor [52,53].

En los últimos años debido a la escasez de la mullita, muchos estudios se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados como precursores para sintetizarla. A continuación se describen algunos de ellos.

#### 2.3.3.1 Convencionales

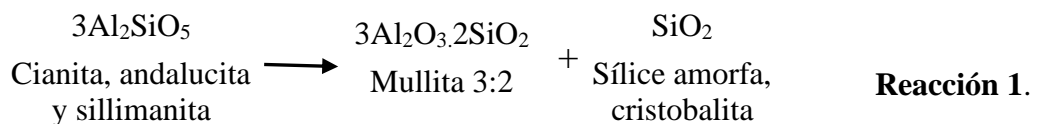
Los precursores comúnmente empleados para la síntesis de mullita son aluminosilicatos, tales como: sillimanita, andalucita, cianita, bauxita, caolinita y arcillas ricas en alúmina,

así como mezclas de alúmina y sílice. Sin embargo, también han sido empleados en menor proporción diásporo (AlOOH), gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>) y boehmita (AlOOH).

### 2.3.3.1.1 Sillimanita, Andalucita y Cianita

La sillimanita, andalucita y cianita comprenden los aluminosilicatos polimórficos anhidros comúnmente conocidos como minerales del grupo de la sillimanita [61]. Debido a que estos minerales tienen la misma relación molar 1:1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, comúnmente se representan como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Su composición ideal es 62,92% en peso de alúmina y 37,08% en peso de sílice. Sin embargo, debido a la presencia de impurezas, el contenido de alúmina suele ser inferior al 60% en peso [52,53].

Los tres minerales del grupo de la sillimanita no se encuentran en el diagrama de fases binario de la alúmina-sílice ya que estos son construidos para materiales expuestos a presión atmosférica, y estos minerales se forman a altas temperaturas y presiones, mientras que la mullita se forma a bajas presiones pero a elevadas temperaturas [52,64]. A partir de la descomposición producida cuando se los calientan a elevadas temperaturas bajo condiciones oxidantes, los tres polimorfos de la sillimanita forman mullita 3:2 más un exceso sílice como se muestra en la reacción 1 [53].



La formación de mullita tiene lugar mediante la interdifusión de átomos de aluminio, silicio y oxígeno presentes en los materiales de partida a través de reacciones sólido-sólido o con presencia de fase líquida [60]. Las características generales, así como la temperatura de transformación y el intervalo de temperatura en el que se lleva a cabo la transformación de la sillimanita, andalucita y cianita en mullita 3:2 se muestra en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Características generales de los minerales del grupo de la sillimanita [52].

	<b>Cianita</b>	<b>Andalucita</b>	<b>Sillimanita</b>
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómico	Ortorrómico
Comienzo de la transformación (°C)	1150	1250	1400
Finalización de la transformación (°C)	1350	1500	1700
Ancho del intervalo de la transformación (°C)	200	250	300
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3,5~3,7	3,1~3,2	3,2~3,3
$\Delta V_{\text{descomposición}}$	~+15%	~+4%	~+8%

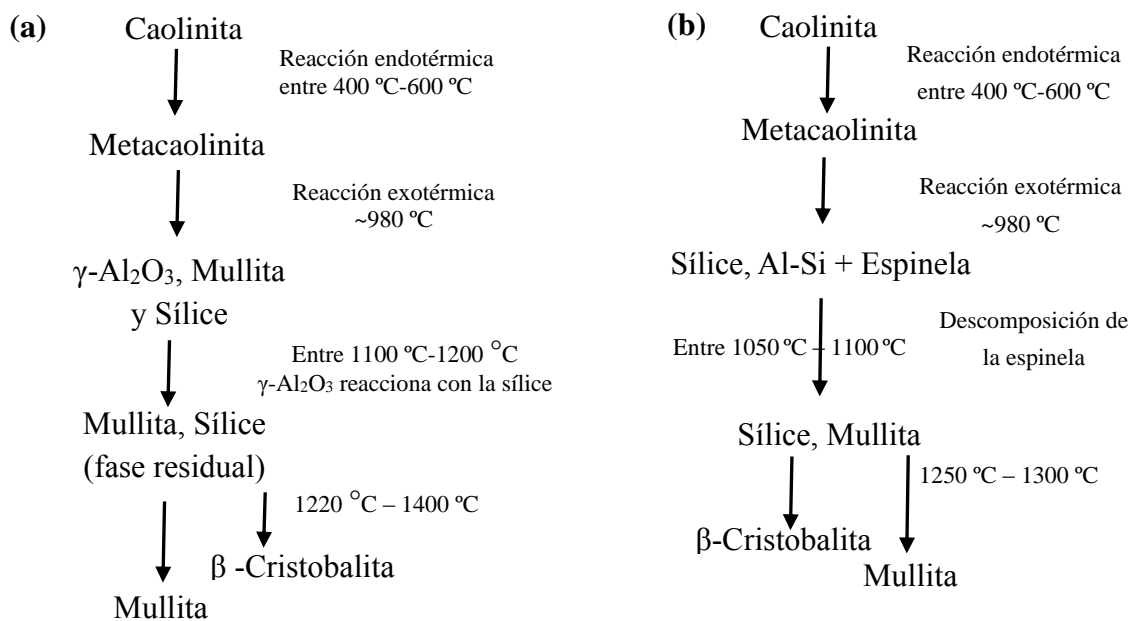
Las temperaturas de transformación mostradas en la Tabla 2.2 corresponden al calentamiento directo de los minerales. Para la obtención de mullita estequiométrica (2:1) es necesaria la adición de una fuente de alúmina que reaccione con el exceso de sílice. En este caso las temperaturas de mullitización son superiores debido a la reacción del exceso de sílice con la alúmina libre. Los minerales del grupo de la sillimanita son consumidos, principalmente, por la industria refractaria debido a su capacidad para formar de mullita a altas temperaturas [61].

En la literatura consultada se encuentran diferentes trabajos en los cuales se han empleado los minerales del grupo de la sillimanita para sintetizar mullita, entre ellos: Bouchetou et al, estudiaron la mullitización y la microestructura de la mullita sintetizada a partir de andalucita (61% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El estudio muestra que la presencia de impurezas de hierro y álcalis en la andalucita aumenta la cantidad de la fase líquida y que la cinética de la mullitización depende del tamaño del grano de la andalucita, de su composición química y de la cantidad de fase líquida [65]. Por su parte, Namiranian y Kalantar [66], estudiaron el efecto del tratamiento térmico, realizado entre 1400 °C y 1600 °C durante 0,5 h y 5 h, y del tamaño de partícula de las materias primas (entre 38-300µm) en el proceso de mullitización de la cianita. En este último estudio se reporta que la transformación total de cianita a mullita tiene lugar entre 1500 °C y 1550 °C y se logra calentando durante 2,5h. Además, indicaron que a 1550 °C la tasa de mullitización y densificación aumenta con el incremento del tiempo de sostenimiento de 1 a 3 horas, y disminuyendo el tamaño de partícula de 300µm a 38µm. Mientras que, A. Tomba et al [61], estudiaron la temperatura de mullitización de la sillimanita, encontrando que la transformación total de la sillimanita a mullita tiene lugar entre 1550 °C y 1600 °C y que además, a temperaturas mayores a 1550 °C se produce un aumento en la velocidad de nucleación de la mullita, debido a la semejanza entre la estructura de la sillimanita y la mullita. Como consecuencia

de la alta temperatura de mullitización de la sillimanita, el crecimiento de los granos alargados de mullita tiene lugar casi de forma simultánea con la etapa de nucleación.

### 2.3.3.1.2 Caolinita

La caolinita es un aluminosilicato hidratado el cual se representa mediante la fórmula química  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Este mineral de naturaleza arcillosa se utiliza para producir diversos tipos de materiales cerámicos debido a sus propiedades, tales como: alta plasticidad, color blanco después de la quema y buen acabado de los productos terminados, y la más importante, la formación de una gran cantidad de cristales de mullita durante su sinterización. Por esta razón, este mineral es, quizás, el más utilizado en la fabricación de refractarios [67,68]. La transformación de la caolinita en mullita 3:2 se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos que tienen lugar durante el calentamiento, los cuales se representan en la Figura 2.6.

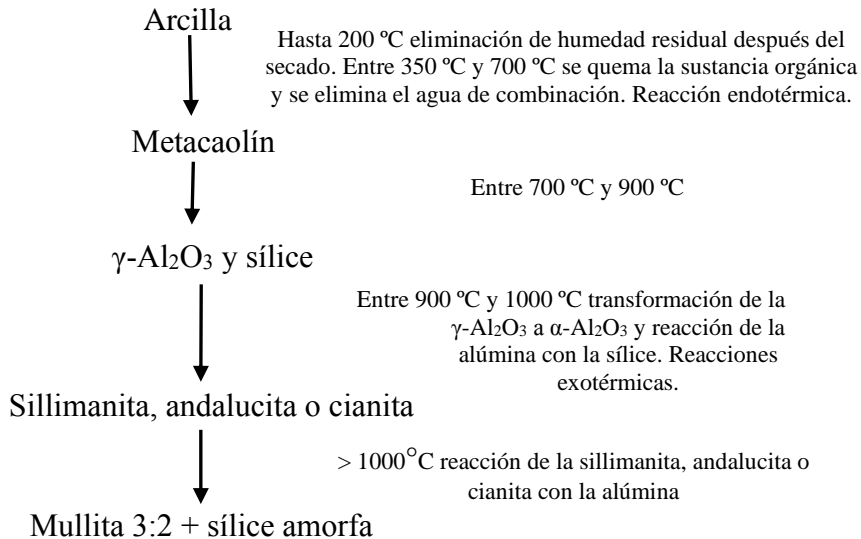


**Figura 2.6.** Mecanismos de transformación de la caolinita en mullita (3:2) [67].

La secuencia de eventos que ocurre depende principalmente de la cristalinidad de la caolinita, así como del tratamiento térmico, contenido de otros óxidos y del tamaño y área superficial de las partículas [67,69,70]. Por su parte, las propiedades y características de la mullita dependen del mecanismo utilizado para su síntesis [67].

### 2.3.3.1.3 Arcillas y Bauxita

Durante el proceso de sinterización una arcilla sufre transformaciones de naturaleza química y física, variaciones en su composición química y estructura cristalina. Estas transformaciones permiten distinguir unos materiales de otros. El mecanismo de transformación de una arcilla en mullita se ilustra en la Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Mecanismo de transformación de una arcilla en mullita [1,71].

Las arcillas de interés en la fabricación de refractarios son aquellas ricas en alúmina, debido a su capacidad para formar una mayor cantidad de cristales de mullita.

Las mezclas de varias arcillas también ha sido empleada para sintetizar mullita. Por ejemplo, en 2018, Elisa Laita y Blanca Bauluz [72] emplearon tres mezclas de arcillas en diferentes proporciones, constituidas en su mayoría por illita, pirofilita, ortoclasa, cuarzo y caolinita, las cuales fueron sinterizadas entre 800 °C y 1300 °C. En este trabajo, se estableció que a temperaturas inferiores a 800 °C se produce la deshidratación de la caolinita y la pérdida de materia orgánica. La illita, la pirofilita y la ortoclasa permanecen hasta 1000 °C, mientras que, el cuarzo persiste durante todo el proceso de sinterización, aunque es parcialmente reemplazado por una fase vítrea. La vitrificación comienza a 1000 °C y es a partir de esta temperatura que la mullita comienza a cristalizar desde la fase vítrea rica en Si y Al. Ganesh y Ferreira, fabricaron agregados de mullita densos con varios contenidos de alúmina (47-70% en peso) mediante la técnica convencional de prensado de polvos secos seguida por tratamientos térmicos entre 1450 °C y 1725 °C



empleando diferentes tipos de arcillas; ball clay 34,2% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y china clay 35,16% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , arena de playa, sillimanita (53,5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e hidróxido de aluminio (64,5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dichos autores encontraron que, los agregados de mullita obtenidos mediante un tratamiento térmico realizado en dos etapas exhibieron mejores propiedades en términos de densidad aparente, porosidad abierta, capacidad de absorción de agua y mayor contenido de mullita en comparación con los obtenidos después de un tratamiento térmico realizado en una sola etapa [73].

Otros aluminosilicatos utilizados para sintetizar mullita son la pirofilita ( $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) y la moscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). El uso de estos minerales conduce a la formación de mullita más sílice o silicatos [53].

La bauxita también ha sido empleada para sintetizar mullita. Mingwei Yan, et al [74], en 2017, la utilizaron con alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,24% en peso) y  $\text{TiO}_2$  (3,47 % en peso), logrando la preparación controlable de mullita, ajustando su relación másica  $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$  a 2,57. Los resultados muestran que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  entran en los titanatos de aluminio y en la mullita en forma de solución sólida. Después de la sinterización se obtuvo mullita más titanato de aluminio y cristobalita. Sin embargo, la bauxita es principalmente utilizada como fuente de alúmina para, posteriormente, sintetizar mullita a partir de la mezcla de polvos de alúmina y sílice.

#### 2.3.3.1.4 Mezcla de óxidos

La síntesis de mullita a partir de la mezcla de óxidos se ha llevado a cabo usando diferentes combinaciones de fuentes de sílice tales como: cuarzo, cristobalita, ácido silícico, humo de sílice y sílice fundida, y diversas fuentes de alúmina: alúmina- $\alpha$ , alúmina- $\gamma$  diáspora ( $\text{AlOOH}$ ), gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) [53,60]. En este caso, el rango de temperaturas necesarias para la síntesis de la mullita es muy amplio y está estrechamente relacionado con el tamaño de partícula de los precursores empleados. La combinación de los polvos se puede realizar mediante la mezcla directa de las partículas o mediante el uso de soluciones, siendo este último método el más empleado, ya que permite el uso de polvos más finos, y esto genera un mejor contacto entre las partículas. De esta forma, se reduce la distancia entre los cationes, se facilita la interdifusión y, por lo tanto, se disminuye la temperatura de mullitización [60]. Como ha sido mencionado anteriormente, la síntesis de mullita también se ha llevado a cabo a partir

de la mezcla de caolinita, arcillas, alúmina, sillimanita, gibbsita y diáspora, entre otros [60,63,64].

Son varios los trabajos que se encuentran en la literatura en los cuales se ha sintetizado mullita a partir de la mezcla de óxidos, entre ellos: H.J. Kleebe et al, estudiaron la síntesis de mullita a partir de la mezcla de polvos de sílice amorfa de 500 nm de diámetro, con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  de 300 nm y 2  $\mu\text{m}$  de diámetro. La sílice y el respectivo polvo de alúmina se dispersaron en agua. Este estudio reporta que dependiendo del tamaño de partícula de la alúmina se generan diferentes mecanismos de síntesis. Cuando se utilizó el polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un tamaño de 300 nm, se produjo una rápida disolución de alúmina en la fase vítrea de sílice, seguido por la nucleación y crecimiento de la mullita. Mientras que, al utilizar partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un tamaño de 2  $\mu\text{m}$  se obtuvo como resultado la formación de dos fases vítreas que contenían Al, una fase rica en Si y la otra en Al. En este caso, la formación de la mullita se llevó a cabo a partir de una fase metaestable rica en Al. Dichos autores concluyeron que dependiendo del tamaño de partícula de la alúmina, la formación de mullita se puede dar de manera estable o metaestable [75].

Por su parte, el trabajo desarrollado por C.Y. Chen et al, muestra la síntesis de mullita a partir de mezclas de caolinita y alúmina, las cuales fueron sinterizadas a temperaturas  $> 1000$  °C. En este estudio los polvos fueron molidos y tamizados empleando un tamiz con un tamaño de abertura de 149  $\mu\text{m}$ . Dichos autores determinaron que la mullita primaria se forma a una temperatura de  $\sim 1200$  °C, y que las partículas de alúmina son inertes a la formación de mullita primaria. Las partículas de alúmina sólo comienzan a reaccionar con la sílice vítrea para formar mullita secundaria a temperaturas  $> 1300$  °C. La formación de mullita secundaria disminuye la cantidad de fase vítrea. Además, la adición de alúmina reduce el tamaño de los granos de mullita y su relación de aspecto [76]. Por su parte, mezclas de caolín y ácido fosfórico (5, 10 y 15% en peso) fueron investigadas por Sahnoun y Bouaziz, encontrando que durante la sinterización, el ácido fosfórico reacciona con el aluminio del caolín para dar una nueva fase de aluminofosfato. La resistencia a la ruptura de las muestras obtenidas de esta forma es más alta que la de aquellas hechas solo con caolín, lo cual fue atribuido a la disminución de la porosidad tanto con el aumento de la temperatura de sinterización como con la adición de ácido fosfórico en la mezcla. La adición de 10% en peso de ácido fosfórico al caolín disminuyó su temperatura de calcinación en 200 °C [77].

### 2.3.3.2 No convencionales

La búsqueda de precursores y procesos que conlleven a la obtención de mullita con mejores propiedades y a un menor costo, así como a la reducción de las materias primas convencionales de origen mineral que son un recurso finito o a un menor impacto ambiental en su producción, ha llevado al uso de nuevos materiales de partida, siendo algunos de ellos residuos provenientes de diferentes industrias, debido a las ventajas económicas, energéticas y ambientales que pueden ofrecer.

El estudio realizado por A. Ruiz-Conde et al, en 2009, muestra la elaboración de materiales cerámicos a base de mullita a partir de residuos de aluminio y desechos subproductos de la minería de estaño con alto contenido de caolinita. Ambos residuos se mezclaron en una suspensión acuosa. Dicho estudio indicó que la síntesis de mullita se lleva a cabo a temperaturas entre 1500 °C y 1600 °C en un tiempo entre 30 a 120 minutos, obteniendo así compuestos basados en mullita y mullita porosa (52-45% en volumen) [78].

M.F. Serra et al, en 2016 estudiaron la aplicabilidad de las cenizas de la cáscara de arroz como fuente de sílice en la fabricación de refractarios. Las cenizas fueron mezcladas con alúmina- $\alpha$  comercial con fin de sintetizar mullita. Los polvos fueron mezclados, molidos, prensados y posteriormente sinterizados entre 1100 °C y 1600 °C. Se encontró que la mullitización comienza a temperaturas  $> 1400$  °C y se completa a 1600 °C, logrando una sinterización parcial de las muestras. La microestructura obtenida consistió de una matriz cerámica densa con una porosidad homogénea interconectada cuya distribución de tamaño de poro es menor a 20  $\mu\text{m}$  [79].

En 2018, Fouzia Chargui et al, evaluaron la posibilidad de sintetizar mullita a partir de la mezcla de caolín y escorias de aluminio. La mezcla de los polvos fue molida, prensada y luego sinterizada entre 1000 °C y 1500 °C. Los resultados revelaron que la cantidad de mullita aumenta con la temperatura de sinterización, siendo la mullitización casi completa a 1500 °C. La morfología de la mullita obtenida es bimodal (fases primaria y secundaria). La mullita primaria es obtenida a partir del caolín, y presenta una morfología de cristales alargados, mientras que la mullita secundaria es obtenida por la disolución-precipitación a partir de la fase vítrea con presencia de partículas de alúmina. En este caso la mullita presenta una morfología de granos aciculares [80].

## 2.4 Refractarios

Los refractarios cubren un amplio grupo de materiales capaces de proporcionar condiciones de trabajo adecuadas a los campos de aplicaciones en donde se requiere el uso de altas temperaturas durante un lapso de tiempo definido. Además de la exigencia térmica, los materiales refractarios están normalmente expuestos a cargas mecánicas, corrosión por líquidos y gases, abrasión y erosión producidas por partículas, líquidos y gases en movimiento.

Los refractarios se pueden dividir en varias clases basados en su composición química (ácido, básico y especial), método de implementación (conformado o sin conformar), método de fabricación (fundido y sinterizado), porcentaje de porosidad (poroso y denso) y tipo de enlace (inorgánico, orgánico, cerámico o hidráulico) [1,2,81]. Los ladrillos refractarios, por lo general, se fabrican a partir de polvos con un tamaño de partícula desde el orden micrométrico hasta 6 mm, e incluso en algunos casos con partículas un poco más grandes. Comúnmente, se usan al menos tres fracciones de grano: gruesa (3-6 mm), media (1-3 mm), fina (<1 mm) [2].

Los materiales refractarios son cerámicos altamente heterogéneos, multifásicos, constituidos por un esqueleto grueso, conformado por agregados de tamaño de grano grueso y medio y conectados por una matriz de tamaño de grano fino y ultrafino, que están unidos por un medio de enlace. Todos estos constituyentes le confieren al material una estructura con porosidad abierta y cerrada, que contribuye en gran medida a sus propiedades térmicas [82]. Estas heterogeneidades están relacionadas con las características fisicoquímicas y estructurales de los polvos iniciales, entre ellas, la distribución granulométrica y morfología de las partículas, así como con las transformaciones individuales y las interacciones de los componentes durante el proceso de sinterización [83]. El desempeño de un refractario está directamente relacionado con su microestructura y textura proporcionadas a partir de las materias primas y del proceso utilizado para su fabricación [2,3].

Dentro de la amplia gama de materiales refractarios sobresalen los silico-aluminosos, ya que una cantidad importante de las industrias consumen este tipo de materiales en mayor o en menor proporción. El método comúnmente empleado para la fabricación de los ladrillos silico-aluminosos consiste en la mezcla de las materias primas, las cuales luego son conformadas, principalmente, por prensado para obtener el tamaño y la geometría

requerida. Por último, se realiza el secado y la sinterización para obtener, de esta forma, el producto deseado [1]. Los refractarios silico-aluminosos son utilizados en aplicaciones, tales como: revestimiento de hornos, aislantes térmicos, cerámicas industriales y alfarería, en la industria de la pulpa y papel y en la industria de alimentos, entre otras [55,81].

#### 2.4.1 Generalidades

Los refractarios silico-aluminosos por lo general se fabrican a partir de arcillas refractarias, minerales del grupo sillimanita, bauxita y mezclas de alúmina y arena de sílice [5]. Dado que las arcillas refractarias tienen un contenido de alúmina entre 20% y 45% en peso y que su uso como materia prima facilita la fabricación de ladrillos refractarios de bajo costo, estos materiales son quizás los más utilizados en la producción de refractarios [52]. Por su parte, los refractarios de mullita con un contenido medio de alúmina, entre 50% y 60% en peso, son fabricados a partir de los minerales del grupo de la sillimanita (cianita, andalucita y sillimanita) [1].

Por su parte, los refractarios de alta alúmina contienen como mínimo  $50 \pm 2.5\%$  en peso de  $Al_2O_3$  [84], aunque el contenido de  $Al_2O_3$  puede ser  $> 99\%$  para los productos especializados. Este tipo de materiales refractarios suele producirse a partir de la mezcla de arcillas y minerales ricos en alúmina, como diásporo o bauxita. La reducción de la cantidad de sílice libre (consumida en la formación de mullita) da como resultado un aumento en la temperatura de uso de los refractarios de alta alúmina, en comparación con los refractarios de arcilla, hasta  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  para algunos materiales [1,52].

Los ladrillos de arcilla refractaria se clasifican en función de su capacidad para resistir altas temperaturas sin contraerse ni astillarse. En Estados Unidos las arcillas refractarias se clasifican con base a su temperatura máxima de trabajo en "low duty", "medium duty", "high duty" y "super duty" [1].

En la Tabla 2.3 se muestra la composición y propiedades típicas de los ladrillos fabricados a partir de arcillas refractarias.

**Tabla 2.3.** Composición típica y propiedades de los ladrillos fabricados a partir de arcillas refractarias [1].

Composición química	Composición química (% en peso)			
	Low duty (1000 °C max)	Medium duty (1200 °C max)	Hight duty (1400 °C max)	Super duty (1600 °C max)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,4	29,3	37	41,9
SiO <sub>2</sub>	68,1	62,9	57,8	53,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,3	1,3	1
TiO <sub>2</sub>	1,5	2,9	2,3	2,2
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1,5	1,5	1,3	1,2
Otros	Balance	Balance	Balance	Balance
Propiedades físicas				
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2	2,1	2,11	2,35
Porosidad aparente (%)	19	20,5	18	12,5
Módulo de ruptura (MPa)	5.2	3.8	9.7	8.5
Resistencia a la compresión (MPa)	28	32	35	22

Por su parte, la composición típica y propiedades de los ladrillos refractarios fabricados a partir de minerales del grupo de la sillimanita y de los refractarios de alta alúmina se muestran en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Composición típica y propiedades de los ladrillos fabricados a partir de minerales del grupo de la sillimanita y refractarios de alta alúmina [1].

Composición química	Andalusita	Bauxita	80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	71,8	79,9	84,1
SiO <sub>2</sub>	39	22,9	13,6	7,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	2,3	1,2	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,2	3,2	2,6
Álcalis	≤ 0,3	0,3	0,6	0,2
Propiedades físicas				
Densidad en volumen (g/cm <sup>3</sup> )	2,55	2,51	2,72-2,82	2,82-2,92
Porosidad aparente (%)	≤ 15	21	15-18	14-17
Módulo de ruptura (MPa)		9,3	11-17	27
Resistencia a la compresión (MPa)	≥ 60	57,6	48-69	83-110

La resistencia al ataque químico y a la erosión por partículas, líquidos y gases en refractarios de sílice-alúmina, han sido estudiadas por diferentes autores [85–87]. Prigent et al [86], han simulado la corrosión gaseosa por sodio en diferentes materias primas y materiales refractarios, encontrando que la corrosión de las materias primas de alúmina por contacto con los vapores de sodio se debe a un proceso de disolución-precipitación generada por una fase líquida rica en  $\text{Na}_2\text{O}$  y que la arcilla refractaria y las materias primas de andalucita presentan una corrosión muy alta a causa de los vapores de Na, mientras que, la andalucita mullitizada mejora la resistencia a la corrosión.

Así mismo, la resistencia a la erosión por partículas sólidas ha sido estudiada por Yang et al [87], para lo cual ha usado SiC con un tamaño de partícula entre 325-830  $\mu\text{m}$  de diámetro. La velocidad de impacto de las partículas de SiC sobre los refractarios fue de 50 m/s y el ángulo de contacto fue entre  $30^\circ$  y  $90^\circ$ . Los resultados revelaron que los refractarios basados en alúmina exhiben una resistencia creciente a la erosión al aumentar la temperatura y disminuir el ángulo de impacto, con una velocidad de erosión mínima a  $1200^\circ\text{C}$  y un ángulo de impacto de  $30^\circ$ .

Los refractarios silico-aluminosos también son fabricados a partir de la mezcla de diferentes materias primas. Por ejemplo, Djangang et al, han elaborado refractarios a partir de la mezcla de arcilla y chamota, con diferentes cantidades de chamota (0-50 % en peso), las cuales se sinterizaron entre  $1200^\circ\text{C}$  y  $1350^\circ\text{C}$ . Los resultados de difracción de rayos X mostraron la presencia de cuarzo, cristobalita y mullita. Dichos autores concluyeron que de acuerdo a las características de las muestras, estas pueden ser empleadas en la fabricación de revestimientos para hornos industriales, y podrían ser utilizadas hasta temperaturas que no superen los  $1200^\circ\text{C}$  [88].

#### 2.4.2 Comportamiento mecánico y desempeño a alta temperatura

Teniendo en cuenta las condiciones que prevalecen en servicio los materiales refractarios, el conocimiento de la resistencia a la fluencia es fundamental para la selección y previsión del desempeño de este tipo de materiales. Además, el estudio del comportamiento a la fluencia de los materiales permite predecir su vida útil, así mismo, identificar el mecanismo de fluencia permite mejorar el rendimiento de los mismos a altas temperaturas, por lo que los resultados del estudio de mecanismos de fluencia han sido aplicados en el diseño de refractarios optimizados.

Sin embargo, la fluencia en refractarios raramente se presenta de forma aislada, ya que estos materiales en muchas ocasiones están en contacto con fundidos (escoria, metal, etc.), gases y partículas en movimiento, entre los más importantes. Por lo tanto, el estudio a profundidad del comportamiento de los refractarios no solo debe incluir determinar su resistencia a la fluencia, si no también el estudio de otros fenómenos bajo las cuales normalmente operan estos materiales, tal como el caso de la resistencia al desgaste abrasivo.

#### 2.4.2.1 Fluencia

La fluencia se ha definido como la deformación irreversible que sufre un material expuesto a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo y aunque esta es fundamental para la selección de materiales, son pocos los trabajos orientados en estudiarla. En 2013, un estudio desarrollado por A.G. Tomba Martínez et al, muestra el número de publicaciones realizadas entre 1975 y 2012 en las revistas científicas más consultadas en el campo de los cerámicos y de los refractarios, tomando como criterio de búsqueda la palabra fluencia en el título de la publicación. El estudio reportó que el número de trabajos dedicados exclusivamente a la fluencia ha sido muy bajo, en promedio 3 por año [89]. Por lo que es de esperar, que el número de trabajos dedicados al estudio de la fluencia solo en refractarios silico-aluminosos sea aún más bajo.

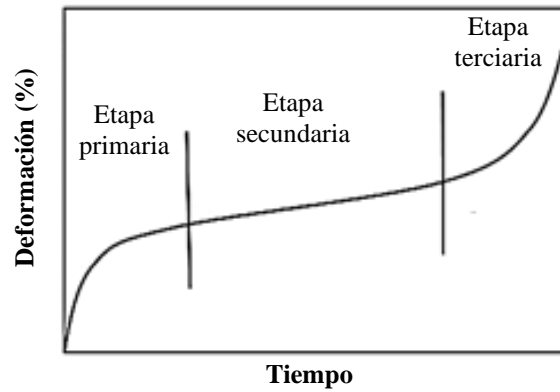
De igual forma, en la literatura consultada son pocos los trabajos dedicados al estudio de la fluencia de la mullita, a pesar de su fuerte dependencia en las propiedades de los refractarios silico-aluminosos y de alta alúmina, así como en la de muchos otros materiales con presencia de mullita en su microestructura.

El ensayo de fluencia se puede llevar a cabo mediante diferentes configuraciones, ya sea mediante ensayos de flexión, tracción o compresión, siendo esta última la de mayor interés para este estudio, ya que es la condición de uso que prevalece en muchos materiales cerámicos, tal como en el caso de los refractarios, además la geometría de las probetas y la ejecución del ensayo es más sencillo [89,90].

La curva típica del ensayo de fluencia se muestra en la Figura 2.8. En la mayoría de los casos, la tasa de fluencia ( $d\varepsilon/dt$ ) inicialmente decrece con el tiempo (etapa primaria), permanece constante por un periodo prolongado de tiempo (etapa secundaria o de estado



estacionario) y, finalmente, incrementa (etapa terciaria) por procesos de deterioro antes de la ruptura de la muestra [89,90].



**Figura 2.8.** Curva general mostrando la evolución de la deformación con el esfuerzo durante el ensayo de fluencia. Traducido de curva típica de fluencia [91].

En el caso de los materiales cerámicos y refractarios difícilmente se observa una región terciaria desarrollada o nunca aparece. En términos generales, la región a la que se le da mayor importancia ingenieril y sobre la que se determinan modelos analíticos es la zona secundaria. La mayoría de los trabajos describen el mecanismo basados en la fluencia en estado estacionario [92].

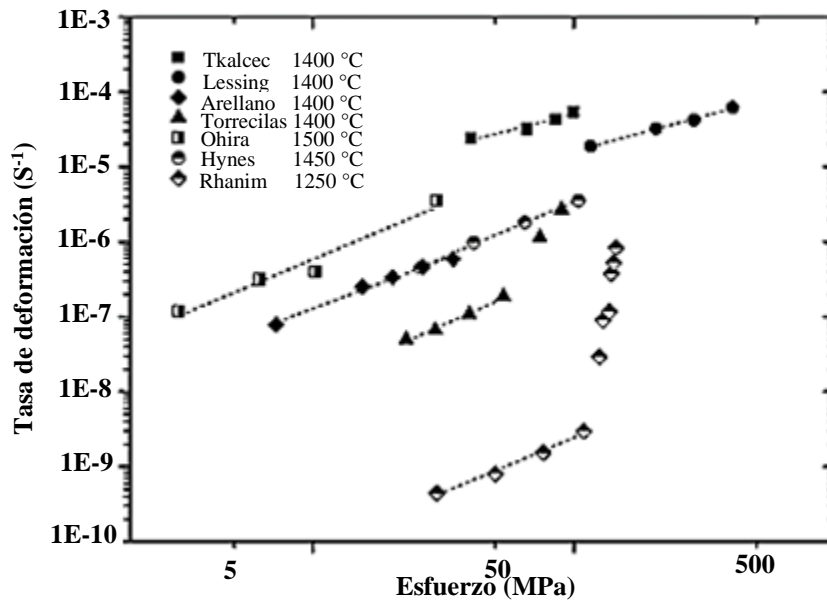
La fluencia de los cerámicos puede explicarse mediante varios fenómenos que dependen de su composición, microestructura, la presencia de defectos o una fase vítrea presente en los límites del grano, y pueden describirse con diferentes modelos [89,91,93].

En lo que concierne a la mullita, varios autores han estudiado su resistencia a la fluencia; sin embargo, aún hay algunos aspectos que no se comprenden del todo o algunos de los resultados que ellos han obtenido no son concordantes. Torrecillas et al en 1999 [94], sugirieron que la fluencia de la mullita es consecuencia del deslizamiento en los bordes de grano controlado por difusión, en inglés Grain Boundary Sliding (GBS). Sin embargo, otros autores como A.R. Arellano en 2002, H. Ohira en 1996 y Yasunori Okamoto en 1990 sugieren que el mecanismo de fluencia es solo por difusión, lo cual podría tener lugar a través de la red y/o a lo largo de los bordes de los granos [95–97]. Como la mullita, generalmente, contiene cierta cantidad de fase vítrea en los límites de grano, algunos investigadores, como Tsai et al en 1982 [98], y Wakai et al en 1994 [99], atribuyeron los resultados obtenidos en cerámicos policristalinos, al mecanismos de GBS acompañado

de procesos de reprecipitación-disolución a través de esta fase vítrea. Sin embargo, Torrecillas et al en 1999 [94] contrarrestó esto al afirmar que el mecanismo de fluencia es independiente del contenido de la fase de vítrea, y que la velocidad de fluencia es controlada por la deformación desde los límites de grano mullita-mullita libres de fase vítrea. En la Figura 2.9 se muestra la tasa de fluencia vs esfuerzo para diferentes trabajos de investigación, donde se puede observar diferencias significativas incluso en los valores obtenidos para una misma temperatura (1400 °C). Torrecillas et al, sugirieron que muchas de las diferencias entre las tasas de fluencia de la mullita medida en los diferentes trabajos de investigación se deben a la diferencia en el tamaño de grano [94].

Varios investigadores han utilizado diferentes modelos matemáticos para cuantificar o sugerir los mecanismos de deformación de la mullita. En monocristales de mullita, el mecanismo generalmente se considera controlado por difusión de oxígeno, lo cual fue mostrado por Fielitz y colaboradores en 2001 [100]. Estos autores, en 2004, también mostraron difusión de oxígeno a través de los límites de grano en mullita policristalina con alto y bajo contenido de alúmina e indicaron que la mullita policristalina tenía una velocidad de difusión en los límites de grano cinco veces mayor que la de un solo cristal. El menor contenido de alúmina también generó una difusión levemente más rápida, lo cual atribuyeron a la acumulación de impurezas en la fase vítrea debido a un aumento en el contenido de sílice [101].

En general, se ha sugerido que el mecanismo de fluencia de la mullita sin fase vítrea es por difusión del oxígeno a través de su volumen, mientras que para la mullita con fase vítrea es por difusión a través de los límites del grano, con algunas diferencias según las características del material, como el tamaño de la mullita y si es monocristalino o policristalino.



**Figura 2.9.** Tasa de deformación vs esfuerzo para la mullita. Traducido de [57].

De igual forma, se han realizado varias investigaciones sobre la resistencia a la fluencia de compuestos de mullita. Deng et al. en 1998, estudio la fluencia de un monolítico de mullita y de un compuesto de mullita con 40 % en volumen de fibras de SiC dopado con  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS) para disminuir la temperatura de sinterización. Se encontró que en comparación con la muestra de mullita monolítica, los compuestos de mullita-SiC tenían mejor resistencia a la fluencia. También, se reportó que la fluencia es controlada por las fibras de SiC [102]. Tkalcec et al en 1998, estudiaron compuestos de mullita con 5% en volumen de circonia, encontrando que este compuesto tenía una tasa de fluencia más alta que la mullita pura. En el estudio detectaron que el mecanismo de fluencia a temperaturas superiores a 1300 °C era por deslizamiento en los bordes de grano en presencia de una fase vítrea [103]. El trabajo desarrollado por Arellano et al en 2002, muestra el efecto de la itria en la fluencia de la mullita, con adiciones de itria del 5% y 9% en peso. Estos autores observaron un aumento en la tasa de fluencia con respecto a la mullita monolítica y con el incremento del contenido de itria. El aumento de la fluencia se da como consecuencia de la formación de una fase vítrea intergranular de silicato de itrio. También, determinaron que el mecanismo de deformación es flujo viscoso o solución-reprecipitación, siendo ambos mecanismos competitivos [95].

Desafortunadamente, en la literatura consultada no se encontró información acerca del efecto del lantano presente en los catalizadores de FCC gastados que son objeto de este estudio, sobre la resistencia a la fluencia de la mullita.

Por su parte, en lo que concierne al estudio de la resistencia a la fluencia en ladrillos refractarios, algunos trabajos muestran una amplia discusión sobre los mecanismos de fluencia, tal como el de Wolf et al en 1998 [104] y Wereszczak et al en 2012 [105]. La posibilidad de analizar los mecanismos de deformación se debe a la complementación de los datos experimentales con información sobre los cambios mineralógicos, microestructurales y texturales que se llevan a cabo en el material. Además, el principal responsable de la deformación por fluencia suele ser la presencia de fases de baja viscosidad en la condición del ensayo (generalmente vítreas a temperatura ambiente) que permiten el deslizamiento de las partículas más gruesas por el mecanismo de flujo viscoso [92]. En algunos casos, también inciden otros factores como la formación de nuevas fases que favorecen la resistencia a la fluencia por diferentes mecanismos (efecto de entrelazamiento, reducción de la fase no cristalina, entre otros) [92,104].

El ensayo de fluencia también se lleva a cabo en refractarios monolíticos. En estos materiales se realiza tanto después del proceso de curado como posterior a la calcinación. Por lo tanto, suele estudiarse un rango de temperaturas que permite evaluar el efecto de las transformaciones que van ocurriendo en el material sobre la deformación por fluencia. Una práctica común en hormigones refractarios es la evaluación sólo de la matriz fina que lo constituye o sólo del cemento, sobre la base de que esta fracción es la que determina la deformación. A diferencia de lo que ocurre en los ladrillos refractarios, son pocos los trabajos que modelizan la fluencia de los hormigones [92].

Dado que la evaluación de refractarios monolíticos se realiza tanto posterior al curado como luego de tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a aquéllas en la cual se estabilizan las transformaciones químicas que ocurren en el material, los procesos o efectos dominantes que se proponen para la deformación por fluencia resulta en un amplio rango de posibilidades: efecto de la deshidratación y la recristalización sobre la porosidad y las características de las fases sólidas, sinterizado asistido por la carga aplicada, deslizamiento no viscoso y formación de fisuras, entre otras [92].

En la Tabla 2.5 se reportan los datos sobre la evaluación en ladrillos y refractarios monolíticos silico-aluminosos evaluados por compresión, mostrando los principales

detalles experimentales, los valores de los parámetros de fluencia y el mecanismo de deformación.

**Tabla 2.5.** Datos reportados sobre la deformación de fluencia en ladrillos y refractarios monolíticos. Modificado de [92].

	<b>Material</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Mecanismo</b>
	Silicoaluminoso de arcilla refractaria	1225-1325	140-250	
	Silicoaluminosos (60 y 65 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; mullita)	1340	<50	Flujo viscoso
	Aluminosilicato	1425	100	
Ladrillo	Alta alúmina con diferentes adiciones de agregados mullita-circonia	1300-1450	<240	Flujo viscoso
	a) Mullita	a)1375-145		
	b) Sílice fundida	b)1475-1525	20-300	
	c) Sílice	c)1550-1650		
	Alúmina con diferentes adiciones de agregados mullita-circonia	1400		
	mullita (50 % porosidad)	1400	25	
	hormigón con microsílíce	800-1100	24	Sinterizado asistido por tensión
Monolítico	mullita (6 % en peso de CAC)	1400 y 1500	25	Deslizamiento de grano, flujo viscoso
	a) alúmina, mullita y CAC b) mullita y CSC	1200	3	Flujo y sinterizado asistidos por líquido

\* CAC: cemento de aluminatos cálcicos; CSC: cemento de silicato cálcico.

#### 2.4.2.2 Resistencia al desgaste abrasivo

En aplicaciones tales como: fundiciones de metales [106], en las unidades de craqueo catalítico de la industria de la refinación del petróleo [107], en los hornos giratorios empleados para la incineración de desechos [4], así como en hornos giratorio de fabricación de cemento o de cal, entre otras, el revestimiento se somete a la acción abrasiva del material de carga. En estas regiones es importante que el refractario, además de la alta temperatura, pueda soportar las condiciones generadas por el contacto deslizante con partículas durante largos períodos de tiempo, sin una reducción severa en su espesor [1].

Gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y estabilidad química en ambientes agresivos, los refractarios de mullita exhiben un potencial prometedor para ser utilizados como medio de protección contra el desgaste abrasivo. Sin embargo, existe poca literatura disponible sobre el comportamiento tribológico de los refractarios de mullita y compuestos de mullita, en especial a alta temperatura. Algunos de estos trabajos se mencionan a continuación.

Senda et al, en 1995 estudiaron la resistencia al desgaste de mullita, 71,5 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 28,5 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , entre temperatura ambiente y 1000 °C, mediante el método de placa-anillo, utilizando un contracuerpo del mismo material, a través del cual se aplicó una carga de 107 N y una presión de 0,4 MPa. La velocidad de la prueba fue de 0,2 m/s y la distancia recorrida fue de 3 km. En el estudio se detectó que la tasa de desgaste específica incrementa con el aumento de la temperatura hasta 600 °C. A temperatura ambiente, la tasa de desgaste es de  $7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y a 600 °C alcanza un valor de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Por encima de 600 °C y hasta 1000 °C la tasa de desgaste disminuye [108].

En 2005 S. Taktak y M.S. Baspinar determinaron la resistencia al desgaste de compuestos de alúmina y mullita/alúmina con un porcentaje de mullita de 6 %, 8 % y 11 % en volumen, mediante el método de bola-disco empleando una bola de WC-6% Co. El ensayo se realizó a temperatura ambiente bajo cargas de 2,5; 5; 7,5 y 10 N, a velocidades de 0,15, 0,3 y 0.6 m/s y la distancia total recorrida fue de 1000 m. En este caso se reportó que la tasa de desgaste para la alúmina fue entre  $6,76 \times 10^{-5}$  y  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ , mientras que para los compuestos de mullita/alúmina fue entre  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Los resultados indicaron que la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción de los compuestos de alúmina/mullita son ligeramente más bajos que los de alúmina [109].

Peng Cai et al, en 2016 estudiaron la resistencia al desgaste por fricción de un compuesto de titanato potásico (whiskers), fibras de aramida, vermiculita, grafito, barita y feldespato potásico, utilizando como aglutinantes una goma de nitrilo butadieno (NBR por sus siglas en inglés Nitrile Butadiene Rubber) y una resina fenólica, con porcentajes en volumen de mullita de 5 %, 10 %, 15 % y 20 %. El ensayo se realizó mediante el método de bloque-anillo a temperatura ambiente, empleando una velocidad de deslizamiento de 1; 1,5; 2 y 2,5 m/s, y una carga de 200, 250, 300 y 350 N, mientras que el tiempo del ensayo fue de 120 min. Los resultados indican que el coeficiente de fricción medido bajo una carga de 300 N, empleando todas las velocidades de ensayo y todos los compuestos fue inferior a

0,48, mientras que cuando el ensayo se realizó a una velocidad de 2 m/s bajo todas las cargas empleadas durante la prueba, el coeficiente de fricción fue  $< 0,52$  para todos los compuestos. A partir de este trabajo, se concluyó que la tasa de desgaste aumenta con el incremento de la carga y la velocidad del ensayo, mientras que con la adición de mullita hasta 10% en volumen, la tasa de desgaste del material disminuye. Sin embargo, para contenidos superiores de mullita la tasa de desgaste aumenta. La muestra con un 10% en volumen de mullita mostró una buena resistencia al desgaste [110].

Han Jin et al, en 2017, determinaron la resistencia al desgaste de varios compuestos de mullita, BN y tierras raras, elaborados a partir de la mezcla de polvos: 61 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 10 % en peso de BN y 5 % en peso de diferentes tierras raras ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ). Para elaborar las diferentes muestras los polvos fueron molidos, prensados y sinterizados. El ensayo se llevó a cabo desplazando las muestras sobre un disco abrasivo de SiC. La carga del ensayo fue de 10 N, el coeficiente de fricción fue medido durante 300 segundos. Dichos autores determinaron que los compuestos de mullita-BN- $\text{Er}_2\text{O}_3$ , mullita-BN- $\text{CeO}_2$ , mullita-BN- $\text{La}_2\text{O}_3$  y mullita-BN- $\text{Lu}_2\text{O}_3$  muestran un coeficiente de fricción de 0,43; 0,57; 0,70 y 0,74, respectivamente. El compuesto de mullita-BN- $\text{Lu}_2\text{O}_3$  presenta la menor tasa de desgaste  $3,41 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ , mientras que la muestra de mullita-BN- $\text{CeO}_2$  presenta la mayor tasa de desgaste de  $6,25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Por su parte, la tasa de desgaste de los compuestos de mullita-BN- $\text{La}_2\text{O}_3$  y mullita-BN- $\text{Er}_2\text{O}_3$  fue de  $5,92 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y  $\sim 4,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ , respectivamente. El buen comportamiento tribológico del compuesto de mullita-BN- $\text{Lu}_2\text{O}_3$  fue atribuido a su mayor dureza y tenacidad a la fractura en comparación con los otros compuestos [111].

En la literatura consultada, también, se encuentran algunos trabajos en los que se ha determinado la resistencia al desgaste por contacto deslizante, de recubrimientos de mullita elaborados mediante proyección térmica por plasma, entre ellos; Yulong An et al, en 2014 evaluó la resistencia de un recubrimiento de mullita mediante el método de fricción oscilante empleando bolas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un diámetro de 10 mm bajo una carga de 20 N, una frecuencia de 15 Hz y una amplitud de 1mm. El tiempo del ensayo fue de 10 minutos, mientras se realizaron pruebas a diferentes temperaturas: 200 °C, 400 °C, 600 °C y 800 °C. Los resultados indicaron que el coeficiente de fricción se incrementa gradualmente desde 0,82 a 200 °C hasta 1,12 a 800 °C. De igual forma, aumento la tasa de desgaste, la cual fue entre  $3,6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y  $8,6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Los mecanismos de desgaste observados fueron, principalmente, desgaste por abrasión, fractura frágil y

arrancamiento de los splats [112]. En 2016, Guoliang Hou et al, evaluaron la resistencia al desgaste de varios revestimientos de mullita elaborados bajo diferentes condiciones de proyección térmica. El ensayo se realizó mediante el método de bola-disco empleando una bola de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un diámetro de 6 mm, a temperatura ambiente. El diámetro del ensayo fue de 2,5 mm, la frecuencia de 7 Hz, la carga de 5 N y la distancia de 200 m. Dichos autores determinaron que el coeficiente fricción oscila entre 0,35 y 0,4; mientras que la tasa de desgaste fue entre  $2,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y  $9,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Además, indicaron que la diferencia en los datos de fricción y desgaste se debe a la microestructura, cohesión y la microdureza de cada uno de los recubrimientos [113]. Así mismo, en 2016 Xiaoqin Zhao et al, evaluaron la resistencia al desgaste de un recubrimiento de mullita mediante el método de bola-disco empleando una bola de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 6 mm de diámetro. La velocidad del ensayo fue de 10 cm/s, el diámetro de la huella 2,5 mm, la distancia recorrida fue de 300 m y la carga aplicada fue de 2, 5 y 8 N. Los resultados les permitieron establecer que bajo carga de 5 N, el recubrimiento presenta el menor coeficiente de fricción ( $\sim 0,40$ ) y tasa de desgaste ( $\sim 1,9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ), mientras que bajo carga de 2 N el coeficiente de fricción fue de  $\sim 0,54$  y la tasa de desgaste fue de  $2,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Por su parte, el coeficiente de fricción bajo carga de 8 N se aproxima al resultado obtenido empleando una carga de 2 N, mientras que la tasa de desgaste es  $\sim 24$  veces mayor que bajo las otras cargas, lo cual muestra que las cargas tienen un impacto significativo en las propiedades tribológicas del recubrimiento [114].

## 2.5 Refractarios avanzados

En la actualidad, una alternativa para la fabricación de refractarios avanzados está centrada en utilizar materias primas más finas que las de los refractarios convencionales, ya que tienen una mayor área de contacto entre partículas, lo que en algunos materiales favorece la formación *in situ* de granos aciculares o en forma de plaquetas, que pueden inhibir el crecimiento de grietas, obteniendo un comportamiento mecánico mejorado [115,116]. Algunos ejemplos de materiales auto-reforzados son compuestos de alúmina-mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) o alúmina-borato ( $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ), donde las fases mullita o borato con morfología alargada pueden desarrollarse durante el tratamiento térmico a altas temperaturas [117,118].

En el caso de los hormigones refractarios avanzados se suelen utilizar partículas desde tamaño submicrométrico hasta micrométrico (0,1-100  $\mu\text{m}$ ), que combinadas con



partículas gruesas ( $>100\ \mu\text{m}$ ), permiten obtener mejores propiedades mecánicas que la de los hormigones convencionales [1].

Varios estudios han mostrado que los refractarios moldeables de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  que contienen alúmina submicrométrica y  $\text{B}_4\text{C}$  condujeron a la formación más temprana de granos en forma de aguja de  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  y mullita en su microestructura. La presencia de tales fases dio como resultado refractarios con un rendimiento termomecánico mejorado para un amplio rango de temperatura ( $600\ \text{°C}$ - $1400\ \text{°C}$ ), lo cual les permite ser utilizados en diferentes aplicaciones [119,120].

En 2018, A.P. Luz et al [121], evaluaron las propiedades de refractarios de alta alúmina reforzados con alúminas reactivas (esferas de alúmina submicrométricas) y cemento de aluminato de calcio como aglutinante. También, añadieron carburo de boro y microsílíce a algunas de las composiciones para favorecer la formación *in situ* de las fases  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  o  $\text{CA}_6$  con morfología acicular. De acuerdo con los resultados obtenidos, dichos autores concluyeron que ambos agentes mineralizantes ( $\text{B}_4\text{C}$  y  $\text{SiO}_2$ ) promovieron la formación de granos  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  o  $\text{CA}_6$  en las composiciones diseñadas. Además, la alúmina submicrométrica indujo a una sinterización mejorada permitiendo obtener un refractario con alta rigidez ( $\sim 200\ \text{GPa}$ ), alta resistencia mecánica en frío y en caliente, y buena resistencia al choque térmico después de someter las muestras a tratamientos térmicos por encima de  $1000\ \text{°C}$ .

Sin embargo, los ladrillos y hormigones refractarios son cerámicos complejos y heterogéneos, que contienen componentes gruesos. Tanto en los hormigones como en los ladrillos estos componentes gruesos pueden alcanzar hasta los  $6\ \text{mm}$ , aunque en algunos casos especiales, en ladrillos enlazados con resinas o con brea, el tamaño de partícula puede llegar hasta  $20\ \text{mm}$ . Así mismo contienen fracciones finas (que hacen las veces de matriz) con tamaño de partículas  $< 200\ \mu\text{m}$  e incluso del orden de los nanómetros para los hormigones, y no todos tienden a reaccionar entre sí a altas temperaturas [2,121]. En consecuencia, las materias primas de la matriz juegan un papel muy importante en las propiedades globales de estos materiales, considerando su mayor reactividad y mayor probabilidad de dar lugar a nuevas fases durante el tratamiento térmico de los refractarios [121].

Teniendo en cuenta lo anterior, recientemente se han desarrollado nuevas materias primas de alúmina, entre ellas, esferas submicrométricas (diámetro  $< 8\ \mu\text{m}$  y superficie específica

~ 8,6 m<sup>2</sup>/g), que resultan de gran interés debido a su alta reactividad y morfología esférica, que contribuyen al desarrollo de refractarios con un mejor empaquetamiento de las partículas, menor consumo de agua durante la mezcla, sinterización y reacción más rápida entre este óxido y otras materias primas a temperaturas intermedias y mayor densificación a altas temperaturas, entre otras. Sin embargo, aún se requieren análisis adicionales para descubrir el verdadero potencial de utilizar alúmina submicrométrica como un posible aglutinante alternativo para los moldeables [121,122].

Así mismo, en los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar ligantes libres de calcio en refractarios monolíticos tales como la alúmina hidratable (HA), la sílice coloidal (CS) y alúmina coloidal (CA). Esto se efectúa porque en estos materiales, uno de los principales inconvenientes es la presencia de CaO en formulaciones que contienen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, ya que se generan fases con baja temperatura de fusión, las cuales afectan el comportamiento termomecánico del refractario. Para superar este problema, se ha utilizado como aglutinante suspensiones de sílice coloidal. La configuración de estos monolíticos nano-enlazados es comúnmente inducida por la gelificación de la CS (sin generación de fases hidratadas). Sin embargo, aún se requiere la adición de agentes gelificantes para ajustar la trabajabilidad y el tiempo de fraguado. Una "versión seca" de este aglutinante de sílice es de gran interés para la industria refractaria, teniendo en cuenta su objetivo de desarrollar hormigones sin cemento. Recientemente, se han utilizado aglutinantes basados en microsílíce-alúmina para refractarios sin contenido de cemento enlazados con SiO<sub>2</sub>-gel. Al agregar este aglutinante a las mezclas moldeables, se puede obtener una resistencia mecánica en verde mejorada y un mejor ajuste y control de endurecimiento en comparación con los sistemas coloidales de sílice. Sin embargo, aún se recomienda incorporar pequeños contenidos de un compuesto básico (es decir, 0,5 % en peso de cemento de aluminato de calcio) en la mezcla seca [122].

Por su parte, en los últimos años la mullita, ha empezado a ser empleada para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, esto con el fin de mejorar el rendimiento de sustratos o componentes que están sometidos a altas exigencias.

Los recubrimientos de mullita elaborados por proyección térmica se caracterizan por su baja conductividad térmica, estabilidad química y bajo coeficiente de expansión térmica, entre otras propiedades [123]. Por tal razón, estos revestimientos son comúnmente utilizados como medio de protección de máquinas y componentes contra la corrosión,

resistencia al desgaste y barreras térmicas [124,125]. Estos revestimientos tienden a depositarse tanto sobre sustratos metálicos como cerámicos [124,126].

Entre las técnicas de proyección térmica empleadas para elaborar recubrimientos de mullita, se encuentra la proyección térmica por llama [126]. Esta técnica consiste en suministrar energía química para llevar a cabo la fusión del material a depositar, a partir de una mezcla de oxígeno y un gas combustible, el cual por lo general, es acetileno gracias a que a partir de esta mezcla de gases se alcanza la más alta temperatura de combustión. Cuando la materia prima es fundida o semifundida, simultáneamente, es acelerada hacia el sustrato, donde, luego de impactar cada partícula en estado plástico, se forma una especie de disco denominado “splat”. Finalmente, la formación del recubrimiento se logra gracias al apilamiento y solidificación de los splats [127–129].

La proyección térmica por llama se destaca por su versatilidad, lo cual permite obtener recubrimientos con un amplio rango de propiedades fisicoquímicas, admite recubrir piezas de grandes dimensiones y diversas geometrías, siendo un proceso económico. Además, este proceso se puede desplazar fácilmente a diferentes lugares, lo cual permite recubrir piezas que ya sea por su tamaño, transporte o funcionalidad, no serían posibles de recubrir. Dentro de las posibles aplicaciones están los refractarios empleados en los hornos de industrias tales como: la cerámica, del cemento y el vidrio, entre otras.

En el presente trabajo de investigación se han elaborado refractarios silico-aluminosos utilizando partículas más finas que las de los refractarios silico-aluminosos convencionales. La síntesis se realizó a partir de partículas micrométricas y submicrométricas de catalizadores de FCC gastados, esto con el fin de obtener algunas mejoras en la reactividad de los constituyentes del material de partida para formar mullita. De esta forma, se busca mejorar la densidad durante la sinterización del material, y favorecer, las propiedades de los materiales y su procesamiento [15].

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento termomecánico de refractarios avanzados de composición  $(Al_2O_3)_x-(SiO_2)_y$  fabricados a partir de catalizadores FCC gastados.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones a las que deben ser procesados los residuos industriales, de tal forma que sean aptos para ser utilizados como parte de la materia prima en la elaboración de refractarios en volumen y en forma de recubrimientos.
- Determinar la relación existente entre las características físico-químicas de los residuos industriales, las condiciones de procesamiento para la elaboración de los refractarios y las características físicas y el comportamiento térmico, mecánico y tribológico de los materiales elaborados.
- Estudiar el comportamiento térmico de los refractarios cuando son expuestos a temperatura superior a 1000 °C.
- Evaluar en condiciones de alta temperatura (1000 °C) el comportamiento mecánico y tribológico de los refractarios obtenidos.

#### 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

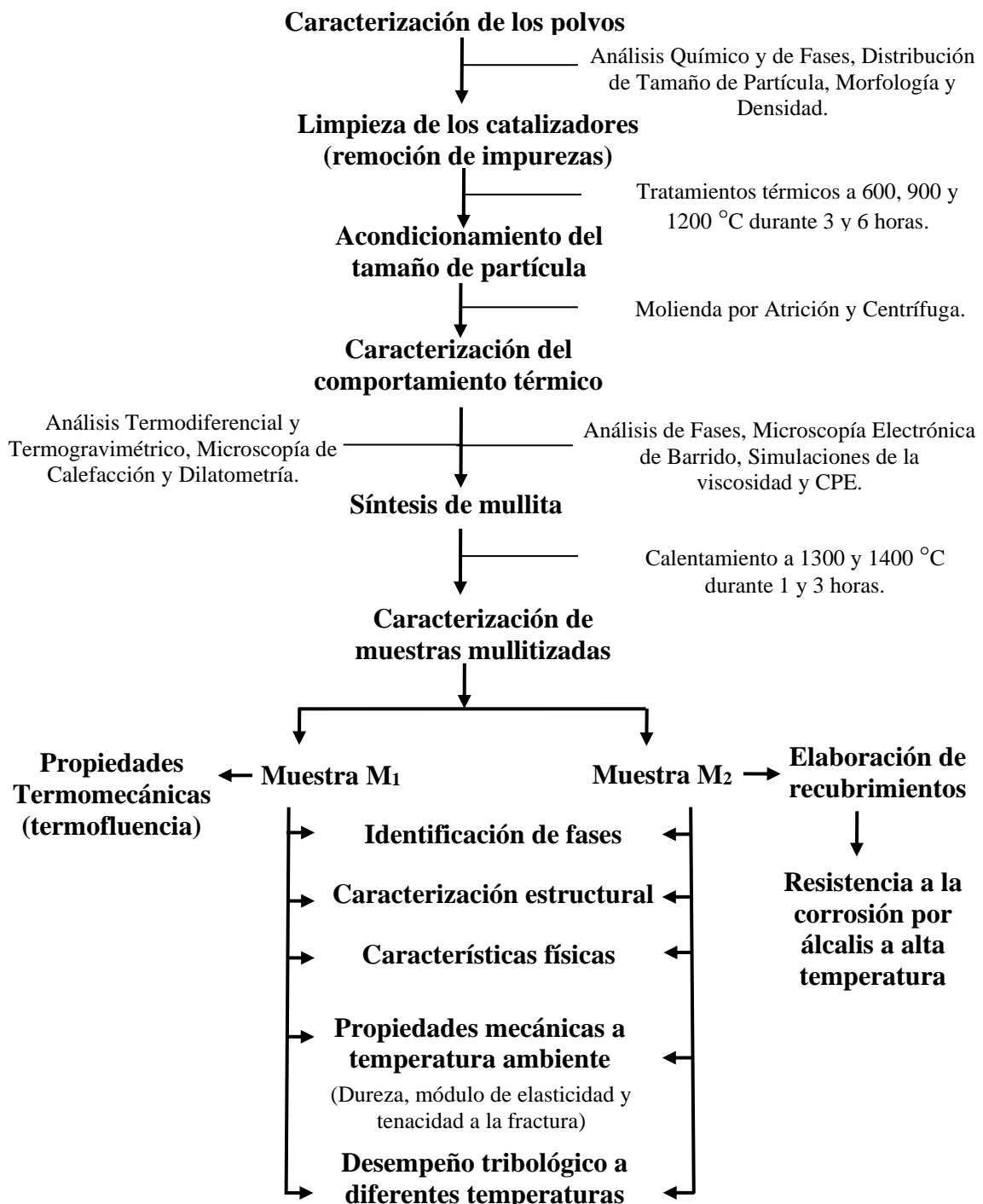
Tal y como se describió en el capítulo anterior, los catalizadores utilizados en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado FCC, empleados en la industria de refinación del petróleo varían en composición química, especialmente, en la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; así como en el tamaño de partícula, según el proceso de fabricación. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en investigaciones previas [16][39], en este trabajo se utilizaron dos de los residuos con composición química y tamaño de partícula más representativos de los catalizadores que son desechados del proceso de FCC en las refinerías de Colombia, con el fin de que los resultados obtenidos puedan ser aplicados a la mayoría de este tipo de residuos. Los residuos fueron denominados como  $M_1$  y  $M_2$ .

Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la síntesis en estado sólido de la mullita a partir de los residuos de catalizadores FCC gastados, fueron establecidas utilizando la muestra  $M_1$  y verificadas con la muestra  $M_2$ . La morfología de la mullita sintetizada, las propiedades mecánicas (microdureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura) medidas a temperatura ambiente, así como el desempeño tribológico evaluado desde temperatura ambiente hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , fueron estudiados sobre muestras obtenidas a partir de molienda, prensado y calentamiento (para síntesis de la mullita) de los residuos  $M_1$  y  $M_2$ .

Por su parte, teniendo en cuenta que las fases amorfas que suelen estar presentes en los materiales mullíticos reducen su desempeño mecánico a alta temperatura, se llevaron a cabo pruebas de fluencia al material con mayor contenido de amorfos después de la síntesis de mullita, con el fin de identificar la temperatura máxima de trabajo que pueden tener los materiales fabricados a partir de residuos de catalizadores FCC gastados.

De otro lado, teniendo en cuenta que en los materiales mullíticos, además, suele encontrarse fases asociadas a la sílice, las cuales que no participan en la formación de mullita por agotamiento de la alúmina. Por esta razón, el residuo con mayor contenido de  $\text{SiO}_2$  se mezcló con una cantidad en peso semejante de micropartículas de alúmina, se prensó y se calentó a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El material obtenido fue molido y tamizado a la fracción  $-53 + 38\text{ }\mu\text{m}$  y se utilizó para elaborar recubrimientos mediante proyección térmica oxiacetilénica. El revestimiento se realizó sobre un ladrillo refractario silicoaluminoso, con el fin de evaluar la capacidad que tiene el recubrimiento de proteger

al sustrato del ataque químico por álcalis a 950 °C. En la Figura 4.1 se presenta un esquema general de la metodología experimental utilizada.



**Figura 4.1.** Esquema general de la metodología experimental empleada.

La metodología anterior se ha establecido de acuerdo con la posible aplicación que podrían tener los materiales mullíticos fabricados a partir de estos residuos según su composición química, cantidad de fases amorfas, características físicas y desempeño ante las diferentes condiciones a las que pueda estar expuesto.

#### 4.1 Caracterización de los residuos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>

La caracterización de los residuos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante los ensayos que se describen a continuación.

##### 4.1.1 Caracterización física

Con el objetivo de seleccionar una muestra representativa de los residuos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>, se realizó un muestreo utilizando el método manual de cono y cuarteo según la norma ASTM C702/702M-18 [130]. El color de cada una de las muestras obtenidas fue determinado mediante análisis colorimétrico realizado para identificar las coordenadas CIE L\*a\*b\*, utilizando un equipo MCR CLR 200. Por su parte, el rango de tamaño de las partículas que conforman cada una de las muestras se determinó mediante tamizado empleando un rotap Pinzuar PS 32, para lo cual se utilizó una serie de tamices según la norma ASTM C136/C136M-14 [131]. Los resultados del tamizado fueron complementados con un análisis de la distribución del tamaño de las partículas realizado por difracción láser utilizando un equipo Master Sizer 2000-E.

El análisis de la morfología y estructura de las partículas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo JEOL JSM 6490 LV. La estructura de las partículas fue evaluada a través de su sección transversal. Para esto, las muestras M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> fueron embebidos en una resina epóxica y luego cortadas empleando una cortadora Isomet 1000 la cual esta provista de un disco diamantado. Por último, las partículas fueron pulidas hasta acabado espejo [132].

Finalmente, la densidad de los polvos se determinó mediante el uso de picnometría de gas (Helio) empleando el equipo AccuPic II- 1340 V1.07-Micromeritics.

##### 4.1.2 Análisis químico

El análisis químico de los polvos se llevó a cabo mediante Fluorescencia de Rayos X por longitud de onda dispersiva, empleando un espectrómetro MagiX PW 2424-Philips y con el equipo ARL OPTIM'X-ThermoFisher Scientific, el cual fue complementado con análisis de carbono elemental realizado mediante el método de oxidación por combustión, empleando el equipo LECO SC 123. Para el análisis de carbono elemental se utilizó 0,25 gramos de muestra y como fundentes 0,3 gramos de estaño y hierro. La muestra fue

calentada a 1500 °C en un horno de inducción, empleando un flujo de oxígeno constante de 1 l/min. El porcentaje de carbono se calculó a partir de la diferencia en el volumen de los gases desprendidos de la muestra, antes y después de pasar por una solución de KOH 9M.

#### 4.1.3 Identificación de fases cristalinas

El análisis de las fases cristalinas presentes en los catalizadores FCC gastados, se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean, con una fuente de radiación de cobre (Cu-K $\alpha$ ), operado a 45 Kv y 40 mA. El barrido se realizó en un rango 2 $\theta$  entre 5 y 45° con un paso de 0,013°. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X'Pert High Score Plus y las bases de datos cristalográficas ICDD (International Centre for Diffraction Data) y COD (Crystallography Open Database). Para la identificación de los picos se emplearon las fichas: ICDD-PDF 00-043-0168 para la zeolita-Y (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4.5</sub>O<sub>13</sub>.xH<sub>2</sub>O); ICDD-PDF 00-022-0369 para el óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); ICDD-PDF 01-075-1593 para la caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>); ICDD-PDF 01-083-2384 para la boehmita AlO(OH); ICDD-PDF 01-078-1253 para el cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y COD-PDF 96-153-6106 para la zeolita-Y desaluminizada (Al<sub>1.72</sub>(Al<sub>0.48</sub>Si<sub>9.84</sub>O<sub>22.98</sub>)).

#### 4.2 Limpieza de los residuos

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización de los residuos de partida, y con el fin de eliminar el azufre y el carbón frecuentemente encontrados en los catalizadores FCC gastados, estos residuos fueron calentados a tres temperaturas diferentes: 600 °C, 900 °C y 1200 °C durante 3 y 6 horas. Esto permitió evaluar el efecto de la temperatura y del tiempo de exposición en la eliminación de carbón y de SO<sub>3</sub>. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Lindberg/Blue M™. Para evaluar la eficiencia de cada uno de los tratamientos térmicos en la remoción de contaminantes, luego de cada tratamiento, se determinó la composición química de los polvos mediante Fluorescencia de Rayos X por longitud de onda dispersiva, empleando un espectrómetro ARL OPTIM'X de ThermoFisher Scientific, complementado con análisis de carbono elemental realizado mediante el método de oxidación por combustión, empleando el equipo LECO SC 123.



### 4.3 Acondicionamiento del tamaño de partícula

Con el fin de establecer el empaquetamiento que se puede lograr con las partículas que constituyen los residuos de partida, se utilizó el Software 4c Packing comúnmente empleado para tal fin [133]. La información requerida por el software antes mencionado se determinó llenando un cilindro metálico de 5 cm de diámetro (D) y 12 cm de altura con aproximadamente 1000 gramos de polvo. El llenado del cilindro se realizó en tres etapas (capas). Cada capa se compactó dejando caer un peso muerto 80 veces desde una altura de 24 cm, medida desde la base del cilindro. Luego se midió la altura (h) del material compactado. Esta prueba se realizó 5 veces para cada una de los residuos. Finalmente, el factor de empaquetamiento se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Factor de empaquetamiento} = (m_1 - m_2) / (\pi \cdot (D/2)^2 \cdot h \cdot \rho) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Dónde:  $m_1$  = peso del cilindro lleno con el material

$m_2$  = peso del cilindro vacío

$\rho$  = densidad del material

Los resultados obtenidos del ensayo anterior, evidenciaron la necesidad de moler ambos residuos, con el fin de favorecer la densificación durante la sinterización de las muestras prensadas.

Los polvos de los residuos  $M_1$  y  $M_2$  fueron molidos bajo diferentes condiciones con el fin de establecer el o los procesos de molienda a realizar para obtener un tamaño de partícula lo suficientemente fino y con alto índice de gradación. De esta forma, se busca mejorar la compactación de los polvos y con ello, la síntesis de mullita y la densificación de las muestras prensadas.

Se llevó a cabo la molienda de los residuos  $M_1$  y  $M_2$  en medio húmedo durante 20 y 60 minutos empleando un molino centrífugo Retsch S1000™, con bolas de circonia de 26 mm y usando alcohol isopropílico. Posteriormente, los polvos fueron secados durante dos horas a 60 °C y la distribución granulométrica de las partículas se determinó mediante difracción láser empleando el equipo Máster Sizer 2000-Malvern.

Adicionalmente, al residuo  $M_1$  se le realizaron ensayos de molienda durante 1, 2, 3 y 4 horas en un molino de atrición en medio húmedo empleando alcohol isopropílico, adicionando para cada ensayo 100 gramos de polvo y utilizando 450 gramos de bolas de

circonia de 3 mm de diámetro. Después de cada molienda, los polvos fueron secados a 60 °C por 24 horas y la distribución del tamaño de partícula fue determinada por difracción láser empleando el equipo Master Sizer 2000-Malvern. Para lo cual, se dispersaron los polvos en agua utilizando Dolapix CE 64 como defloculante, y se expuso la suspensión de partículas a un baño de ultrasonido durante 5 minutos para homogeneizarla. El molino de atrición usado, fue diseñado y construido por el Instituto de Cerámica y Vidrio ICV, Madrid-España.

#### 4.4 Caracterización del comportamiento térmico de los residuos

La caracterización del comportamiento térmico de los catalizadores FCC gastados fue llevada a cabo para establecer las condiciones a las cuales estos residuos deben ser expuestos con el fin de sintetizar mullita en estado sólido. Dada la baja reproducibilidad que pudiesen llegar a tener los resultados obtenidos del procesamiento de materiales no homogéneos, tales como los residuos de los catalizadores de FCC, la evaluación de las transformaciones experimentadas durante el calentamiento del material de partida fue realizada para la muestra M<sub>1</sub>. Posteriormente, las condiciones establecidas para la mullitización fueron empleadas para la muestra M<sub>2</sub>, con el fin de establecer si éstas son aplicables a los dos materiales estudiados. Las técnicas de caracterización empleadas para tal fin son descritas a continuación.

##### 4.4.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Con el objetivo de determinar los cambios de entalpia y masa cuando los polvos son tratados térmicamente, se realizó un análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (TG), respectivamente, empleando un equipo STA 409-Netzsch. La velocidad de calentamiento fue 5 °C/min hasta 1400 °C. Las curvas de ATD-TG se obtuvieron de forma simultánea.

##### 4.4.2 Microscopia de calefacción

Con el fin de estudiar el comportamiento físico de los polvos con el incremento de la temperatura, se llevó a cabo el ensayo de microscopia de calefacción o de calentamiento (MC) sobre polvos prensados manualmente. La curva de MC fue construida a partir de

los datos del porcentaje de contracción en función de la temperatura, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 1400 °C, obteniendo una imagen de la muestra cada vez que la temperatura aumenta en 10 °C, para lo cual se empleó un equipo diseñado por el ICV.

#### 4.4.3 Dilatometría

Las variaciones dimensionales que sufren los polvos con el aumento de la temperatura (curva de contracción), se determinaron mediante dilatometría (DM) utilizando un equipo Setsys Evolution-Setaram. Para esto, se prensó una muestra de 3 mm de diámetro y, aproximadamente, 3 mm de altura mediante prensado uniaxial a 28 MPa. La velocidad de calentamiento fue 5 °C/min hasta 1400 °C.

Así mismo, se calculó la primera derivada de los valores obtenidos por dilatometría, esto con el fin de observar más fácilmente los eventos que ocurren durante el calentamiento de la muestra, y con la finalidad de distinguir el inicio, la duración y el final de cualquier evento presente durante la prueba.

#### 4.4.4 Transformación de fases cristalográficas

Con el objetivo de relacionar los cambios físicos, de entalpia y de masa, con las transformaciones de las fases cristalográficas que tienen lugar en la muestra M<sub>1</sub> con el aumento de la temperatura, se elaboraron probetas en forma de barra de 10 mm de altura y 10 mm de diámetro obtenidas mediante prensado uniaxial empleando una presión de 25 MPa. Con base en los resultados obtenidos en los análisis de DM y ATD-TG, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos, en atmosfera de aire, a 300 °C, 550 °C, 900 °C, 1020 °C, 1190 °C y 1400 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un horno marca Terniber. Se utilizaron 5 muestras para cada tratamiento térmico. Las probetas fueron mantenidas a la máxima temperatura durante 1 minuto y luego enfriadas rápidamente en el horno. Luego, se determinó mediante DRX las fases cristalinas presentes en las muestras después de ser sometidas a cada uno de los tratamientos térmicos antes mencionados. Para esto, las muestras fueron molidas manualmente y el análisis se realizó sobre los polvos molidos de cada muestra. Se usó un difractor Panalytical-Empyrean, con una fuente de radiación de cobre (Cu-K $\alpha$ ),

operado a 45 Kv y 40 mA. El barrido se realizó en un rango  $2\theta$  entre 5 y 65° con un paso de 0,013°. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X'Pert High Score Plus y la base de datos cristalográficas ICDD (International Centre for Diffraction Data). Para la identificación de las fases cristalinas se emplearon, además de las fichas ICDD mencionadas anteriormente, las fichas: ICDD-PDF 00-006-0258 para la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y ICDD-PDF 01-082-0512 para la cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ).

Teniendo en cuenta la importancia de la variación de la viscosidad del material de partida en los procesos de síntesis en estado sólido, además de los ensayos antes mencionados, se llevaron a cabo simulaciones del cambio de viscosidad con el aumento de la temperatura en función de la composición química de la muestra, a partir del modelo matemático que hace parte del software Glass Viscosity Calculation. Los resultados obtenidos fueron comparados con los de las materias primas naturales más empleadas para la síntesis de mullita. Además, la temperatura de ablandamiento de la muestra se determinó mediante el ensayo de cono pirométrico equivalente (CPE) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C24-09 (2018) [134]. Para establecer el valor de CPE, se preparó un cono de la muestra  $M_1$  y su comportamiento se comparó con el de los conos Orton de referencia # 32,  $32^{1/2}$ , 33, 34 y 35, que equivalen temperaturas de ablandamiento: 1717, 1724, 1743, 1763 y 1785 °C, respectivamente.

#### 4.5 Síntesis de mullita

Los tratamientos térmicos de mullitización se establecieron con base a los resultados obtenidos durante la caracterización del comportamiento térmico de la muestra  $M_1$ . Estos consistieron en calentar la muestra en atmósfera de aire a 5 °C/min hasta 1300 °C y 1400 °C, manteniendo esta temperatura durante 1 y 3 horas, y luego enfriando a 5 °C/min. Se sometieron a cada uno de los tratamientos de sinterización 5 probetas cuyas dimensiones fueron de 10 mm de altura y 10 mm de diámetro. Las muestras fueron elaboradas mediante prensado uniaxial empleando una presión de 25 MPa.

Una vez evaluados los tratamientos térmicos de mullitización realizados a la muestra  $M_1$ , la muestra  $M_2$  fue calentada a 1400 °C por tres horas, empleando una tasa de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Para esto se prensaron 5 muestras con una altura de 10 mm y un diámetro de 30 mm cada una, aplicando una presión uniaxial de 28 MPa.

#### 4.6 Caracterización de las muestras mullitizadas

Las muestras prensadas y mullitizadas a 1400 °C durante 3 horas, elaboradas con los residuos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>, fueron caracterizadas a través de las pruebas que se describen a continuación.

##### 4.6.1 Identificación de fases cristalinas

Las fases cristalinas presentes en las muestras después de cada uno de los tratamientos térmicos fueron identificadas por DRX. Para esto, las muestras fueron molidas manualmente y el análisis se llevó a cabo sobre los polvos molidos de cada muestra. Al igual que para los catalizadores FCC gastados utilizados como material de partida, se empleó un difractómetro Panalytical-Empyrean, con una fuente de radiación de cobre (Cu-K $\alpha$ ), operado a 45 Kv y 40 mA, realizando un barrido en un rango  $2\theta$  entre 5 y 45° con un paso de 0,013°. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X'Pert High Score Plus y la base de datos cristalográficas ICDD (International Centre for Diffraction Data) y COD (Crystallography Open Database). Para la asignación de los picos se emplearon las fichas: ICD-PDF 00-006-0258 para la mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>); COD-PDF 96-153-1913 para el silicato de lantano (La<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>); COD-PDF 96-720-4809 para el silicato de lantano (La<sub>9.55</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26.24</sub>) y ICDD-PDF 01-082-0512 para la cristobalita (SiO<sub>2</sub>).

##### 4.6.2 Cuantificación de las fases cristalinas y amorfas

La cuantificación de las fases cristalinas identificadas anteriormente, así como de las fases amorfas de las muestras mullitizadas, se llevó a cabo mediante el método de Rietveld utilizando estándar interno de rutilo. Para esto, tanto el material M<sub>1</sub> como el M<sub>2</sub>, que fueron tratados térmicamente a 1400 °C durante 3 horas, fueron molidos durante 20 minutos empleando un molino centrífugo Retsch S1000™, con bolas de circonia de 26 mm. Se empleó un difractómetro Panalytical-Empyrean, con una fuente de radiación de cobalto, operado a 45 Kv y 40 mA, realizando un barrido en un rango  $2\theta$  entre 5 y 75° con un paso de 0,013°.

#### 4.6.3 Tratamientos térmicos de cristalización

Un punto focal en la presente investigación fue determinar la posibilidad de que el óxido de lantano proveniente de las muestras  $M_1$  y  $M_2$  se disolviese en la fase amorfa. Por esta razón, se llevaron a cabo tratamientos térmicos de cristalización tanto al material  $M_1$ , como al  $M_2$  calentando las muestras a 1100 °C durante 24 y 48 horas y, posteriormente se analizaron las fases que los constituyen. Para esto, se empleó un difractor Panalytical-Emprean, con una fuente de radiación de cobre (Cu-K $\alpha$ ), operado a 45 Kv y 40 mA, realizando un barrido en un rango  $2\theta$  entre 5 y 45° con un paso de 0,013°. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X'Pert High Score Plus y la base de datos cristalográficas ICDD (International Centre for Diffraction Data) y COD (Crystallography Open Database). Para la asignación de los picos se emplearon las fichas: ICDD-PDF 00-006-0258 para la mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); COD-PDF 96-153-1913 para el silicato de lantano ( $La_6(Si_4O_{13})(SiO_4)_2$ ); COD-PDF 96-720-4809 para el silicato de lantano ( $La_{9.55}Si_6O_{26.24}$ ) y ICDD-PDF 01-082-0512 para la cristobalita ( $SiO_2$ ).

#### 4.6.4 Caracterización estructural

La estructura de las muestras mullitizadas fue analizada sobre su superficie, utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB), empleando los equipos S-4700 type I-Hitachi, (Japón) y JEOL JSM 6490 LV . Para esto, la muestra fue embebida en resina epóxica y pulida con una serie de lijas y pasta abrasiva, para posteriormente ser atacada durante 30 segundos con HF al 10% en volumen.

#### 4.6.5 Densidad, porosidad y absorción de agua

La densidad, así como el porcentaje de porosidad y de absorción de agua de cada una de las muestras prensadas y tratadas térmicamente para mullitizarlas y sinterizarlas, se determinó según la norma ASTM C20-00 (2015) [135]. Estas pruebas se hicieron con el fin de tener un criterio complementario al de las fases y la estructura, para seleccionar el tratamiento adecuado para la mullitización.

#### 4.6.6 Medida de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas, dureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ), de las muestras mullitizadas a partir de los residuos  $M_1$  y  $M_2$ , se midieron sobre su superficie mediante microindentación utilizando un equipo Shimadzu HMV-G20DT.

La dureza y la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se calcularon a partir del tamaño de la huella residual y de la longitud de las grietas producidas por un indentador Vickers respectivamente; mientras que, el módulo de Young fue determinado a partir de la longitud de las diagonales de la huella residual producida por un indentador Knoop.

Para medir la dureza, se llevaron a cabo pruebas preliminares con el fin de establecer la carga a la cual el valor medido representa la resistencia del material a la penetración por parte del indentador. Para lo cual, después de retirado el indentador la superficie de la muestra no debe experimentar una recuperación elástica excesiva que conlleve a una sobre-estimación de dicha propiedad mecánica, ni se debe producir un agrietamiento excesivo que reduzca la resistencia a la penetración del material y con ello una sub-estimación de la dureza de la muestra. A partir de los resultados de las pruebas preliminares y según lo establecido en la norma ASTM C1327-15 [136], se realizaron 10 indentaciones, aplicando una carga de 1000 gramos para la muestra  $M_1$  y de 500 gramos para la muestra  $M_2$ , durante 15 segundos, y se calculó la dureza mediante la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1854,4 P}{d^2} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde  $HV$  es la dureza de Vickers [GPa],  $P$  es la carga [N] y  $d$  es la longitud promedio de las dos diagonales de la huella producida por la indentación [ $\mu\text{m}$ ].

Por su parte, el módulo de elasticidad se calculó a partir de 10 indentaciones realizadas aplicando una carga de 500 gramos durante 15 segundos para las muestras  $M_1$  y  $M_2$ , de acuerdo con la metodología desarrollada por Marshall et al [137]. Este método se basa en la recuperación elástica preferencial observada en una de las diagonales del indentador Knoop, para lo cual se tuvo en cuenta lo establecido en la norma ASTM C1326-13 [138]. Se realizaron ensayos preliminares que permitieron establecer las condiciones (carga y tiempo) para las cuales el tamaño de la huella fue fácilmente medible por microscopía óptica. El módulo de elasticidad se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{0.45 HK}{\left(\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}\right)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde  $E$  es el módulo de elasticidad,  $HK$  es la dureza Knoop [Pa],  $a$  y  $b$  son las longitudes del indentador Knoop,  $a'$  y  $b'$  son las longitudes de las diagonales de la huella producida en el material.

La dureza Knoop ( $HK$ ) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$HK = \frac{P}{(0,07028) \times (a')^2} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde  $a'$  es la longitud de la diagonal más larga de la huella obtenida por indentación y  $P$  es la carga empleada para obtener dicha huella.

Finalmente, la tenacidad a la fractura se calculó utilizando la ecuación de Anstis et al [139] (Ecuación 5), a partir de la longitud de las grietas radiales producidas en alrededor de 10 indentaciones, generadas aplicando una carga de 1500 y 1000 gramos para las muestras  $M_1$  y  $M_2$ , respectivamente, durante 15 segundos.

$$K_{Ic} = 0.016 \left[ \frac{E}{HV} \right]^{0.5} \left[ \frac{P}{c^{3/2}} \right] \quad \text{Ecuación (5)}$$

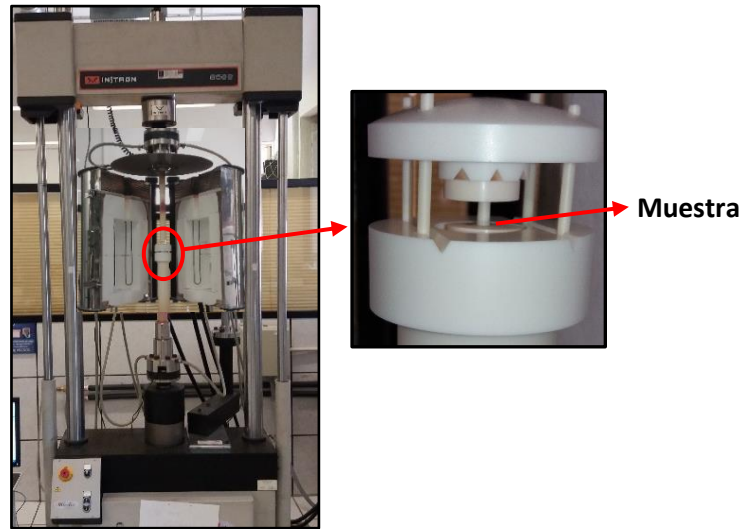
Donde  $P$  es la carga aplicada,  $E$  es el módulo de Young,  $HV$  es la dureza Vickers y  $c$  es la longitud de la grieta radial producida por la indentación Vickers y medida desde el centro de la huella. La carga aplicada se determinó de acuerdo al criterio que establece que la longitud de las grietas radiales producidas debe ser mayor a la longitud total de la diagonal de la huella ( $c > 2a$ ), donde  $a$  es la mitad de la diagonal de la huella por debajo de la cual se produce la grieta radial.

#### 4.6.7 Propiedades termomecánicas

Se llevaron a cabo ensayos de compresión a alta temperatura para inducir fluencia en barras mullitizadas de 3 mm de diámetro y, aproximadamente, 6 mm de altura, fabricadas por prensado utilizando una presión uniaxial de 28 MPa. Estos ensayos se realizaron en el equipo INSTROM 8562 provisto de un horno eléctrico con capacidad de calentamiento hasta ~1400 °C, mostrado en la Figura 4.2. La deformación de la muestra se midió a partir



del desplazamiento de la parte móvil (actuador o cabezal) de la máquina de ensayos. Dada la robustez del equipo, y debido a las propiedades físicas y químicas de las muestras antes determinadas, se consideró despreciable el cambio de las dimensiones que podrían ocurrir en el tren de carga. Se utilizó un porta muestras de mullita densa.



**Figura 4.2.** Equipo utilizado para evaluar el comportamiento mecánico a alta temperatura.

Con el fin establecer la temperatura máxima de trabajo del material mullitizado bajo carga compresiva, así como de determinar las temperaturas y cargas adecuadas para realizar los ensayos de fluencia bajo carga y temperatura constantes, que permitieran establecer la velocidad de deformación de la muestra bajo estas condiciones, primero se llevaron a cabo pruebas de fluencia a temperaturas constantes de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C y esfuerzo creciente, utilizando una velocidad de deformación de  $2 \times 10^{-4}$ /s, hasta obtener una deformación máxima del 3%, para lo cual se utilizaron dos muestras por cada temperatura.

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los ensayos a temperatura constante y esfuerzo creciente, se establecieron las temperaturas y esfuerzos adecuados para determinar la velocidad de deformación del material. Para esto, se realizaron ensayos de fluencia a temperaturas y esfuerzos constantes de 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C, así como, de 15 MPa y 30 MPa, respectivamente, manteniendo la temperatura y el esfuerzo por 7 horas. Se utilizó una muestra para cada ensayo.

#### 4.6.8 Evaluación del desempeño tribológico a diferentes temperaturas

Las pruebas tribológicas se llevaron a cabo mediante el método de desgaste por contacto deslizante, utilizando muestras mullitizadas de 23 mm de diámetro y 6 mm de altura. Los ensayos se realizaron mediante el método de esfera-disco. Inicialmente, se ejecutó la prueba en la muestra fabricada a partir del catalizador FCC gastado  $M_1$ , empleando como contra-cuerpo una esfera de circonia, una de alúmina y una de nitruro de silicio. El contra-cuerpo fue desplazado a 0,1 m/s sobre la superficie de la muestra recorriendo una distancia de 628 metros y aplicando una carga de 2,5 N y 5 N. Las pruebas se realizaron a 25 °C, 500 °C, 750 °C y 1000 °C, con el fin de evaluar tanto el efecto de la temperatura y la carga, así como del contra-cuerpo en el comportamiento tribológico de la muestra.

Con el fin de determinar si los resultados obtenidos en la muestra mullitizada a partir del catalizador FCC gastado  $M_1$  son similares a los de la muestra elaborada a partir del residuo  $M_2$  con un tamaño de partícula mayor y por ende mayor porosidad, se realizaron ensayos tribológicos a las mismas condiciones, pero utilizando solamente la esfera de circonia y aplicando una carga de 2,5 N.

La morfología de la huella de desgaste producida sobre todas las muestras ensayadas fue analizada utilizando un microscopio estereográfico marca AmScope y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 LV. El volumen de material desgastado durante la prueba fue determinado mediante perfilometría de contacto utilizando un equipo Taylor Hobson Sutronic S125, para lo cual se realizaron 10 mediciones sobre cada huella.

#### 4.7 Elaboración de recubrimientos a partir de la muestra $M_2$

Con el fin de evaluar la posibilidad de utilizar los residuos de catalizador FCC gastado, como material de partida en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, la muestra del residuo  $M_2$  se mezcló con polvos comerciales de  $Al_2O_3-\alpha$  Oerlikon-Metco 105 SFP<sup>TM</sup>, en iguales proporciones en peso. Posteriormente, la mezcla se trató térmicamente hasta 1500 °C durante dos horas en un proceso de síntesis en estado sólido modificado respecto al descrito previamente para la mullitización, debido a la adición de  $Al_2O_3-\alpha$ . El material mullitizado fue molido en seco en un equipo centrífugo Retsch S1000<sup>TM</sup> empleando bolas de circonia de 26 mm y, luego, fue tamizado a la fracción  $-53 \mu m + 38 \mu m$ . El material obtenido fue depositado mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre un ladrillo refractario silico-aluminoso

ERECOS™ AQ-M45, que contiene 52% en peso de SiO<sub>2</sub> y 43% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, una porosidad aparente entre 12% y 16%, y su resistencia térmica corresponde al cono pirométrico equivalente (CPE) # 34 (1763 °C) [140].

La composición química, las fases cristalinas y la distribución de tamaño de partícula de los polvos Oerlikon-Metco 105 SFP™ se determinó mediante fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva, así como por difracción de rayos X y difracción láser, respectivamente. Se utilizaron los equipos y condiciones de ensayo descritos previamente para estas técnicas de caracterización.

El recubrimiento se depositó sobre las paredes de un orificio de 2,5 cm de diámetro y una profundidad de 2,5 cm, el cual fue realizado previamente en un ladrillo refractario de referencia ERECOS AQ-M45™. Para elaborar el recubrimiento se empleó una cámara provista de una antorcha de combustión Eutectic® TeroDyn 2000 modificada. Para producir la llama se utilizó una mezcla de 78 y 22 l/min de oxígeno y acetileno a presiones de 0,34 y 0,08 MPa, respectivamente. El polvo del recubrimiento se inyectó en la llama con un flujo de 12 g/min usando 17 l/min de nitrógeno como gas portador a una presión de 0,27 MPa. Durante el proceso, el sustrato refractario se ubicó 8 cm por delante de la antorcha. Posteriormente, la llama calentó el ladrillo pasando la antorcha sobre el sustrato 7 veces y entonces, los polvos fueron alimentados durante 9 pases. La velocidad lineal de la antorcha durante todos estos pases fue de 0,72 cm/s. Las condiciones de elaboración de los recubrimientos se establecieron con base en estudios previos realizados por el Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR de la Universidad de Antioquia, Colombia. La microestructura del recubrimiento fue analizada a partir de su sección transversal utilizando un microscopio estereográfico marca AmScope y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 LV. Para esto la muestra fue atacada con HF al 10% en volumen por 90 segundos.

Los ladrillos, recubiertos y no recubiertos, se evaluaron utilizando el método de prueba de álcalis llenando los agujeros perforados con 8 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y sellándolos con una cubierta del mismo tipo de refractario. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 950 °C, manteniéndolas a esta temperatura durante 5 horas y, luego, enfriándolas dentro del horno. La velocidad de calentamiento fue de 220 °C/h. Después de finalizado el ensayo, los ladrillos, con y sin recubrimiento, fueron cortados por su sección transversal empleando una cortadora provista de un disco diamantado, y el área

químicamente afectada se midió mediante análisis de imagen utilizando el software Image J.

Es importante destacar en esta última parte de la metodología experimental, el impacto sobre los diferentes objetivos de la tesis doctoral:

Los ensayos descritos en los numerales 4.1, 4.2 y 4.3 tienen como propósito aportar la información suficiente para cumplir el siguiente objetivo específico: Establecer las condiciones a las cuales deben ser procesados los residuos industriales, de tal forma que sean aptos para ser utilizados como parte de la materia prima en la elaboración de refractarios en volumen, que podría ser utilizado como material que constituye la matriz, así como en forma de recubrimientos. Además, podría ser empleado en la elaboración hormigones refractarios.

Así mismo, los ensayos descritos en los numerales 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 tienen como propósito aportar la información suficiente para cumplir el siguiente objetivo específico: Determinar la relación existente entre las características físico-químicas de los residuos industriales, las condiciones de procesamiento para la elaboración de los refractarios y las características físicas y el comportamiento térmico, mecánico y tribológico de los materiales elaborados.

Por su parte, los ensayos descritos en el numeral 4.6.7 tienen la función de aportar la información suficiente para cumplir el siguiente objetivo específico: Estudiar el comportamiento térmico de los refractarios cuando son expuestos a temperatura superior a 1000 °C.

Finalmente, el ensayo descrito en el numeral 4.6.8 tienen el objetivo de suministrar la información suficiente para cumplir el siguientes objetivo específico: Evaluar en condiciones de alta temperatura (1000 °C) el comportamiento mecánico y tribológico de los refractarios obtenidos.

Todo lo anterior, así como lo descrito en el numeral 4.7 tiene como finalidad contribuir al alcance del objetivo general.

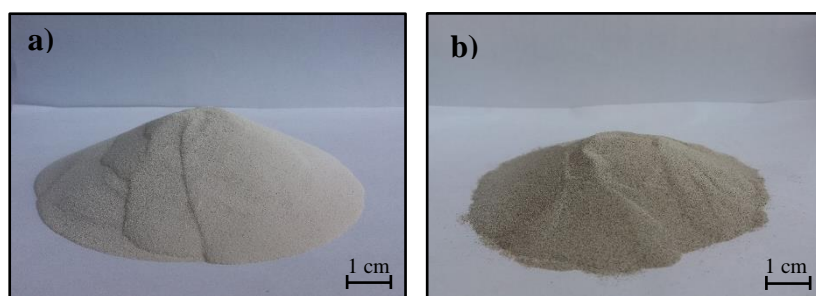
## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en la caracterización y el procesamiento de las muestras  $M_1$  y  $M_2$  de los catalizadores gastados de FCC, así como en la síntesis en estado sólido de mullita realizada con dichos residuos y en la caracterización termomecánica y tribológica del material sintetizado.

### 5.1 Caracterización de los catalizadores FCC gastados

#### 5.1.1 Caracterización física

El análisis de las características físicas de los catalizadores gastados indicó que la muestra  $M_1$  es de un color ligeramente más claro que la  $M_2$ , cuyas coordenadas CIE  $L^*a^*b^*$  son  $L^*=60,79$ ;  $a^*=0,98$ ;  $b^*=4,59$  y  $L^*=61,51$ ;  $a^*=0,09$  y  $b^*=1,92$ , respectivamente, ver Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Aspecto físico de los residuos. (a)  $M_1$ . (b)  $M_2$ .

El cambio en las coordenadas de color CIE  $L^*a^*b^*$  entre las dos muestras puede estar asociado a la diferencia en la composición química de los catalizadores y a los contaminantes presentes en ellas.

Por su parte, el tamizado realizado indicó que el tamaño de partícula de ambas muestras es inferior a la abertura de la malla ASTM N° 100 (150  $\mu\text{m}$ ), y que casi el 30% en peso de las partículas de la muestra  $M_1$  pasan por la malla N° 270 (53  $\mu\text{m}$ ), mientras que la cantidad de la muestra  $M_2$  que pasa por esta malla es de aproximadamente el 12% en peso, ver Tabla 5.1.

Adicionalmente, los resultados del análisis granulométrico realizado mediante difracción láser indicaron que el tamaño de las partículas de la muestra  $M_1$  varía entre

$d_{10} = 41,97 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 130,19 \mu\text{m}$ , el cual es ligeramente inferior al del espécimen  $M_2$ , cuyo  $d_{10} = 55,44 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 139,41 \mu\text{m}$ , ver Tabla 5.2.

**Tabla 5.1.** Resultado del tamizado realizado a los residuos  $M_1$  y  $M_2$ .

Malla N°	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	% en peso pasante acumulado	
		Muestra	
		$M_1$	$M_2$
100	150	100	100
140	106	82,8	86,2
200	75	49,9	34,3
270	53	29,5	11,6
-270	0	0	0

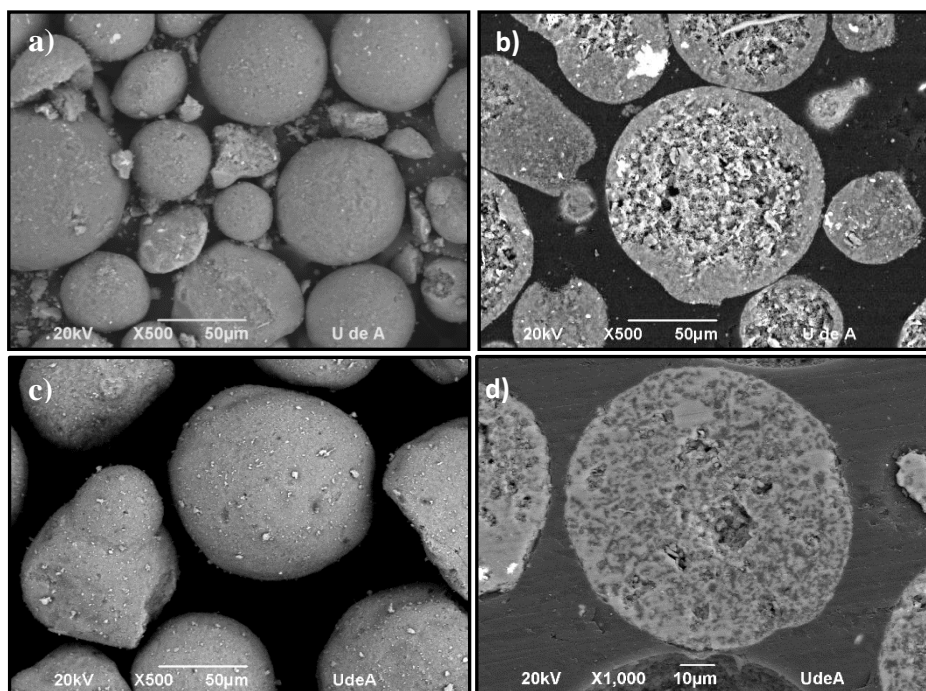
**Tabla 5.2.** Resultados de la distribución de tamaño de partícula de los residuos  $M_1$  y  $M_2$  determinada mediante difracción láser.

Residuo	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )		
	$d_{90}$	$d_{50}$	$d_{10}$
$M_1$	130,19	74,45	41,97
$M_2$	139,41	88,35	55,44

De acuerdo con los resultados obtenidos, mediante tamizado y difracción láser, anteriormente mencionados, el tamaño de partícula tanto de los polvos de la muestra  $M_1$  como de  $M_2$  se encuentran en el rango de tamaño de los polvos de la fracción fina y/o ultrafina ( $<1\text{mm}$ ) comúnmente empleados en la fabricación de refractarios moldeables y ladrillos. No se encontraron polvos con un tamaño perteneciente a la fracción media o gruesa ( $>1\text{mm}$ ) [141].

En lo que respecta al análisis de la morfología y de la estructura interna de las partículas, los resultados indicaron que las dos muestras presentan una forma esférica con un interior poroso, lo cual es característico de los catalizadores de craqueo catalítico de fluidos (FCC) utilizados en la industria de refinación del petróleo, ver Figura 5.2.

Finalmente, los resultados de la medida realizada mediante picnometría de gas (Helio), indicaron que la densidad de las muestras  $M_1$  y  $M_2$  es igual a  $2,24 \text{ g/cm}^3$  y  $2,74 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente.



**Figura 5.2.** Morfología de las partículas que constituyen las muestras  $M_1$  y  $M_2$ . (a) Superficie de  $M_1$ . (b) Sección transversal de  $M_1$ . (c) Superficie de  $M_2$ . (d) Sección transversal de  $M_2$ .

### 5.1.2 Análisis químico

Los resultados del análisis de composición química realizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX), complementado con el método de oxidación por combustión indican que las dos muestras están constituidas en su mayoría por alúmina y sílice. El contenido de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  para  $M_1$  es de 46,86 % y 43,81 % en peso, respectivamente, mientras que, la muestra  $M_2$  está constituida por 34,64 % en peso de  $Al_2O_3$  y 46,53 % en peso de  $SiO_2$ , ver Tabla 5.3. Por su parte, la cantidad de carbón contenido en  $M_1$  y  $M_2$  es de  $0,280 \pm 0,002\%$  y  $0,570 \pm 0,002\%$  en peso, respectivamente.

De acuerdo con lo anterior, es posible indicar que el contenido de alúmina de la muestra  $M_1$  es mayor que el que contienen algunos minerales de caolín, así como las arcillas “low duty”, “medium duty” y “high duty”, e incluso que la arcilla “Super duty”, comúnmente empleadas para la fabricación de refractarios silicoaluminosos [73,81,141]. Por su parte, el contenido de alúmina de la muestra  $M_2$  sólo es mayor que el de las arcilla “low duty” y “medium duty” [73].

Así mismo, el análisis de FRX mostró que tanto la muestra  $M_1$  como la  $M_2$  en su composición química contienen óxido de lantano, siendo mayor la cantidad de  $La_2O_3$  en

la primera de ellas, 6,62 % y 1,74 % en peso, respectivamente. Además, en la muestra M<sub>2</sub> se halló una cantidad significativa de SO<sub>3</sub>, 11,80 % en peso, mientras que en M<sub>1</sub> el contenido de SO<sub>3</sub> fue de tan solo 0,31% en peso. El SO<sub>3</sub> es una impureza que se deposita en el catalizador como consecuencia de las características propias del proceso de refinación del petróleo.

Adicionalmente, en M<sub>1</sub> se encontró: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO en cantidades inferiores al 0,7 % en peso, mientras que en la muestra M<sub>2</sub> se halló TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en un porcentaje en peso igual a 0,24 %, 0,90 % y 1,62 %, respectivamente, además de CaO y NiO en un porcentaje en peso igual al 0,6 %, cada uno de estos óxidos.

**Tabla 5.3.** Composición química de los residuos M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>.

Óxido	Residuo	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
	% en peso	% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,86	34,64
SiO <sub>2</sub>	43,81	46,53
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,62	1,74
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	1,62
Na <sub>2</sub> O	0,37	----
SO <sub>3</sub>	0,31	11,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	----
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,90
CaO	0,13	0,60
NiO	----	0,60
C	0,28	0,57
Otros	0	0,76

Luego de obtener la composición química de los polvos, se calculó la relación molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> de la muestra M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>, encontrando que esta es igual a 0,63 y 0,46, respectivamente. Estos resultados sugieren que la síntesis de mullita se podría llevar a cabo más fácilmente en M<sub>1</sub> que en M<sub>2</sub>, al contener esta una mayor proporción de alúmina disponible para reaccionar con la sílice presente en la muestra. Cabe resaltar que la mullita se produce cuando estas fracciones molares alcanzan valores de 2 y 1,5 para la mullita rica en alúmina y la rica en sílice, respectivamente [52,53]. El contenido de Na<sub>2</sub>O y CaO en las muestras no es lo suficientemente alto como para poner en riesgo el desempeño a alta temperatura de los materiales fabricados a partir de los residuos analizados.



B. Amrane et al [142], han elaborado ladrillos refractarios silicoaluminosos utilizando como materia prima una mezcla de caolín y halloysita, en los cuales el contenido de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  es superior 0,5% en peso. La resistencia a la compresión a 900 °C de los ladrillos fabricados, alcanzaron valores de hasta ~ 100 MPa, con una deformación de tan solo el 2%. Por su parte, estudios realizados por otros autores han indicado que el contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en cantidades molares entre 5 y 10% favorece la formación de mullita en materiales silicoaluminosos a través de la formación de fase vítrea, sin embargo, el contenido de este óxido en las muestras de los catalizadores FCC gastados que fueron estudiados es muy inferior al sugerido en dichos estudios [143–145]. Además, el contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (mayor en  $M_1$  que en  $M_2$ ), podría favorecer la formación de fases amorfas durante la mullitización, disminuyendo la temperatura y el tiempo requerido para la formación de la mullita, así como la densificación tanto de esta fase, como de los materiales que la contienen según lo reportado por otros autores [146,147]. No obstante, es importante tener presente que la presencia de fases amorfas en los materiales mullíticos podría reducir su desempeño mecánico a alta temperatura.

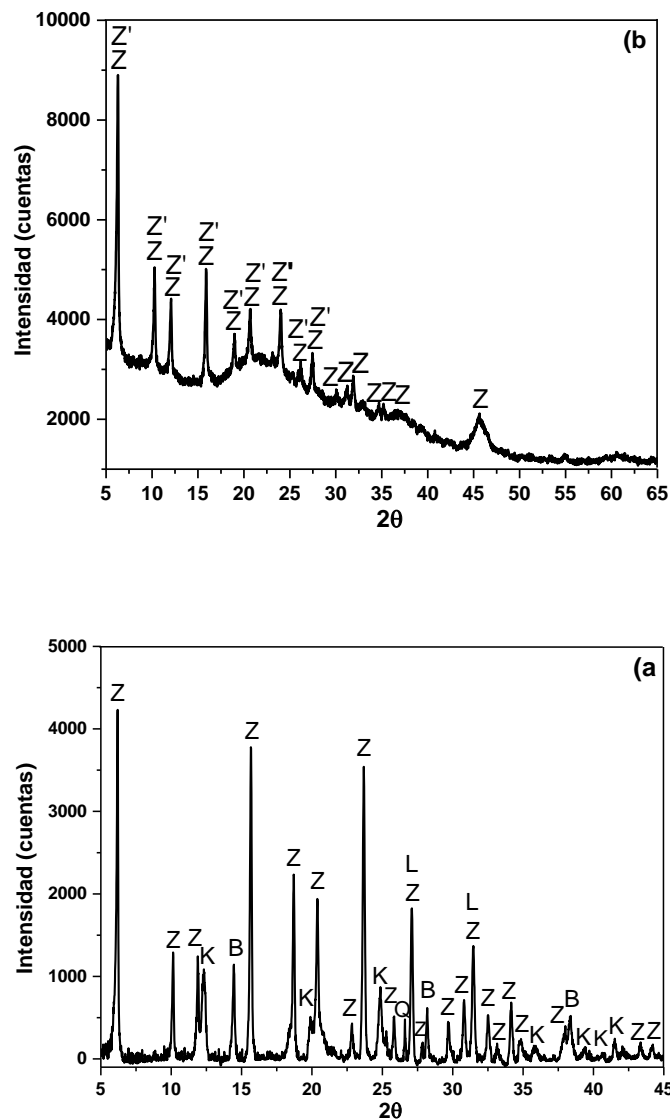
Teniendo en cuenta lo anterior, las condiciones a las cuales se realizó la síntesis en estado sólido de mullita a partir de los residuos de catalizadores FCC gastados, se establecieron empleando la muestra  $M_1$  y fueron verificadas con la muestra  $M_2$ .

### 5.1.3 Análisis de las fases cristalinas

Los resultados del análisis de difracción de rayos X indican que la muestra  $M_1$ , está constituida por zeolita-Y como la principal fase cristalina, además por boehmita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), acompañadas por pequeños picos de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Los picos de difracción más intensos de la zeolita-Y fueron encontrados a ~6°, 15° and 24°, y otros menos intensos a ~10°, 12°, 18°, 20°, 27° y 31°. Por su parte, el óxido de lantano mostró dos picos a ~27° y ~ 31°, ver Figura 5.3 a.

Por su parte, en la muestra  $M_2$ , la única fase cristalina identificada es la zeolita-Y, la cual también está presente en la muestra  $M_1$ . Sin embargo, fue evidente que la relación de intensidad de algunos de los picos de difracción disminuyó respecto a las del estándar ICDD # 00-043-0168, lo cual pudiese estar asociado con un cierto grado de amorfización que sufre la zeolita-Y como consecuencia de su deshidratación y/o desaluminización (pérdida de aluminio). Estos cambios se generan por las condiciones causada por las condiciones a la cuales fueron sometidos estos polvos durante el proceso de refinación

del petróleo. Por lo anterior, podría indicarse que la fase cristalina identificada corresponde a una zeolita-Y desaluminizada (denominada como z'), según la ficha COD 96-153-6106 [148,149]. Además, se evidenció una banda amplia ubicada en un ángulo  $2\theta$  comprendido entre  $17,5^\circ$  y  $27,5^\circ$ , aproximadamente, la cual puede ser debida a la presencia de carbón,  $\text{SO}_3$  y otros compuestos de baja cristalinidad. El óxido de lantano detectado en la muestra  $M_2$  no fue evidente en los resultados de la difracción de rayos X, quizás por la baja cantidad que se encuentra presente en este residuo, ver Figura 5.3 b.



Z = Zeolita-Y ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{4.5}\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), Z' = Zeolita-Y desaluminizada  $\text{Al}_{1.72}(\text{Al}_{0.48}\text{Si}_{9.84}\text{O}_{22.98})$ ,  
 K= Caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , B= Boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ , L= Óxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ),  
 Q = Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

**Figura 5.3.** Resultados del análisis de difracción de rayos X. (a) Muestra  $M_1$ .  
 (b) Muestra  $M_2$ .

## 5.2 Limpieza de los residuos

Dado que el residuo M<sub>2</sub> contiene una cantidad significativa de SO<sub>3</sub> y de carbón, 11,80 % y 0,57 % en peso, respectivamente, esta muestra fue sometida a diferentes tratamientos térmicos, los cuales fueron establecidos con base en el efecto que tiene tanto la temperatura como el tiempo en la eliminación de impurezas presentes en los catalizadores gastados provenientes de la industria del petróleo [13][43]. Esto con el fin de eliminar los contaminantes que podrían ser perjudiciales para la síntesis de la mullita. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Variación del contenido de SO<sub>3</sub> y de carbón presente en el residuo M<sub>2</sub> a causa de los tratamientos térmicos realizados.

Contaminante	Porcentaje en peso remanente				
	Sin tratamiento térmico	600 °C 3 horas	600 °C 6 horas	900 °C 3 horas	1200 °C 3 horas
SO <sub>3</sub>	11,80	7,60	7,21	0,3	0,0*
Carbón	0,57	0,0**	--	--	0,0

\*No fue detectado por el equipo cuya sensibilidad es de 10 ppm.

\*\* No fue detectado por el equipo cuya sensibilidad es de 0,01%.

En la tabla anterior se observa que luego de realizar el tratamiento térmico a 600 °C durante 3 horas todo el carbón fue eliminado, mientras que tan sólo el 36 % en peso de SO<sub>3</sub> fue eliminado de la muestra. Aumentando el tiempo del tratamiento térmico a 6 horas la cantidad de óxido de azufre extraído del material incrementó a tan sólo el 39 % en peso, aunque se aumentó al doble el tiempo de calentamiento. Por su parte, cuando la muestra M<sub>2</sub> fue calentada a 900 °C por 3 horas se removió el 97,5 % en peso de SO<sub>3</sub>, lo cual indica que tiene un mayor efecto el aumentar la temperatura que el tiempo del tratamiento térmico.

Aunque después de realizar el tratamiento a 900 °C durante 3 horas el contenido de SO<sub>3</sub> remanente en la muestra M<sub>2</sub> es de tan sólo 0,3 % en peso, se llevó a cabo un nuevo tratamiento térmico calentando la muestra a 1200 °C y manteniéndola a esta temperatura durante 3 horas, a través del cual se logró remover completamente el SO<sub>3</sub>.

Es importante resaltar que el SO<sub>3</sub> tiene efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud de los seres vivos, por lo que los hornos empleados para llevar a cabo el proceso de remoción de este contaminante deben ser provistos con filtros de desulfuración.

Así mismo, se evidenció un cambio en la coloración de la muestra después de ser tratada a 600 °C durante 3 horas, pasando de unas coordenadas CIE  $L^*=61,51$ ;  $a^*=0,09$ ;  $b^*=1,92$ , ver Figura 5.1 (b), a coordenadas  $L^*=69,20$ ;  $a^*=0,28$ ;  $b^*=5,01$ , antes y después del tratamiento térmico, ver Figura 5.4. Lo anterior indica que la diferencia en la coloración identificada entre la muestra  $M_1$  y la  $M_2$  puede estar influenciado por la cantidad de carbón presente en ellas.



**Figura 5.4.** Aspecto físico de la muestra  $M_2$  después del tratamiento térmico realizado a 600 °C por 3 horas.

### 5.3 Acondicionamiento del tamaño de partícula

Los resultados obtenidos del ensayo llevado a cabo con el fin de establecer el empaquetamiento de las partículas, mostraron que tanto los polvos de la muestra  $M_1$  como de la  $M_2$ , aunque tienen una morfología aproximadamente esférica, tienen un bajo factor de empaquetamiento. El factor de empaquetamiento fue similar para los dos polvos, debido a la estrecha distribución granulométrica y tamaño de partícula semejante, tal y como se mencionó anteriormente. El factor de empaquetamiento de las muestras  $M_1$  y  $M_2$  se presenta en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5.** Factor de empaquetamiento de los polvos de la muestra  $M_1$  y  $M_2$ .

<b>Muestra</b>	<b>Factor de empaquetamiento</b>
$M_1$	$0,445 \pm 0,015$
$M_2$	$0,415 \pm 0,003$

Debido al bajo factor de empaquetamiento de los polvos de partida, tanto de la muestra  $M_1$  como de la  $M_2$ , se llevaron a cabo procesos de molienda centrífuga bajo diferentes condiciones. Básicamente, esto se realizó con el objetivo de evaluar la posibilidad de obtener un tamaño de partícula lo suficientemente fino y con un índice de gradación alto

para favorecer el empaquetamiento y con ello, mayor superficie de contacto entre las partículas para favorecer la difusión durante la síntesis de mullita en estado sólido.

Los resultados de la molienda realizada a las muestras  $M_1$  y  $M_2$  indican que la reducción de tamaño alcanzada a los 20 minutos, aunque es importante, y logra un incremento significativo del índice de gradación, podría no ser suficiente para favorecer la síntesis en estado sólido de la mullita. Sin embargo, los resultados obtenidos al aumentar el tiempo de molienda a 1 hora indicaron que la reducción en el tamaño de partícula no es consecuente con el incremento en la duración del proceso de fractura, ver Tabla 5.6 y Tabla 5.7.

**Tabla 5.6.** Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda de la muestra  $M_1$  empleando el molino centrífugo.

Tiempo de molienda (minutos)	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )			Índice de gradación	Span
	$d_{90}$	$d_{50}$	$d_{10}$	$d_{90}/d_{10}$	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$
Material de partida	130,19	74,45	41,97	3,10	1,18
20	87,49	24,97	2,22	39,40	3,41
60	81,23	13,16	1,51	53,79	6,06

**Tabla 5.7.** Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda de la muestra  $M_2$  empleando el molino centrífugo.

Tiempo de molienda (minutos)	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )			Índice de gradación	Span
	$d_{90}$	$d_{50}$	$d_{10}$	$d_{90}/d_{10}$	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$
Material de partida	139,41	88,35	55,44	2,51	0,95
20	71,76	34,20	3,88	18,49	1,98
60	62,85	21,01	2,74	22,94	2,86

Dado el interés de obtener partículas lo más finas posibles, y con alto índice de gradación para favorecer la síntesis de mullita en estado sólido, la muestra  $M_1$ , nuevamente fue procesada en un molino de atrición durante diferentes tiempos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.8.

**Tabla 5.8.** Distribución de tamaño de partícula antes y después de la molienda por atrición de la muestra M<sub>1</sub>.

Tiempo de molienda (horas)	Tamaño de partícula (µm)			Índice de gradación	Span
	d <sub>90</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>10</sub>	d <sub>90</sub> /d <sub>10</sub>	(d <sub>90</sub> -d <sub>10</sub> )/d <sub>50</sub>
Material de partida	130,19	74,45	41,97	3,10	1,18
1	16,59	3,79	1,11	14,94	4,08
2	10,00	2,74	0,94	10,64	3,31
3	7,11	2,21	0,81	8,78	2,85
4	8,74	2,21	0,84	10,40	3,57

Los resultados obtenidos indican que el proceso realizado en el molino de atrición fue mucho más efectivo que el llevado a cabo en el molino centrífugo. Sin embargo, fue necesario tiempos de molienda de 2 y 3 horas para lograr reducir el d<sub>90</sub> hasta 10,00 y 7,11 µm, respectivamente. A tiempos de molienda mayores a 3 horas aparentemente se produce una aglomeración de los polvos que predomina sobre la fractura de las partículas.

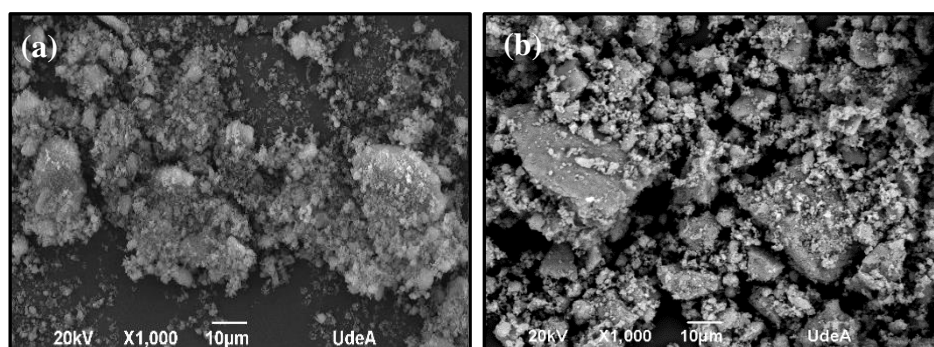
La muestra M<sub>1</sub> molida por atrición durante 3 horas, fue la que logró el tamaño de partícula más fino y, por lo tanto, podría presentar una mejor compactación. Con esto se espera mejorar la densificación durante la sinterización de las muestras prensadas, así como la síntesis de mullita.

Por su parte, el proceso de molienda de la muestra M<sub>2</sub> realizado en el molino centrífugo durante 20 minutos, favorecería una mayor compactación de las partículas en comparación con los polvos de partida y, además, reduciría el consumo de energía con respecto al proceso llevado a cabo por 60 minutos. Es importante resaltar que lo que se busca con la muestra de catalizador M<sub>2</sub> es verificar si los resultados de la síntesis de mullita obtenidos para la muestra M<sub>1</sub> son replicables en una muestra con condiciones menos favorables (menor relación molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y menor cantidad de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como mayor contenido de carbón y SO<sub>3</sub>, e incluso mayor tamaño de partícula).

Por tal razón, el polvo de la muestra M<sub>1</sub> molido por atrición durante tres horas fue el seleccionado para elaborar las probetas a las cuales se les evaluó sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente, así como su comportamiento en termofluencia y el desempeño tribológico a diferentes temperaturas. Mientras que, el polvo de la muestra M<sub>2</sub>, cuyo tamaño fue reducido en molino centrífugo durante 20 minutos, fue el elegido para fabricar probetas con menos grado de compactación, a las cuales se le evaluaron sus

propiedades mecánicas a temperatura ambiente y su desempeño tribológico a diferentes temperaturas.

Luego de la molienda, se realizó un análisis morfológico mediante MEB a los polvos obtenidos. Las imágenes presentadas en la Figura 5.5 a y b, indican que tanto las partículas de la muestra  $M_1$  como las de  $M_2$  dejaron de ser esféricas y adquirieron una morfología irregular durante la molienda, lo cual se debe a la fractura de los granos luego del proceso de molienda.



**Figura 5.5.** Morfología de las partículas después del proceso de molienda.  
(a) Muestra  $M_1$ . (b) Muestra  $M_2$ .

#### 5.4 Comportamiento térmico de los residuos

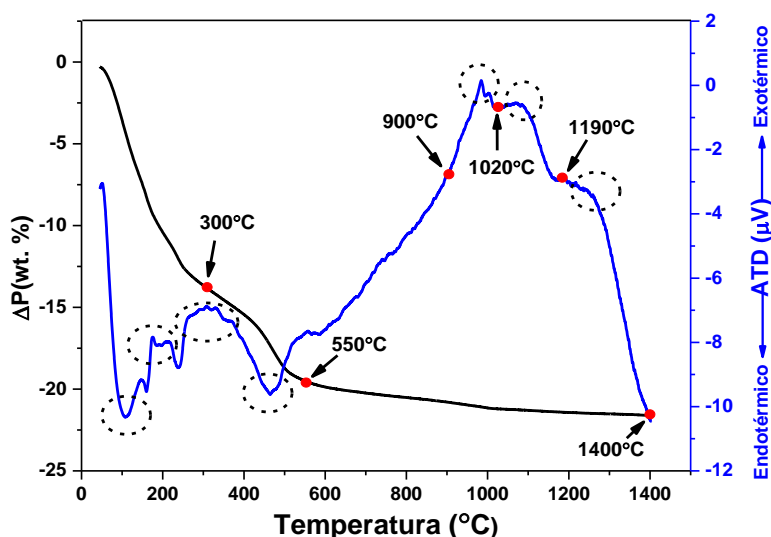
Como fue indicado previamente, el análisis del comportamiento térmico de los residuos de catalizador FCC se realizó a la muestra  $M_1$ , con el fin de identificar las transformaciones que ellos sufren durante el calentamiento y la temperatura a la cual debe ser realizada la síntesis de mullita en estado sólido. Los resultados obtenidos fueron aplicados a la muestra  $M_2$  con el fin de evaluar si a pesar del cambio en la composición química, la mayor cantidad de contaminantes y su tamaño de partícula mayor (con el que se produce un menor grado de empaquetamiento), se produce una mullita similar a la de la muestra  $M_1$ . Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico (TG) indican que la muestra  $M_1$  pierde en total ~22% en peso cuando es calentada desde temperatura ambiente hasta 1400 °C, lo cual se debe principalmente a su deshidratación y, en menor grado, a la eliminación del  $SO_3$  y carbón depositado sobre la misma, 0,31% y 0,28 % en peso respectivamente, de acuerdo con el análisis químico realizado, ver Figura 5.6. La primera pérdida de peso, corresponde a aproximadamente el 14 % y ocurre entre 50 y 300 °C

como consecuencia de la pérdida de agua de hidratación de la boehmita, caolinita y la zeolita presentes en la muestra. Esto se evidencia por el pico endotérmico identificado en la curva de análisis térmico diferencial (ATD) en este mismo intervalo de temperatura, el cual presenta un mínimo en  $\sim 100$  °C [150–153].

Este pico endotérmico no es simétrico debido a que la pérdida de agua que sufre la boehmita tienen lugar a dos temperaturas diferentes, a  $\sim 100$  °C y entre  $100 - 350$  °C como consecuencia de la pérdida de agua de absorción e interlaminar, respectivamente [152]. Además, en la curva correspondiente al ATD se encuentran dos picos exotérmicos a temperaturas entre  $160 - 240$  °C y  $260$  °C –  $380$  °C asociados a la desorción de coque “ligero” y coque “medio”, respectivamente [13,28].

Por su parte, en el rango de temperatura de  $300$  a  $550$  °C de la curva TG, se genera un segundo evento atribuido, principalmente a la deshidroxilación de la zeolita, la boehmita y la caolinita [149–153], además de la eliminación del  $\text{SO}_3$  presente en la muestra [28], lo cual causa una pérdida en peso de  $\sim 5,7$  %. Este evento está relacionado con el pico endotérmico identificado en la curva ATD y se solapa parcialmente con el pico exotérmico generado por la eliminación del coque “medio” antes mencionado [13,28].



**Figura 5.6.** Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra  $M_1$ .

Finalmente, en el intervalo de temperatura de  $550$  a  $1400$  °C tiene lugar una pequeña pérdida de peso de  $\sim 2,1$  %, que puede ser atribuida a la eliminación de hidroxilos y coque

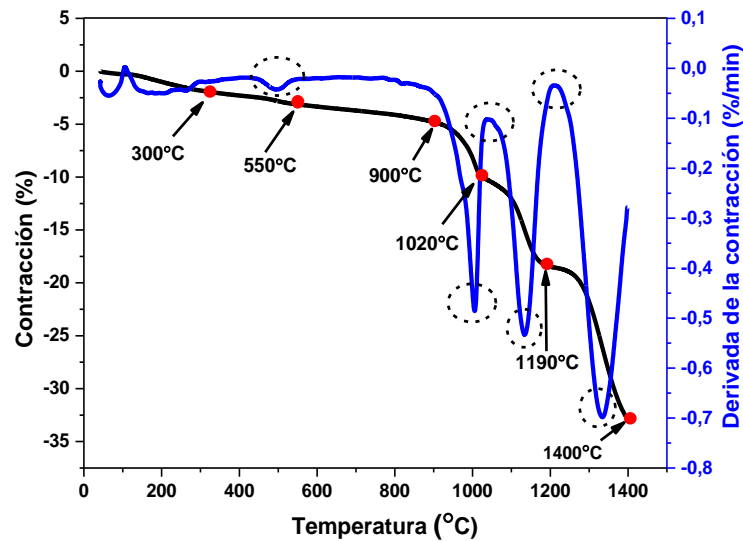


que aún se encontraban en la muestra [28,152]. Además, en este intervalo de temperatura, la curva ATD muestra un pico exotérmico entre 900 °C y 1020 °C, con un máximo en ~ 984 °C, que podría estar asociado a la amorfización de la muestra, así como dos picos exotérmicos situados entre los intervalos de temperatura de 1020 °C a 1190 °C y de 1190 °C a 1400 °C, asociados con la formación de mullita (primaria), y a un nuevo evento de formación de mullita (secundaria) y cristobalita, respectivamente [64,68,151].

Por otra parte, el análisis del porcentaje de contracción a través de la curva dilatométrica (DM) y de su derivada (DDM) en función de la temperatura permitió evidenciar 5 eventos que pueden ser asociados a procesos físicos o transformaciones cristalográficas que experimenta la muestra a medida que es calentada, ver Figura 5.7.

El primero de los eventos se presenta entre temperatura ambiente y 300 °C y se debe, principalmente, a la pérdida de agua de hidratación [64], y en menor grado a la eliminación del coque “ligero”, lo cual genera una contracción del 1,8 %. El segundo evento se presenta entre 300 °C y 550 °C y se debería principalmente a la deshidroxilación de la muestra, y en menor proporción a la eliminación del coque “medio” [13], lo cual genera una contracción del 1,3%. Además, en este rango de temperatura se genera un leve aumento en la velocidad de contracción como consecuencia de la combustión del coque presente en la muestra, y esto genera el pico evidenciado entre 450 y 500 °C en la curva DDM. Entre 550 °C y 900 °C la contracción es del 1,7 % y es causada por la eliminación de hidroxilos. El tercer evento que inicia a 900 °C indica el comienzo de la densificación de la muestra que transcurre hasta 1020 °C [60,64]. En este intervalo de temperatura, de 900 a 1020 °C, se genera una contracción del 5,1 %, que estaría asociada al colapso de la estructura (amorfización de la muestra). Además, es evidente que el porcentaje de contracción aumenta considerablemente, lo que está asociado con el pico identificado en la curva DDM en este mismo rango de temperatura. Entre 1020 y 1190 °C, se presenta el cuarto evento, que está asociado al inicio de la formación de mullita (mullita primaria) y cristobalita [60,64,151]. Luego, continúa la densificación lo cual causa una contracción de ~8,3 %. Este suceso está asociado con otro aumento abrupto en el porcentaje de contracción que tiene lugar de 1020 a 1190 °C, que sería causado por: 1) la formación de mullita, lo que a su vez se relaciona en la curva DDTA con el pico identificado con un máximo en ~1050 °C. 2) la densificación de la muestra asociada al pico con un mínimo en ~1130 °C en la curva DDTA.

Finalmente, el quinto evento se lleva a cabo entre 1190 y 1400 °C y está asociado a un nuevo suceso de formación de mullita (mullita secundaria) [151], lo cual se relacionaría en la curva DDTA al pico con un máximo en ~1200 °C, debido a la estabilización en el porcentaje de contracción. Además, continuó el proceso de densificación, generando otro incremento abrupto en el porcentaje de contracción, asociada al pico con un mínimo en aproximadamente 1335 °C de la curva DDTA.



**Figura 5.7.** Curva de sinterización dinámica de la muestra M<sub>1</sub>.

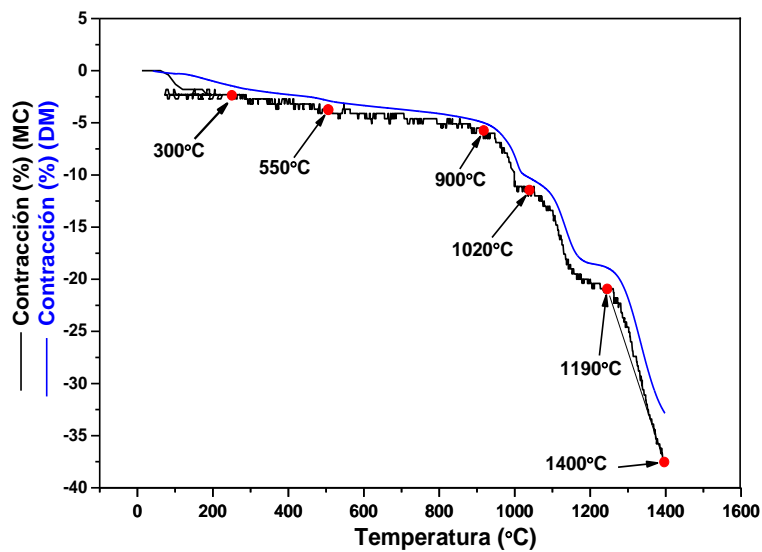
La contracción entre 1190 y 1400 °C fue de aproximadamente 14,5 %. Por su parte, la contracción total, es decir entre temperatura ambiente hasta 1400 °C, fue de ~ 32,6 % y no se observaron grietas en la probeta al finalizar el ensayo.

Por otra parte, la curva de contracción lineal, obtenida mediante microscopía de calefacción (MC), presenta un comportamiento similar al de la gráfica obtenida por dilatometría, tal y como se muestra en la Figura 5.8. Esto corrobora los eventos mencionados en el ensayo de DM descritos anteriormente.

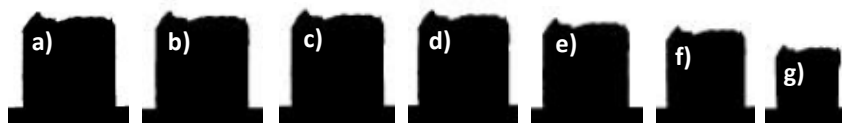
La pequeña diferencia en los porcentajes de contracción medidos a partir de los ensayos de microscopía de calefacción y dilatometría está asociada a la sensibilidad de cada uno de los métodos empleados para determinar las variaciones dimensionales de la muestra. En la primera metodología, la evaluación se realizó mediante la adquisición de imágenes,

mientras que en la dilatometría se determinan por el contacto directo de un vástago con la probeta, y se logran datos más precisos.

Por su parte, las imágenes obtenidas mediante MC que se muestran en la Figura 5.9, dan cuenta del inicio y de la finalización de cada uno de los eventos descritos en el ensayo de DM antes mencionados. Se observa que la muestra conserva su homogeneidad estructural a lo largo de todo el ensayo, desde temperatura ambiente hasta 1400 °C, no viéndose afectada su homogeneidad por los eventos que ocurren durante su calentamiento.



**Figura 5.8.** Curvas obtenidas mediante microscopía de calefacción (MC) y dilatometría (DM).



**Figura 5.9.** Imágenes obtenidas mediante microscopía de calefacción de la muestra M<sub>1</sub>. (a) Temperatura ambiente. (b) 300 °C. (c) 550 °C. (d) 900 °C. (e) 1020 °C. (f) 1190 °C. (g) 1400 °C.

Algunos de los cambios físicos, de entalpía y de masa anteriormente mencionados y que fueron identificados mediante los ensayos de DM, ATD y TG, respectivamente, están estrechamente relacionadas con las transformaciones cristalográficas que se llevan a cabo en la muestra M<sub>1</sub> debido a su calentamiento, tal y como se describe a continuación.

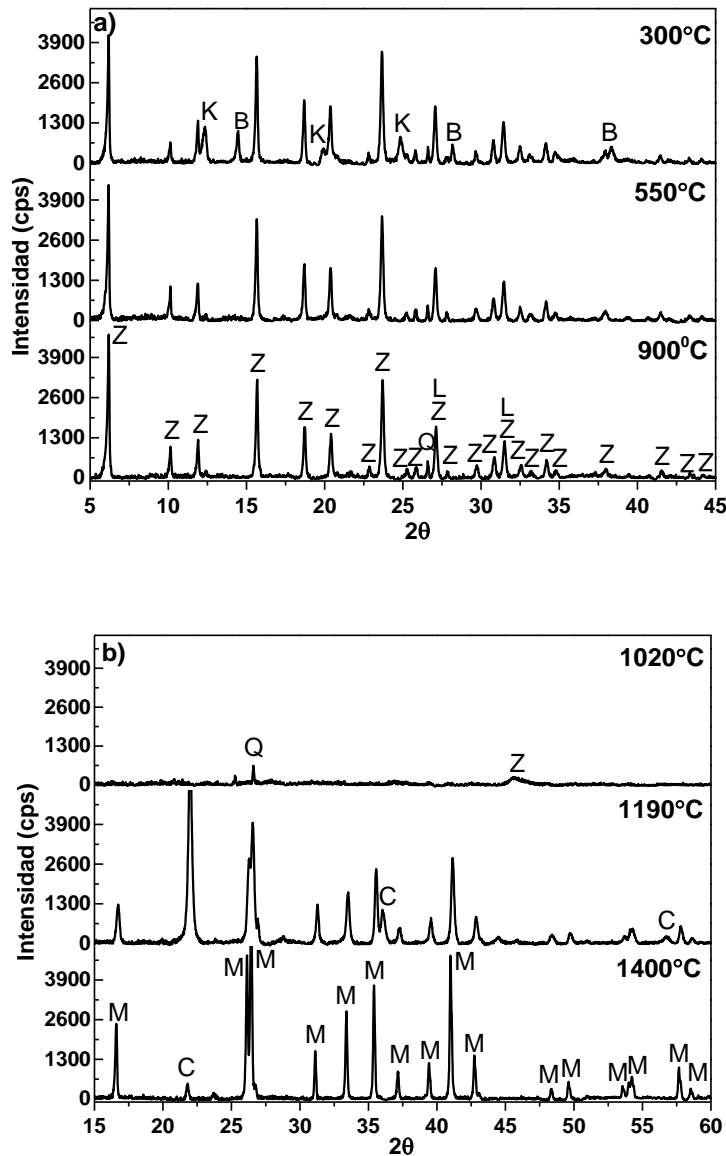
En la Figura 5.10 se muestran los cambios de fase a medida que la muestra es calentada hasta una temperatura determinada, sin tiempo de sostenimiento. En la Figura 5.10 a, se observan que los picos correspondientes a las fases cristalográficas: zeolita, caolinita, boehmita, óxido de lantano y sílice en forma de cuarzo, permanecen con una intensidad significativa hasta 300 °C. No obstante, los picos de la caolinita desaparecen a 550 °C como consecuencia de su transformación en metacaolinita [67,68,154]. La metacaolinita se caracteriza por presentar una estructura altamente distorsionada debido a la pérdida de grupos hidroxilos durante su formación desde la caolinita [68], por lo que no presenta picos de difracción. En lo que respecta a la boehmita, a 550 °C sólo fue observado un pico de baja intensidad, debido a la distorsión de su estructura causada por la deshidroxilación que sufre a esta temperatura [152,155]. Ya a 900 °C sólo se observan los picos correspondientes a las fases de la zeolita, el óxido de lantano y el cuarzo.

Por su parte, en el rango de temperatura de 900 a 1020 °C se produce el colapso de la estructura de la zeolita lo cual conduce a la amorfización de la muestra. En la literatura se ha reportado que la transformación que experimentan las zeolitas con el incremento de la temperatura, tiene lugar mediante tres etapas: en la primera de ellas, entre 400 °C y 450 °C, se produce la deshidratación de la zeolita, lo cual genera la distorsión de su estructura. No obstante, la estructura de la zeolita deshidrata es estable hasta 700 °C. En la segunda etapa, a temperaturas superiores a 700 °C, se lleva a cabo ya sea el colapso de la estructura, es decir, la amorfización de la muestra, o la formación de carnegieita, lo cual depende del tipo de estructura de la zeolita. En la última etapa, entre 800 °C y 900 °C, tanto la carnegieita como la fase amorfa se transforman en nefelina [149,156].

A 1020 °C se observa un pico poco esbelto y de baja intensidad que corresponde a la zeolita remanente, además de un pico de cuarzo. La sílice en forma de cuarzo aún permanece a esta temperatura ya que esta fase cristalina por lo general con el calentamiento se transforma en cristobalita a 1050 °C [157], incluso se ha encontrado a temperaturas de hasta 1350 °C [68][70]. Finalmente, entre 1190 y 1400 °C se observa cómo disminuyen la intensidad de los picos de la cristobalita, como consecuencia de su disolución en la fase vítrea, mientras que los picos de mullita se observan mejor definidos, debido al crecimiento y formación de nuevos granos, tal y como se ilustra en la Figura 5.10 b.

Adicionalmente, en los difractogramas que se muestran en la Figura 5.10, los picos correspondientes al óxido de lantano sólo fueron observados hasta 900 °C. A

temperaturas superiores no se observaron picos relacionados con el mismo. Lo anterior podría ser debido a que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  tiene una fuerte tendencia a formar una fase vítrea con la alúmina y la sílice [146,147,158,159].



Z= Zeolita Y ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{4.5}\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), K= caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , B= Boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ , L= Óxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), Q= Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), M=Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), C= Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ).

**Figura 5.10.** Resultados de los análisis de difracción de rayos X realizados a las muestras calentadas a diferentes temperaturas. a) 300-900 °C. b) 1020-1400 °C.

De acuerdo con los resultados de DRX, el óxido de lantano presente en la muestra  $\text{M}_1$  (cuya fase cristalina principal es la zeolita-Y), podría haberse incorporado en la fase vítrea

que se forma después de la amorfización del catalizador, promoviendo así la mullitización. Estudios previos realizados por otros investigadores han reportado el uso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  como agente dopante para promover la síntesis de mullita a partir de aluminosilicatos, debido a su fuerte tendencia a formar una fase vítrea con la alúmina y la sílice [158,160]. Además, algunos trabajos han mostrado la incorporación preferencial del óxido de lantano en la fase vítrea, ya que el ion  $\text{La}^{3+}$  difícilmente podría incorporarse en la estructura de la mullita, debido a que su radio catiónico es mayor en comparación con los iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  [146,147,160]. No obstante, lo anterior será corroborado con otros análisis, como el microestructural, para descartar la presencia de lantano no disuelto en la fase vítrea, que por la alta cristalinidad de la mullita y la cristobalita no haya sido detectado en el análisis de DRX.

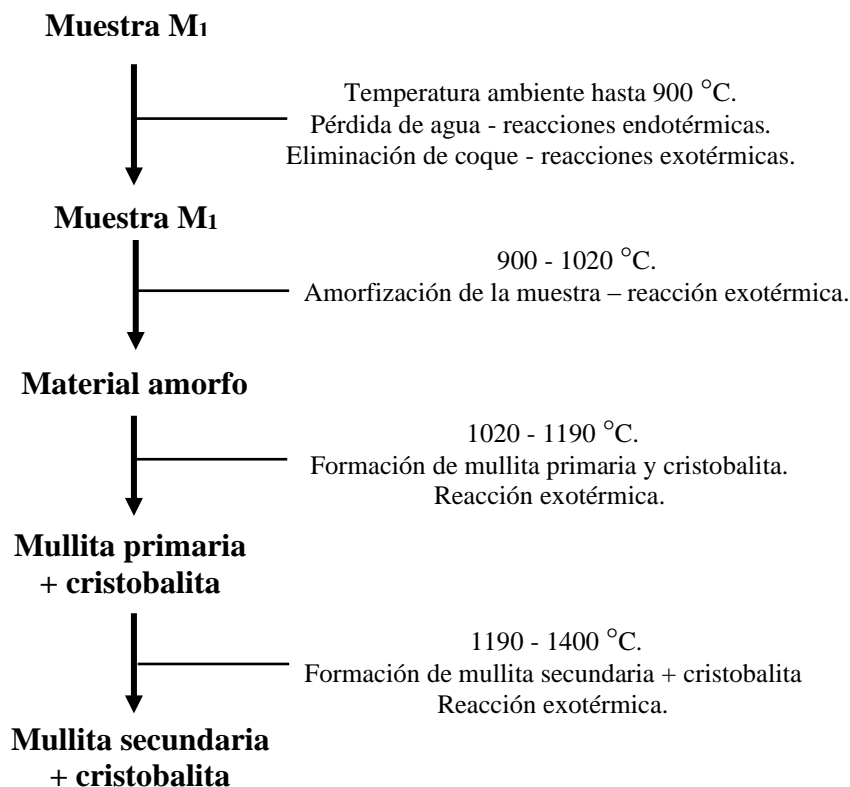
Así mismo, los resultados del análisis del comportamiento térmico (ATD-TG, DM y DRX) antes mencionados, permitieron establecer el mecanismo de transformación de la muestra  $M_1$  en mullita, el cual se puede resumir en 4 etapas:

La primera de ellas tiene lugar entre temperatura ambiente y  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se presenta la deshidroxilación de la muestra (deshidroxilación de la zeolita, la boehmita y la caolinita), lo cual genera dos reacciones endotérmicas debido a la pérdida de agua de hidratación y de composición. Además, la eliminación de coque “ligero” y coque “medio” lo que da lugar a dos reacciones exotérmicas. En la segunda etapa, que se presenta entre  $900$  y  $1020\text{ }^\circ\text{C}$ , se lleva a cabo la amorfización de la muestra, dando lugar a una reacción exotérmica. Por su parte, en la tercera etapa, la cual se lleva a cabo entre  $1020$  y  $1190\text{ }^\circ\text{C}$ , se produce la formación de mullita primaria y cristobalita. Finalmente, en la cuarta etapa, en el rango de  $1190$  a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , tiene lugar la formación de mullita secundaria y la disminución del contenido de cristobalita. Tanto en la tercera como en la cuarta etapa, como consecuencia de las fases cristalinas que se forman, tiene lugar una reacción exotérmica en cada una de ellas. En la Figura 5.11 se muestra un esquema del mecanismo de transformación de la muestra  $M_1$  en mullita.

Conocer el mecanismo de transformación de la muestra  $M_1$  en mullita es fundamental para establecer sus condiciones de mullitización, lo que a su vez, determina las características físicas (morfología y tamaño), y por lo tanto, las propiedades mecánicas de la mullita sintetizada.

Adicionalmente, debido a la importancia que tiene la variación de la viscosidad en el proceso de síntesis en estado sólido de mullita, se llevó a cabo el estudio del cambio de

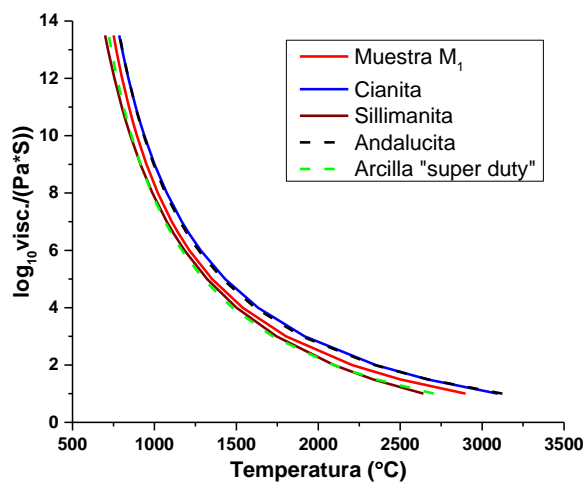
la viscosidad de la muestra  $M_1$  con el aumento de la temperatura mediante simulaciones realizadas con el software Glass Viscosity Calculation. Los resultados del cambio de la viscosidad con el incremento de la temperatura, tanto del material en estudio como de algunos de los precursores más empleados para sintetizar mullita y elaborar refractarios, son mostrados en la Figura 5.12. En dicha figura es evidente que tanto la muestra  $M_1$ , como la cianita, la sillimanita, la andalucita y la arcilla “super duty” presentan el mismo comportamiento: la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura, siendo incluso esta menor para la muestra  $M_1$  en comparación con la cianita y la andalucita. Esto beneficia la síntesis de mullita a partir de este material, como consecuencia de que una menor viscosidad permite una mayor movilidad de los iones  $Al^{3+}$  y  $Si^{4+}$ , y se favorece su difusión. Consecuentemente, se favorece la formación de mullita a partir de reacciones en estado sólido. Esto a su vez ayuda a reducir la temperatura de mullitización y aumenta la densificación de la mullita durante la sinterización.



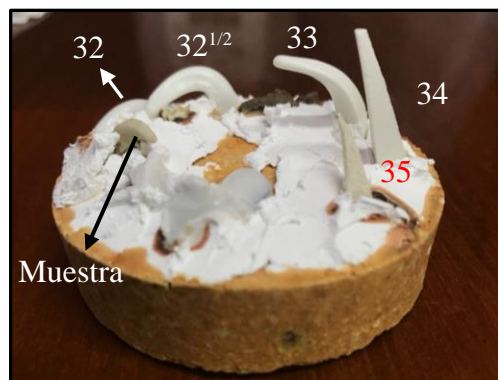
**Figura 5.11.** Esquema del proceso de transformación de la muestra  $M_1$  en mullita.

Así mismo, la disminución de la viscosidad no sólo desempeña un papel importante en la síntesis de mullita, si no que también determina cuál es la temperatura de ablandamiento

del material precursor y, por lo tanto, su refractariedad. Por tal razón, se realizó un ensayo de cono pirométrico equivalente (CPE) a la muestra  $M_1$ , en el cual se determinó que su temperatura de ablandamiento es  $1724\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondiente al CPE #  $32^{1/2}$ , ver Figura 5.13. Esto permitió establecer que la muestra  $M_1$  presenta una mayor refractariedad en comparación con las arcillas “low duty”, “médium duty” y “high duty”, además de otras arcillas y caolines empleadas para la síntesis de mullita y para la elaboración de refractarios [151,161]. Esto confirma los resultados de la simulación presentada anteriormente y se debe en gran parte a que en su composición química existe un mayor contenido de alúmina que en los materiales antes mencionados.



**Figura 5.12.** Variación de la viscosidad con el incremento de la temperatura, obtenida a partir de simulaciones realizadas con el Software Glass Viscosity Calculation.



**Figura 5.13.** Placas de cono pirométrico equivalente (CPE) después del ensayo.

Así mismo, la formación de mullita en la muestra  $M_1$ , que como se ha mencionado anteriormente tiene lugar entre  $1020$  y  $1190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a porta a su refractariedad.



## 5.5 Síntesis de mullita

Con base en los resultados obtenidos en el análisis del comportamiento térmico de la muestra  $M_1$ , en especial tomando en cuenta la evolución de las fases y su contracción, se establecieron los tratamientos térmicos de mullitización que consistieron en calentar el residuo hasta 1300 °C y 1400 °C, manteniendo esta temperatura por 1 y 3 horas.

El tratamiento térmico a 1300 °C fue establecido debido a que a esta temperatura ya ha tenido lugar la síntesis de mullita, tanto primaria como secundaria, y con el fin de analizar la posibilidad de obtener materiales completamente densos con la menor cantidad de fase de vítrea, y menor consumo de energía. Por su parte, la temperatura de 1400 °C se eligió ya que además de lo antes mencionado, a esta temperatura se alcanzan altos niveles de contracción y comienza a prevalecer principalmente la sinterización de la muestra. Por su parte, los tiempos de 1 y 3 horas, se seleccionaron con el fin de estudiar el efecto del tiempo en la síntesis de mullita y sinterización de las muestras.

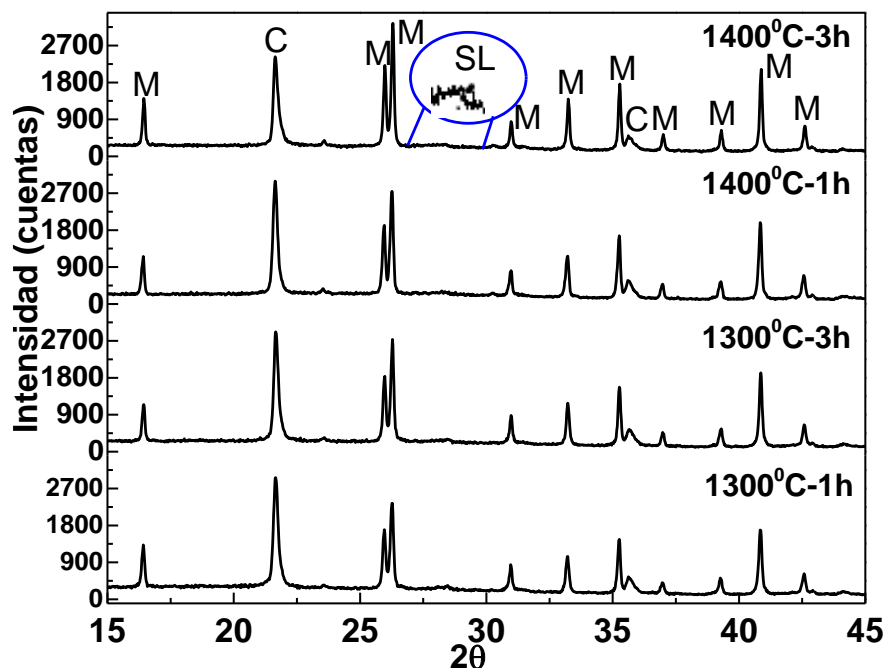
Los resultados del análisis de difracción de rayos X de los 4 materiales estudiados ( $M_1$  calentado a 1300 °C y 1400 °C durante 1 y 3 horas), se muestran la Figura 5.14, donde se aprecia que la mullita y la cristobalita son las únicas fases cristalinas presentes, observándose picos bien definidos de ambas fases. Así mismo, se observa una pequeña banda amorfa que podría corresponder a un silicato de lantano y no se encontraron picos cristalinos asociados al lantano.

En lo que concierne a las propiedades físicas de los materiales estudiados, estas se resumen en la Tabla 5.9. Se observa que el incremento de la temperatura o del tiempo de sinterización conduce a obtener valores de densidad más altos y porcentajes de porosidad más bajos, y por lo tanto, menor absorción de agua, teniendo el tiempo un efecto significativamente mayor en estas propiedades a 1300 °C que a 1400 °C. Los materiales tratados a 1400 °C presentan los valores de densidad más altos. Además, en el material tratado a esta temperatura por 3 horas no se logró detectar porosidad abierta.

Otros autores han reportado que con el aumento de la temperatura y del tiempo de sinterización, se produce el crecimiento de los granos de mullita junto con una disminución de la porosidad [162,163] y que en materiales que poseen una fase vítrea, el aumento de la temperatura también provoca una reducción en la porosidad [48].

Por su parte, el análisis microestructural de las muestras mullitizadas se llevó a cabo en aquellas tratadas térmicamente a 1300 °C por 3 horas, con el fin de analizar las

características de la mullita sintetizada cuando ya ha tenido lugar la formación de la fase vítrea a una menor temperatura y a 1400 °C durante 3 horas con el fin de estudiar las características de la mullita precipitada y/o formada desde la fase vítrea, así como del material con mayor densidad y sin porosidad abierta.



M=Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), C= Cristobalita( $\text{SiO}_2$ ), SL= Silicato de lantano ( $\text{La}_6(\text{Si}_4\text{O}_{13})(\text{SiO}_4)_2$ ).

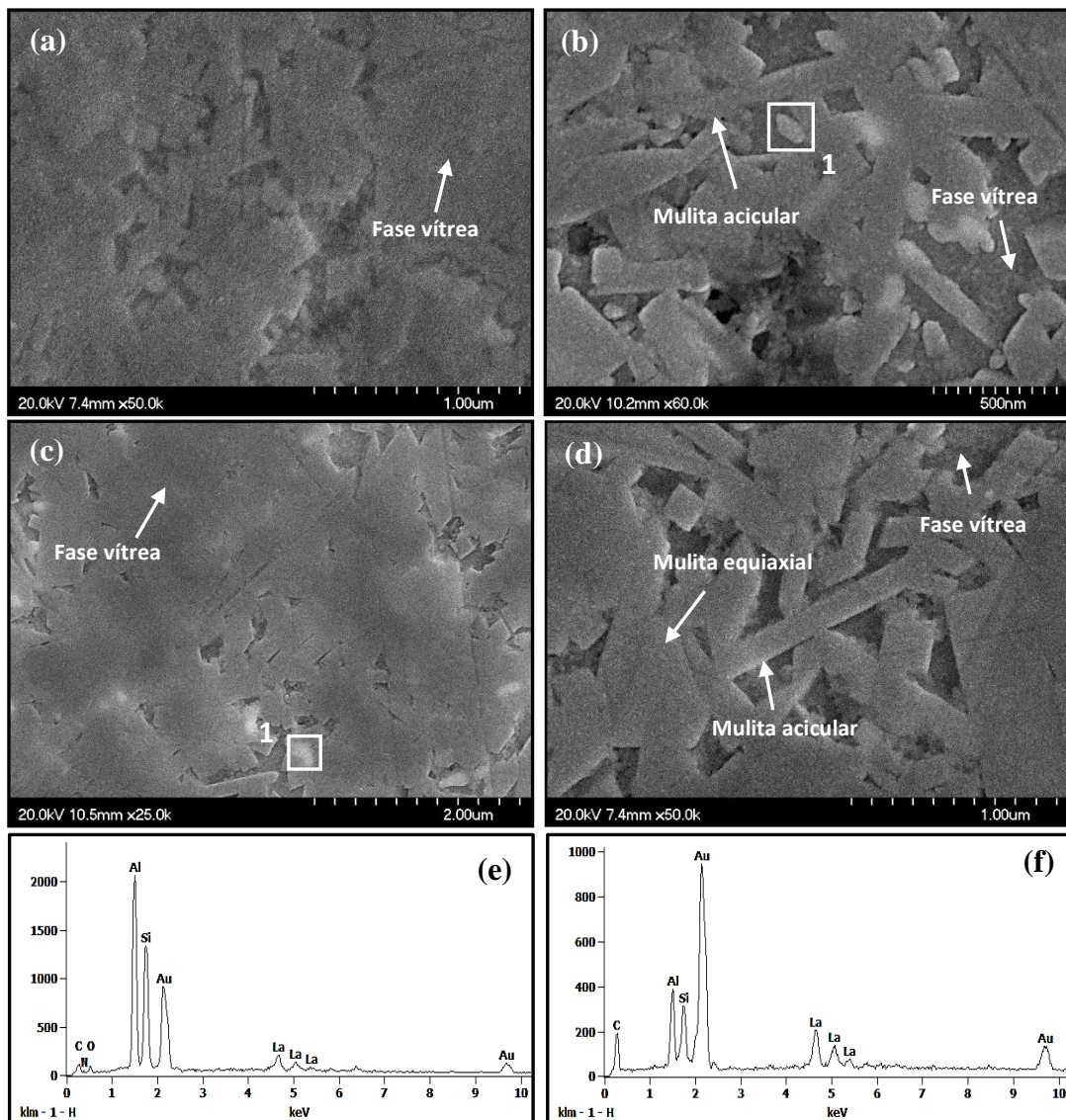
**Figura 5.14.** Resultados del análisis de difracción de rayos X de las muestras elaboradas a partir del residuo  $M_1$  y calentadas a 1300 y 1400 °C por 1 y 3 horas.

**Tabla 5.9.** Características físicas del material elaborado a partir de la muestra  $M_1$  según la norma ASTM C20 (2015), que fueron sometidas a los tratamientos de mullitización.

Muestra	Temperatura de sinterización (°C) y tiempo (horas)	Densidad en volumen ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Porosidad aparente (%)	Absorción de agua (%)
$M_1$	1300 °C - 1h	$2,49 \pm 0,02$	$12,4 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,3$
	1300 °C - 3h	$2,65 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,0$	$2,2 \pm 0,6$
	1400 °C - 1h	$2,83 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,2$
	1400 °C - 3h	$2,83 \pm 0,01$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$

Las características microestructurales de las muestras tratadas térmicamente, antes mencionadas, se muestran en la Figura 5.15. Las microestructuras promedio de las muestras mullitizadas a 1300 y 1400 °C por 3 horas, Figuras 5.15 a y c respectivamente, están constituidas por una matriz de mullita continua y densa en la que no fue posible diferenciar claramente los granos de mullita. En las Figuras 5.15 b y d, se observa de

forma más clara que ambas muestras presentan una microestructura fina, encontrándose áreas ricas en fase vítrea rodeadas por una matriz de mullita fina, en la cual se distinguen fácilmente granos alargados.



**Figura 5.15.** Imágenes MEB y EDS de las muestras sinterizadas y atacadas con HF.  
 (a) Microestructura promedio de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas.  
 (b) Detalle de la microestructura de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas.  
 (c) Microestructura promedio de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.  
 (d) Detalle de la microestructura de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.  
 (e) EDS realizado en el punto 1 de la muestra sinterizada a 1300 °C por tres horas.  
 (f) EDS realizado en el punto 1 de la muestra sinterizada a 1400 °C por tres horas.

Los límites de grano no fueron revelados en las matrices por el ataque químico. Además, se observa como los granos alargados de ambas matrices chocan entre sí en la fase vítrea remanente. En las áreas correspondientes a la fase vítrea se identificaron algunas pequeñas partículas de coloración clara, que de acuerdo con el análisis químico realizado

mediante EDS corresponden a silicatos de lantano, ver Figura 5.15 e y f, lo que indicaría que en caso de que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  sea un componente formador de vidrio, este no se habría disuelto en su totalidad en la fase vítrea. Además, fue evidente que tales partículas son más grandes y abundantes en el material tratado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , Figura 14 b, que en el tratado a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Adicionalmente, en la Figura 5.15 b se observa que la muestra mullitizada a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, está constituida principalmente por granos de mullita acicular, cuya relación de aspecto con el eje más largo es de hasta  $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ .

Por su parte, en aquella que fue tratada térmicamente a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, Figura 5.15 d, los granos de mullita equiaxial y acicular crecieron significativamente. Los granos de mullita acicular alcanzaron una alta relación de aspecto, con el eje más largo de hasta  $\sim 11,5\text{ }\mu\text{m}$ , lo que está asociado al crecimiento de la mullita primaria a partir de la fase amorfa, que a su vez es característico de la mullita rica en sílice ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [164,165].

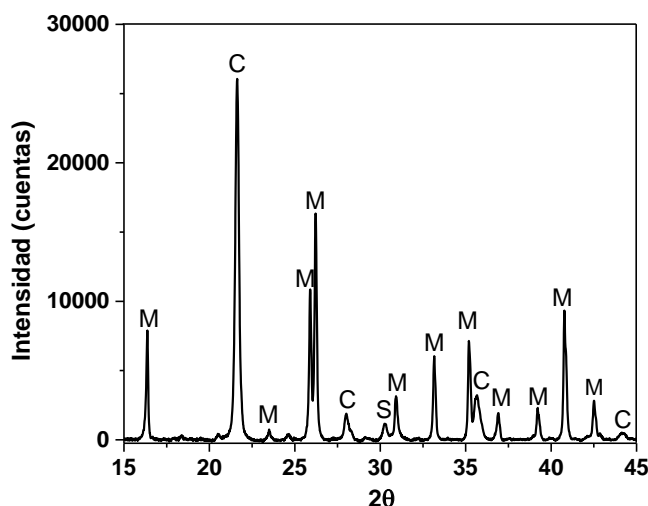
Dado que el tratamiento que se llevó a cabo a mayor temperatura y por más tiempo conduce a la formación de grandes granos de mullita acicular, y que además el material sinterizado presenta mayor densidad y, aparentemente, no posee porosidad abierta, el tratamiento realizado a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas fue elegido para sinterizar los materiales a partir de la muestra  $\text{M}_1$ . Posteriormente, las muestras con este tratamiento fueron evaluadas sus propiedades mecánicas, su desempeño tribológico y en condiciones de termo-fluencia.

Las condiciones de mullitización establecidas anteriormente para la muestra del residuo  $\text{M}_1$ , fueron verificadas con la muestra  $\text{M}_2$ , sin haber sido esta previamente sometida a los tratamientos de limpieza llevados a cabo con el fin de eliminar el azufre y el carbón presentes en el material. Posteriormente, al material sinterizado a partir de los polvos de  $\text{M}_2$  se le evaluó sus propiedades mecánicas y el desempeño tribológico.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X de la muestra  $\text{M}_2$ , se ilustran en la Figura 5.16. Se observa que la mullita y la cristobalita son las principales fases cristalinas presentes, además se aprecia un pequeño pico cristalino que corresponde a la sílice tetragonal (cristobalita baja). No se observaron picos cristalinos asociados al La o V.

La cuantificación de las fases cristalinas y amorfas presentes tanto en el material  $\text{M}_1$ , como en  $\text{M}_2$ , obtenidos mediante la sinterización llevada a cabo a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas,

fue realizada a través del método de Rietveld utilizando estándar interno de rutilo son mostrados en la Tabla 5.10. Los porcentajes de fase fueron obtenidos con un  $R_w$  (weighted R profile) de 4,5 y 5,2 para  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente, y un factor de ajuste (goodness of fit) de 1,9 para  $M_1$  y 2,6 para  $M_2$ , los cuales indican que dichos porcentajes pueden ser considerados confiables.



M=Mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), C= Cristobalita ( $SiO_2$ ) S= sílice tetragonal ( $SiO_2$ ).

**Figura 5.16.** Resultados del análisis de difracción de rayos X de la muestra sinterizada a 1400 °C por 3 horas a partir del residuo  $M_2$ .

**Tabla 5.10.** Cuantificación de las fases presentes de los materiales  $M_1$  y  $M_2$ .

Material	Porcentaje de fases (en peso)		
	Mullita	Cristobalita	Amorfa
$M_1$	64,9	14,3	20,9
$M_2$	66,1	25,2	8,7

La sílice tetragonal identificada mediante DRX en el material  $M_2$ , no pudo ser cuantificada mediante el método de Rietveld, pues cuando ésta fue incluida en el cálculo se presentó un menor grado de correspondencia entre el espectro de la muestra y los estándares utilizados, lo cual muy probablemente se debe a la baja cantidad de esta fase presente en dicho material.

En un trabajo realizado por otros autores, utilizaron una arcilla rica en caolinita, cuya cantidad de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  fue de 37,00 % y 45,90 % en peso respectivamente, para llevar a cabo la síntesis de mullita. Los resultados muestran que cuando la síntesis se realizó a 1400 °C durante diferentes tiempos (entre 0,5 y 10 horas), se obtuvieron cantidades de mullita que oscilan entre 64,4 y 68,2 % en peso, así como de cristobalita entre 8,9 % y

19,7 % en peso y cuarzo entre 3,5 % y 6,0 % en peso y fases amorfas entre 11,4 % y 16,9 % en peso [151]. Los resultados de este estudio están acorde con las fases y las cantidades presentes en los materiales elaborados a partir de los residuos de catalizador  $M_1$  y  $M_2$ , que fueron calentados a 1400 °C durante 3 horas.

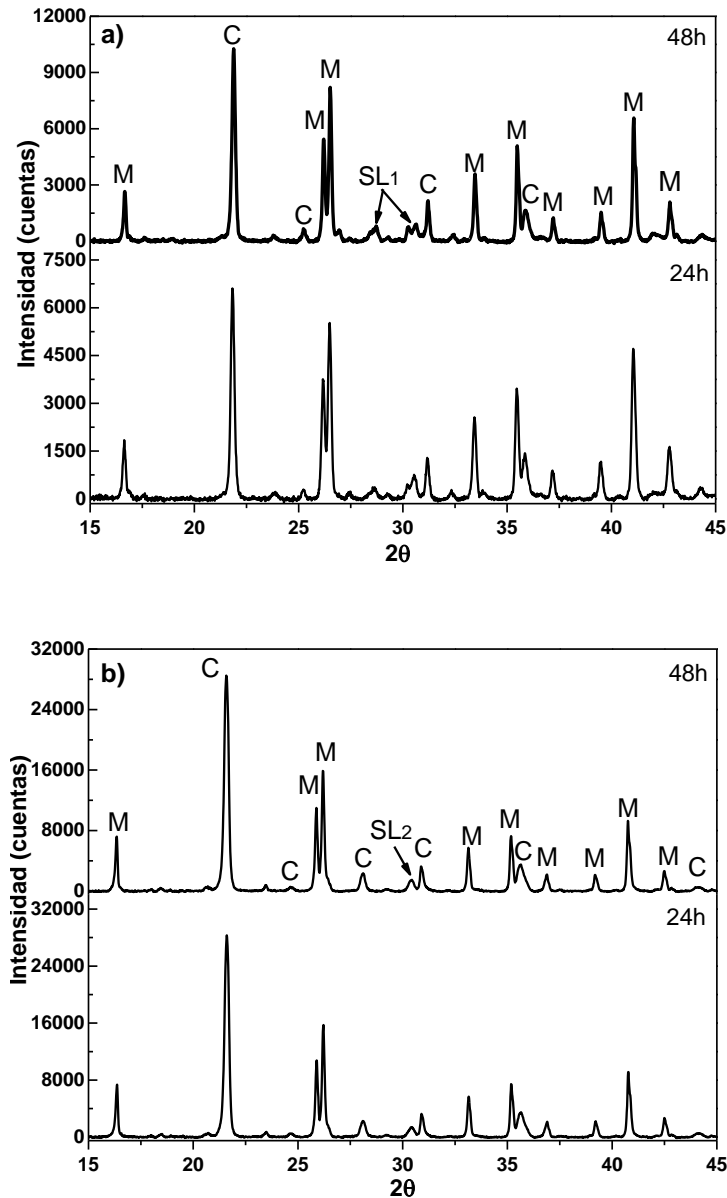
De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se pudo establecer que el proceso de mullitización establecido para la muestra  $M_1$  es reproducible para la muestra  $M_2$ , dado que el porcentaje de mullita entre ellas es similar y la principal diferencia entre las fases identificadas, radica en el mayor porcentaje de cristobalita en el material  $M_2$  y la mayor cantidad de fase amorfa en el  $M_1$ . La menor relación molar  $Al_2O_3/SiO_2$  en la muestra  $M_2$  (0,46), respecto a la de la muestra  $M_1$  (0,63) indica que en la muestra  $M_2$  existe una mayor cantidad de sílice disponible para formar la mullita, la cual requiere de una relación molar  $Al_2O_3/SiO_2$  de 1,5 y, por lo tanto, queda mayor cantidad de sílice residual (que no reacciona con la alúmina) en forma de cristobalita y de sílice tetragonal. Por su parte, la mayor cantidad de fase amorfa en el material  $M_1$  podría estar asociada al alto contenido óxido de lantano en la muestra de catalizador FCC gastado con la que fue fabricado.

Con el fin de corroborar si el óxido de lantano realmente se disuelve en la fase amorfa, se realizaron tratamientos térmicos tanto al material  $M_1$ , como al  $M_2$  (previamente sinterizados a 1400 °C por 3 horas), calentando las muestras a 1100 °C durante 24 y 48 horas y, posteriormente, se analizaron las fases que los constituyen. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.17 y en la Tabla 5.11. La temperatura del tratamiento térmico realizado, fue seleccionada teniendo en cuenta que las fases amorfas que acompañan la mullita sufren una cristalización a aproximadamente 980 °C como ha sido indicado por otros autores [112,166].

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.11 se pudo establecer que el calentamiento experimentado por los materiales  $M_1$  y  $M_2$  produce silicatos de lantano del tipo  $La_6(Si_4O_{13})(SiO_4)_2$  y  $La_{9,55}Si_6O_{26,24}$ , respectivamente. Esto parece indicar que el lantano se encontraba disuelto en la fase amorfa presente en estos materiales y que cristalizó en forma de silicato a la temperatura del tratamiento térmico.

Dado que la intensidad del pico principal del  $La_{9,55}Si_6O_{26,24}$  producido en la muestra  $M_2$  tratada a 24 y 48 horas permanece prácticamente invariable, se puede decir que a 24 horas de calentamiento ya se alcanza la cristalización casi total de la fase amorfa que contiene

este elemento, mientras que en la muestra  $M_1$  la intensidad del pico principal del  $\text{La}_6(\text{Si}_4\text{O}_{13})(\text{SiO}_4)_2$  aún continúa creciendo en la muestra tratada a 48 horas. Esto se debe a que la cantidad de  $\text{La}_2\text{O}_3$  presente en la muestra  $M_1$  es superior al de la muestra  $M_2$  y, por lo tanto, la cantidad de fase amorfa que contiene este elemento es superior en  $M_1$ , por lo que se requeriría de más tiempo de tratamiento térmico para su cristalización que para el caso de la síntesis con  $M_2$ .



M=Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), C= Cristobalita( $\text{SiO}_2$ ), SL<sub>1</sub> =  $\text{La}_6(\text{Si}_4\text{O}_{13})(\text{SiO}_4)_2$ , SL<sub>2</sub> =  $\text{La}_{9,55}\text{Si}_6\text{O}_{26,24}$ .

**Figura 5.17.** Resultado del análisis de difracción de rayos X de las muestras tratadas a 1100 °C para cristalización de la fase vítrea durante 24 horas y 48 horas.  
a) Material  $M_1$ . b) Material  $M_2$ .

Así mismo, se pudo establecer que la intensidad de los picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas presentes en el material M<sub>1</sub> es inferior a la de los picos del material M<sub>2</sub>, lo cual corrobora el menor grado de cristalinidad de la muestra M<sub>1</sub>, asociada a la mayor cantidad de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dicha muestra.

Dado que en el material M<sub>2</sub> la intensidad de los picos de difracción de la mullita y de la cristobalita, sin y con tratamiento térmico durante 24 y 48 horas, permanecen casi invariantes, se pudo establecer que en este material dichas fases no sufren transformaciones cristalinas apreciables, mientras que en el material M<sub>1</sub>, la intensidad de los picos de difracción crecen progresivamente con el tiempo de calentamiento, lo que indica que en este material la mullita y la cristobalita requieren de largos tiempos de exposición a 1100 °C para mejorar su cristalinidad, sin que a 48 horas se haya alcanzado la misma intensidad de los picos de difracción de la muestra M<sub>2</sub>, lo que da cuenta de su menor grado de cristalinidad.

**Tabla 5.11.** Resultados de los tratamientos de cristalización realizados a los materiales M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>.

Material	Tiempo (h)	Intensidad del pico principal (cuentas)		
		Mullita (2θ=26,4) <sup>1</sup>	Cristobalita (2θ=21,8) <sup>1</sup>	Silicato de lantano (20=28,6) <sup>1,2</sup> (20=30,4) <sup>1,3</sup>
M <sub>1</sub>	Inicial	2972	2139	0
	24	5420	6259	303 <sup>2</sup>
	48	8191	10268	683 <sup>2</sup>
M <sub>2</sub>	Inicial	16290	25833	0
	24	16549	25120	1305 <sup>3</sup>
	48	16780	24237	1338 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ángulo de difracción para ánodo de cobre.

<sup>2</sup> La<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>)(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>3</sup> La<sub>9,55</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,24</sub>.

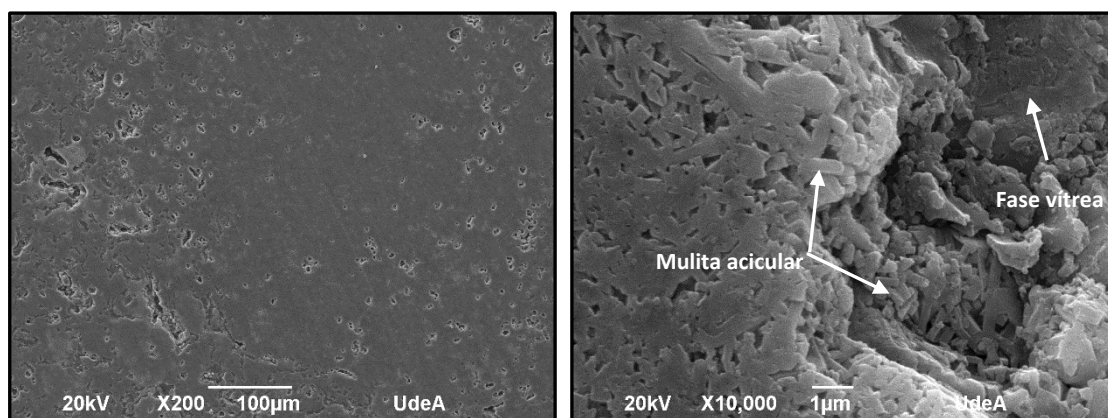
Lo anterior permitió establecer que el óxido de lantano dejó de ser detectado en los espectros de difracción de rayos X de las muestras calentadas a partir de 1020 °C cuando se produce su amorfización, porque el La pasa a formar parte de la red vítrea, aunque no se disuelve en su totalidad y, por lo tanto, algunas partículas que contienen este elemento pesado fueron identificadas en la microestructura de la muestra M<sub>1</sub> calentada a 1300 y



1400 °C durante 3 horas. De acuerdo con los resultados de DRX, en la muestra M<sub>1</sub>, calentada a estas temperaturas durante 1 y 3 horas, se encontró indicios de la formación de un silicato de lantano, cuya existencia fue confirmada a partir de los tratamientos de cristalización realizados al material M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> a 1100 °C durante 24 y 48 horas, corroborando que efectivamente se producen dos silicatos de lantano que dan cuenta de la disolución, al menos parcial, de este elemento en la fase amorfa y del largo tiempo que se requiere para la formación de estos cristales. Trabajos previos realizados por otros investigadores han mostrado que la formación de silicatos de lantano puede ocurrir en muestras calentadas a partir de 1150 °C durante 15 horas o más [159].

Como ha sido reportado previamente por otros autores, la disolución del óxido de lantano en la fase vítrea de zeolitas-Y favorece la síntesis de mullita [146,147], pero podría poner en riesgo el desempeño mecánico a alta temperatura de los materiales que lo contienen, por lo que más adelante se presentarán los resultados de la resistencia a la termofluencia del material sintetizado a partir del residuo M<sub>1</sub>, que es el de mayor contenido de óxido de lantano.

En la Figura 5.18 se presenta la microestructura del material tratado a 1400 °C durante 3 horas a partir de la muestra M<sub>2</sub>, en la cual son evidentes pequeños granos de mullita acicular distribuidos de forma aleatoria y rodeados por una gran cantidad de fase vítrea. No se aprecian partículas blancas que pudieran indicar la presencia de lantano, tal vez porque en esta muestra, la cantidad de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy baja y por lo tanto, se puede disolver completamente en la fase amorfa, a la temperatura y durante el tiempo en el cual fue procesada.



**Figura 5.18.** Microestructura de la muestra M<sub>2</sub> calentada a 1400 °C por 3 horas y atacada con HF.

De acuerdo con los resultados de DRX y MEB, tanto de la muestra M<sub>1</sub> como de M<sub>2</sub> antes mostrados, se pudo establecer que el tratamiento térmico de mullitización llevado a cabo a 1400 °C por 3 horas, permite la síntesis de mullita a partir de ambas muestras. Esto indica que los resultados obtenidos pueden ser aplicados a la mayoría de este tipo de residuos, es decir a los catalizadores FCC gastados que estén compuestos principalmente por alúmina y sílice, y que contengan o no en su composición química SO<sub>3</sub>, carbón, y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En lo que concierne a la determinación de las características físicas del material calentado a 1400 °C durante 3 horas a partir de la muestra M<sub>2</sub>, los resultados son mostrados en la Tabla 5.12. Es evidente que el material elaborado a partir de la muestra M<sub>2</sub> tiene una porosidad de ~28%, la cual es significativamente mayor que la del fabricado empleando los polvos de la muestra M<sub>1</sub>, el cual aparentemente no presenta porosidad abierta. Cabe recordar que aunque ambos materiales fueron prensados y sinterizados bajo las mismas condiciones, la distribución de tamaño de partícula lograda en el tipo de molienda utilizado para preparar cada uno de estos polvos fue diferente. En la molienda por atrición utilizada para la muestra M<sub>1</sub>, la distribución de tamaño fue d<sub>90</sub>= 7,11 y d<sub>10</sub>= 0,81 μm, mientras que en la molienda centrífuga utilizada para los polvos M<sub>2</sub>, la distribución de tamaño fue d<sub>90</sub>= 71,76 y d<sub>10</sub>= 3,88 μm, lo que conlleva a obtener un mayor espaciamiento entre partículas después del prensado de la muestra M<sub>2</sub>, y por lo tanto, mayor cantidad de poros en el material después del proceso de sinterización.

**Tabla 5.12.** Características físicas del material en estudio elaborado a partir de la muestra M<sub>2</sub> según la norma ASTM C20 (2015).

Muestra	Temperatura de sinterización (°C) y tiempo (horas)	Densidad en volumen (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad aparente (%)	Absorción de agua (%)
M <sub>2</sub>	1400 °C - 3h	2,01 ± 0,02	28,44 ± 0,93	14,13 ± 0,59

## 5.6 Propiedades mecánicas de las muestras mullitizadas

Los resultados de las propiedades mecánicas: microdureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura, de los materiales elaborados a partir de los polvos la muestra M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>, que fueron sometidos al tratamiento de mullitización a 1400 °C por 3 horas, se ilustran en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13.** Propiedades mecánicas de los materiales M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> mullitizados.

<b>Material</b>	<b>Microdureza Vickers [GPa]</b>	<b>Módulo de Young [GPa]</b>	<b>Tenacidad a la fractura [MPa.m<sup>1/2</sup>]</b>
M <sub>1</sub>	8,04 ± 0,11	99,89 ± 7,38	4,71 ± 0,81
M <sub>2</sub>	6,80 ± 0,13	36,72 ± 11,14	2,05 ± 0,33

Como se evidencia en la tabla anterior, la microdureza Vickers del material elaborado a partir de la muestra M<sub>1</sub> (8,04 ± 0,11 GPa), es superior a la del fabricado a partir de la muestra M<sub>2</sub> (6,80 ± 0,13 GPa), a pesar de tener un mayor contenido de fases amorfas, lo cual está asociado a su menor porosidad, como lo han indicado otros autores [53]. Es de recordar que como se indicó en la Tabla 5.9 y en la Tabla 5.12, la porosidad abierta es 0,0 ± 0,0 % y 28,44 ± 0,93 % respectivamente, lo cual fue atribuido a la distribución granulométrica del polvo utilizado para fabricar cada uno de estos materiales.

R. Garcia [64], sintetizó mullita a partir de mezclas de cianita y bauxita calentadas a 1500 °C durante una hora, obteniendo valores de dureza de ~10,89 y ~7,19 GPa, en muestras con una porosidad de 4,32 y 6,73%, respectivamente. Por su parte, Wenbin Wang et al [167], obtuvieron valores de dureza entre ~8 y ~9 GPa en muestras de mullita elaboradas a partir de tres composiciones diferentes de arena de desierto y alúmina comercial, donde su porcentaje en peso oscilaba de ~34% a ~41%, y entre ~52% hasta ~66%, respectivamente. Estas muestras fueron sinterizadas a 1550 °C por 8 horas. Mientras que, cuando las mismas mezclas mencionadas anteriormente fueron tratadas térmicamente a 1600 °C durante 2 horas se obtuvieron valores de dureza entre ~7 y ~8,5 GPa, y cuando se trataron a 1600 °C por 8 horas de 7,5 a ~9,5 GPa.

De igual forma, el material M<sub>1</sub> presenta un módulo de elasticidad mayor, siendo incluso casi tres veces superior, en comparación con el del material M<sub>2</sub>, 99,89 y 36,72 GPa respectivamente, lo que se debe, al igual que para la dureza, principalmente a la porosidad, tal y como se mencionó anteriormente. Como consecuencia de la menor porosidad que se encuentra en la estructura del material M<sub>1</sub>, éste presenta una menor deformación al aplicársele una carga a través del indentador y a su vez, una mayor recuperación elástica de la impresión durante la descarga en la prueba de indentación, y por lo tanto, su módulo de elasticidad es mayor. Por el contrario, el material M<sub>2</sub> al tener mayor porosidad, su resistencia a la deformación durante la indentación y su recuperación elástica luego de retirada la carga del indentador son menores, por lo que el módulo de

elasticidad es menor. La alta desviación estándar de los valores del módulo de elasticidad se debe a que las medidas están afectadas por la recuperación elástica que pueda experimentar el material después de retirada la carga de la indentación, lo que a su vez depende fuertemente de la porosidad de la muestra.

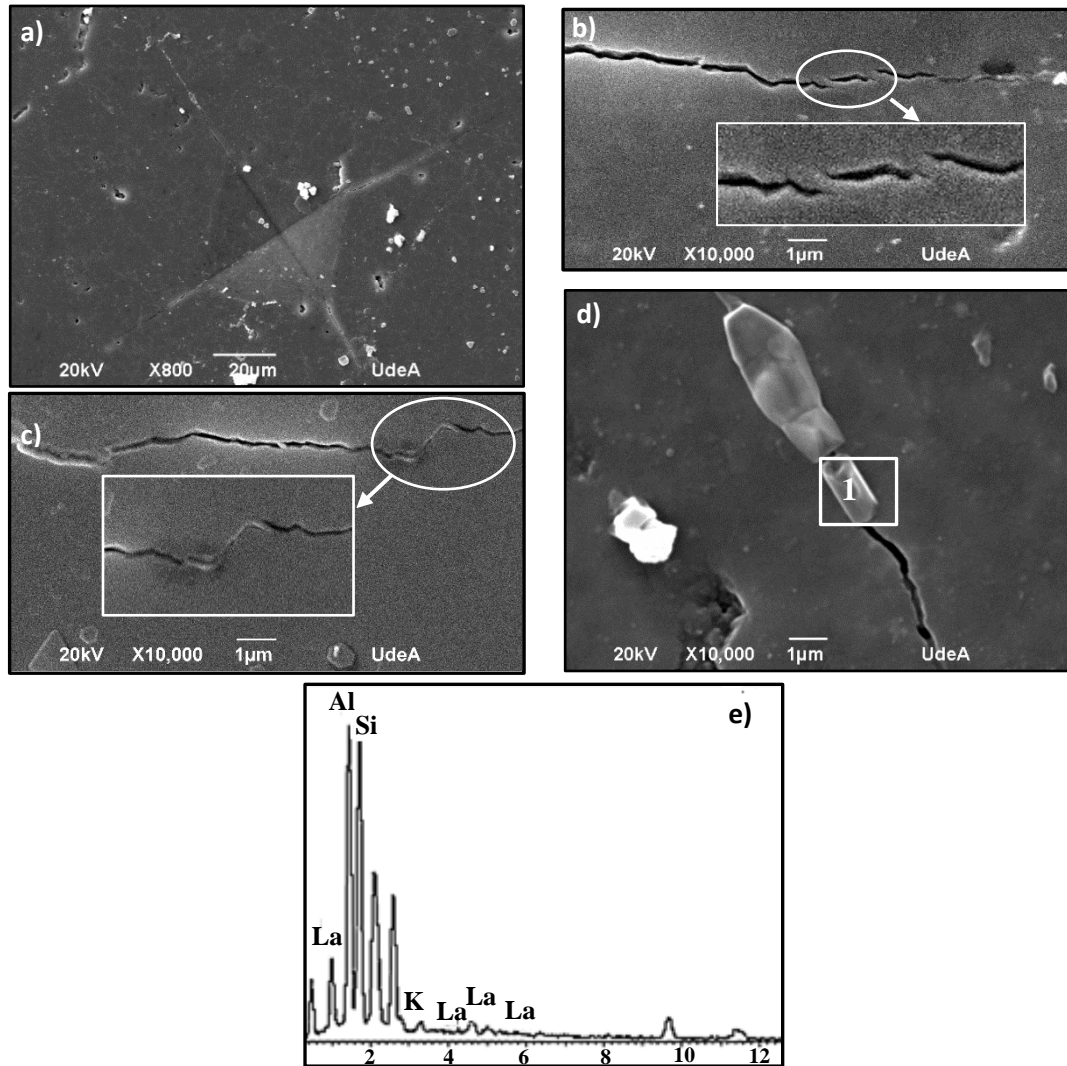
El módulo de elasticidad de la mullita, así como su relación con la porosidad, ha sido estudiado, entre otros autores, por E. Gregorová et al [168], quienes fabricaron espumas cerámicas a base de mullita mediante suspensiones, encontrando que al incrementar la porosidad de las muestras de aproximadamente 48% a ~90%, el módulo de Young disminuía de ~21 a ~3 GPa. El módulo de elasticidad se determinó mediante la técnica de resonancia. Por su parte, se ha reportado que el módulo de elasticidad de mullita monocristalina, de cerámicos policristalinos de mullita y de mullita libre de poros, determinado por técnicas acústicas y resonancia es 224,7, 227,5 y 229,1 GPa, respectivamente [53]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los valores del módulo de elasticidad medidos por técnicas como la acústica y resonancia o a partir de curvas de esfuerzo deformación en el campo elástico suelen ser superiores a los medidos por indentación, cuyo resultado es afectado por la deformación plástica que debe ser producida en el material para generar la huella residual a partir de la cual se realiza el cálculo.

Finalmente, en lo que concierne a la tenacidad a la fractura, el valor del material  $M_1$ , ~ 4,71 MPa.m<sup>1/2</sup>, es significativamente superior al del material  $M_2$ , ~ 2,05 MPa.m<sup>1/2</sup>, e incluso es superior al reportado previamente por otros investigadores para mullita de alta pureza [57,169].

M.I. Osendi y C. Baudin [169], obtuvieron valores de tenacidad a la fractura de ~2,6 MPa.m<sup>1/2</sup> y ~2,4 MPa.m<sup>1/2</sup> en muestras de mullita densa elaboradas calentando los materiales de partida a 1660 °C por 2 horas y a 1630 °C durante 4 horas, respectivamente. En ambos materiales la tenacidad se calculó por el método de flexión de probetas entalladas (Single Edge Notched Beam - SENB), por lo que el campo de esfuerzos que genera la propagación de la grieta que da origen a la fractura podría ser diferente al generado por indentación en materiales en los que se producen múltiples grietas en los vértices de la huella, y en consecuencia los valores de tenacidad medidos a partir de estos dos métodos pueden ser comparados solo si no se producen demasiadas grietas en material indentado.

Por su parte, D. Glymond [57] sintetizó mullita a partir de la mezcla de polvos de alúmina y sílice calentando a 1500 °C por 10 horas y a 1700 °C durante 1 hora, obteniendo una densificación entre 81 % y ~85 % y de ~99 % respectivamente. La tenacidad a la fractura, medida para estas muestras fue de 1,8 MPa.m<sup>1/2</sup> y entre ~1,9 y ~2,2 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectivamente. Así mismo, en muestras de mullita reforzadas con circonia monoclinica (MZ) y con circonia estabilizada con itria (YSZ), la tenacidad medida fue de ~3,7 y 2,2 MPa.m<sup>1/2</sup> respectivamente. Las muestras reforzadas con MZ fueron sinterizadas a 1600 °C por 5 horas obteniendo así una densificación de ~96,2 %, y aquéllas a las que se les adicionó YSZ, se trataron a 1500 °C durante 5 horas, se obtuvo una densificación de ~98,8 %. La tenacidad a la fractura fue determinada por la técnica de indentación Vickers usando la ecuación Anstis. Además, se ha adicionado a la mullita circonia estabilizada con ceria, y se alcanzaron valores de tenacidad a la fractura de hasta 5,2 MPa.m<sup>1/2</sup> [170]. Así mismo, la adición de hasta 5% en moles de itria y de ceria a compuestos de mullita-circonia ha permitido lograr valores de tenacidad a la fractura de hasta 5,2 y 6,0 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectivamente [171,172].

En la Figura 5.19 a, se muestra una huella de indentación Vickers típica de las obtenidas para calcular la tenacidad a la fractura del material M<sub>1</sub>. La Figura 5.19 b y c, muestran cómo la grieta durante su recorrido presenta un significativo puenteo y una gran deflexión.



**Figura 5.19.** Características de las grietas obtenidas por indentación para la medida de la tenacidad a la fractura en el material  $M_1$ . a) Huella producida por indentación. b) Detalles del puenteo de la grieta. c) Detalles de la deflexión de la grieta. d) Encuentro de la grieta con una partícula constituida por un compuesto de lantano. e) Análisis EDS del punto 1 de la figura d).

Además, fue evidente que algunas de las grietas se encuentran en su recorrido con las partículas constituidas por compuestos de lantano, (Figura 5.19 d), como la que había sido detectada en el análisis microestructural presentado en la Figura 5.15. Este proceso conlleva a un mayor consumo de energía y, en consecuencia, se produce una reducción en la energía disponible en la punta de la grieta para que pueda seguir propagándose, aumentando así la tenacidad a la fractura del material. En la Figura 5.19 e, se ilustra el análisis EDS realizado a una de las partículas que se interponen a la propagación de la grieta.

Es de esperar que la porosidad presente en la estructura de estas muestras fuese un concentrador e iniciador de grietas, sin embargo, cuando se mide la tenacidad a la fractura mediante la técnica de indentación, los poros pueden llegar a actuar más como un disipador de la energía que tiene la grieta en su punta, y por lo tanto, la longitud de la grieta propagada es menor, lo que conlleva a una sobre-estimación de esta propiedad mecánica [173].

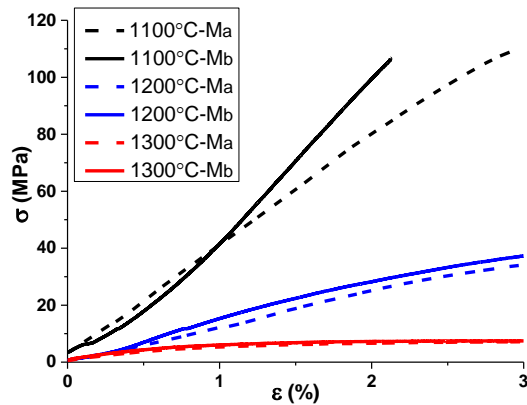
Esto explicaría por qué el material M<sub>2</sub>, a pesar de tener una alta porosidad, ~28%, su tenacidad es similar a la medida por otros investigadores en muestras de mullita con una densificación mayor (entre 81% y ~99%) [57].

C.H.H. Hsiung et al [174], muestran cómo en muestras de mullita estequiométrica, sintetizadas a partir de la mezcla de caolinita y alúmina, el aumento del porcentaje de porosidad de aproximadamente 50 % a ~80%, disminuye la tenacidad a la fractura medida mediante el método SENB de ~ 0,8 a ~ 0,2 MPa.m<sup>1/2</sup>. Así mismo, resaltan cómo el aumento de la porosidad reduce el módulo de Young, medido mediante la técnica de resonancia, desde ~ 30 GPa hasta ~ 2,5 GPa.

## 5.7 Propiedades termomecánicas

El ensayo de fluencia bajo compresión al que fue sometido el material M<sub>1</sub>, y que se llevó a cabo aplicando un esfuerzo creciente a temperatura constante, permitió establecer que este material a 1100 °C soporta grandes esfuerzos, siendo su resistencia superior a 100 MPa, con una deformación unitaria inferior al 3%. A esta temperatura, la relación esfuerzo-deformación de los ensayos realizados fueron bastante lineales hasta la fractura de las muestras, siendo el esfuerzo de fractura variable. Ambas características revelan un comportamiento de fractura frágil del material bajo las condiciones del ensayo. Al aumentar la temperatura a 1200 °C, el material aún tolera altos esfuerzos, mayores a 30 MPa, para la deformación máxima del 3%. Mientras que, cuando el ensayo se realizó a 1300 °C, este experimento una alta deformación a bajos esfuerzos.

Los resultados del ensayo de fluencia aplicando un esfuerzo creciente y a temperatura constante se muestran en la Figura 5.20. Estos indican que la temperatura máxima de trabajo del material en estudio se encuentra entre 1100 y 1200 °C, para condiciones de carga instantánea inferior a 30 MPa.



**Figura 5.20.** Curva esfuerzo vs deformación del material  $M_1$  a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C. Ma y Mb representa la muestra y su respectiva réplica.

De acuerdo con la temperatura máxima de trabajo establecida para este material, así como con lo reportado previamente por otros autores [175,176], quienes estudiaron el comportamiento a la fluencia de mullita a temperaturas entre 1100 y 1450 °C, se realizaron ensayos de fluencia a temperatura constante, 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C, y esfuerzo constante, 15 y 30MPa, con el fin de establecer la velocidad de deformación del material. Los resultados se muestran en la Figura 5.21.

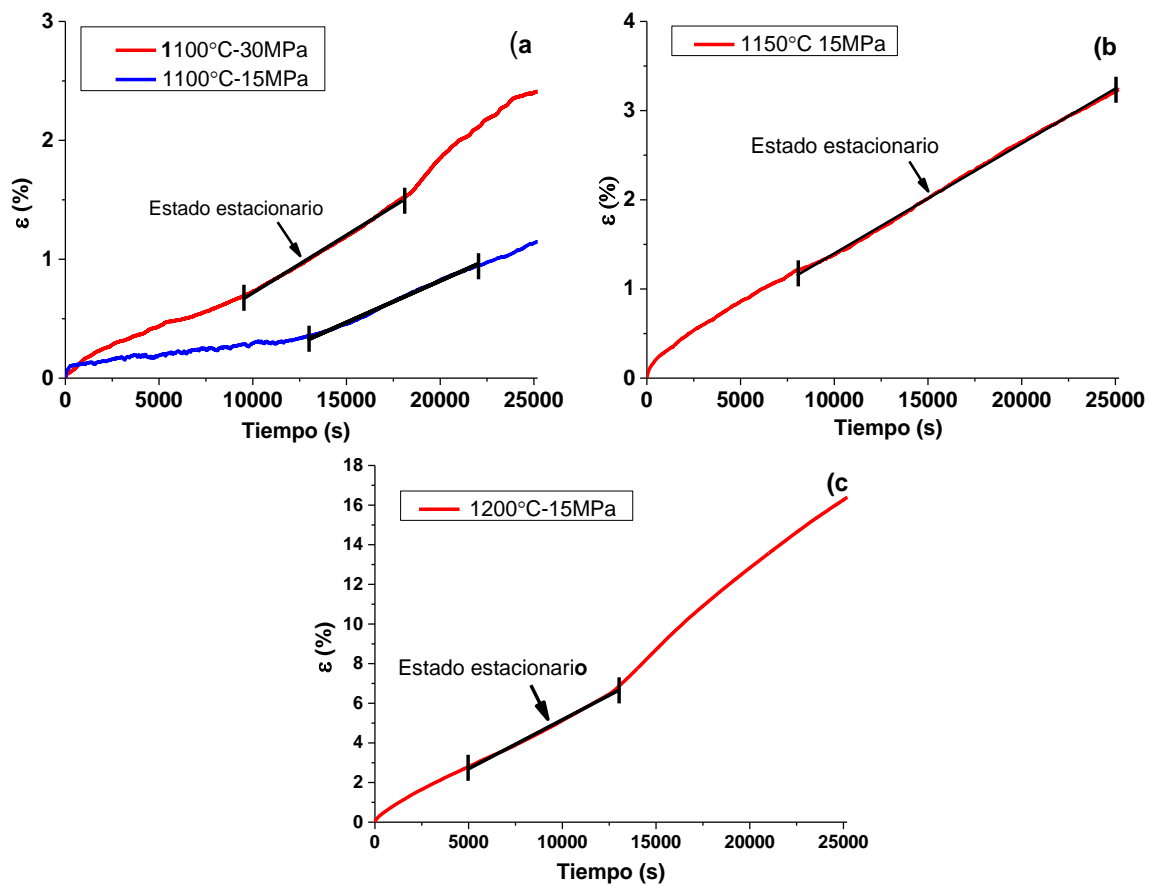
En la Figura 5.21 se observa que después de un periodo de tiempo, se establece un estado estacionario aparente, que permitió medir la tasa de fluencia a partir de la pendiente de cada curva [90,177,178].

Los resultados de las tasas de fluencia alcanzada a una velocidad de deformación de  $2 \times 10^{-4}/s$ . se ilustran en la Tabla 5.14, donde se observa que el aumentar la temperatura o el esfuerzo del ensayo, trae como consecuencia el crecimiento en la tasa de deformación.

**Tabla 5.14.** Tasa de fluencia a temperatura y esfuerzos constantes.

Temperatura (°C)	Esfuerzo (MPa)	Tasa de fluencia ( $s^{-1}$ )
1100	15	$7,0 \times 10^{-5}$
	30	$9,7 \times 10^{-5}$
1150	15	$1,2 \times 10^{-4}$
1200	15	$4,9 \times 10^{-4}$





**Figura 5.21.** Curvas de fluencia a temperatura y esfuerzo constante. a) 1100 °C aplicando 15 y 30 MPa. b) 1150 °C aplicando 15 MPa. c) 1200 °C aplicando 15 MPa.

En la literatura se han encontrado pocos estudios acerca de la resistencia a la fluencia de la mullita. Además, las diferencias en la composición química, y en las características físicas y estructurales de las muestras: tamaño de grano y forma, adición de dopantes, tipo y distribución de la fase vítrea, además de las condiciones del ensayo de fluencia realizados por otros autores, han dificultado la comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los reportados previamente.

No obstante, con el fin de establecer el uso potencial de los residuos de FCC a alta temperatura, se puede hacer una comparación con los resultados de otros materiales de mullita de grano fino. La mayoría de resultados publicados sobre la fluencia de la mullita, se refieren a materiales de alta pureza, desarrollados para aplicaciones estructurales a alta temperatura, que fueron evaluados mediante ensayos de flexión en 4 puntos [97,176,178–180]. En dichos estudios, se han reportado diferentes tasas de deformación incluso para materiales con la misma composición y características microestructurales, lo cual ha sido asociado a que el estado estacionario no fue realmente alcanzado durante el ensayo [180].

En cualquier caso, la tasa de deformación presentada para estos materiales, a temperaturas entre 1100 y 1200 °C, es menor que las encontradas en este estudio, del orden de  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  s<sup>-1</sup>, para esfuerzos entre 15-120 MPa. Para esfuerzos alrededor de 30 MPa es necesario alcanzar temperaturas entre 1440 y 1480 °C para lograr así velocidades de deformación del orden de  $10^{-5}$ , similares a las encontradas en el presente trabajo.

Los pocos resultados de ensayos de fluencia por compresión reportados en la literatura confirman la alta resistencia a la fluencia de la mullita [95,181]. Tkacec et al [181] obtuvieron velocidades de deformación de  $\sim 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> para mullita obtenida mediante sol-gel, evaluada a 1400 °C, y bajo un esfuerzo de 20 MPa. A.R. de Arellano López et al [95], encontraron baja resistencia a la fluencia de mullita que contenía 5 y 9 % en peso de itria, debido a la presencia de una cantidad significativa de fase vítrea: la velocidad de deformación fue  $\sim 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> a 1400 °C bajo esfuerzos entre 8 y 9 MPa.

Por su parte, D. Glymond [57], evaluó la resistencia a la fluencia de mullita pura, mullita más 20% en volumen de circonia monoclinica, mullita más 20% en volumen de circonia con itria y mullita más 20% en volumen de ceria. Sus resultados encontraron que al adicionar circonia o circonia más ceria a la mullita esto disminuía su resistencia a la fluencia, aunque su tenacidad aumentaba, tanto a temperatura ambiente, como a altas temperaturas. El ensayo se llevó a cabo aplicando un esfuerzo entre 10 y 100 MPa. Los resultados de este ensayo se ilustran en la Tabla 5.15.

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, está claro que las posibles aplicaciones de los materiales en estudio deben encontrarse en un rango de temperatura media, de 1100 a 1200 °C. En este sentido, Amrane et al [142] en 2017 propusieron elaborar un ladrillo de aluminosilicato a partir de arcillas de bajo grado que podrían ser utilizados en los hornos empleados en la fabricación de cerámica. Este material mostró una deformación media del 2 %, a 1000 °C y 70 MPa, mientras que a 1200 °C la misma deformación se alcanza a un esfuerzo de tan solo 10 MPa. Su comportamiento bajo largos periodos de tiempo y temperaturas no fueron reportados.

**Tabla 5.15.** Resultados del ensayo de termofluencia llevado a cabo por D. Glymond [57].

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura del ensayo (°C)</b>	<b>Velocidad de deformación (s<sup>-1</sup>)</b>
Mullita pura	1400 - 1550	$\sim 10^{-4}$ a $\sim 10^{-6}$
Mullita + circonia monoclinica	1225 - 1500	$\sim 10^{-3}$ a $\sim 10^{-6}$
Mullita + circonia estabilizada con itria	1225 - 1400	$\sim 10^{-4}$ a $\sim 10^{-7}$
Mullita + circonia estabilizada con ceria	1150 - 1350	$\sim 10^{-3}$ a $\sim 10^{-7}$

Así mismo, los resultados de fluencia a largo plazo obtenidos en este estudio, muestran que los residuos de FCC gastados podrían ser uno de los constituyentes de los materiales empleados en revestimientos usados en hornos que se utilizan a temperaturas de hasta  $\sim 1200$  °C. Por lo tanto, podrían ser utilizados en los hornos utilizados en la producción de vajillas cerámicas y materiales de construcción para loza. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son los hornos usados para sinterizar materiales cuya temperatura de cocción promedio es  $1060$  °C, así como en aquellos donde la temperatura promedio es de  $1000$  a  $1100$  °C, tales como los hornos para gres o porcelanas, cuya temperatura de cocción es de aproximadamente  $1180$  °C.

## 5.8 Desempeño tribológico

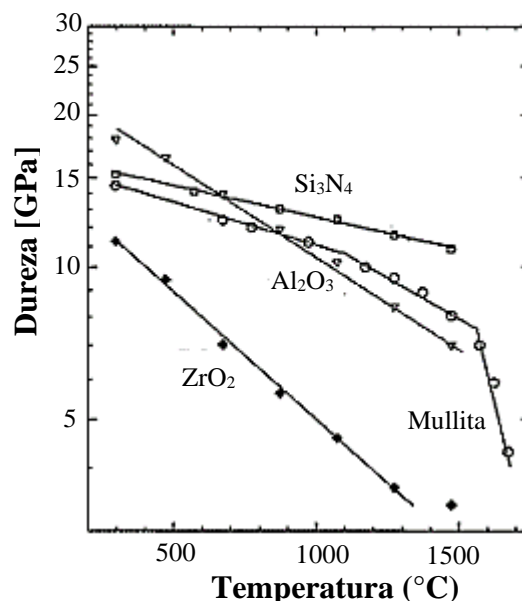
El comportamiento tribológico de un material está relacionado, entre otras cosas, con la dureza y el estado de las superficies con las cuales está en contacto, en especial, cuando hay desplazamiento relativo entre dichas superficies a temperatura ambiente. Por tal razón, con el fin de comparar mejor los resultados, antes de realizar las pruebas de desgaste por contacto deslizante, las superficies de las muestras fueron pulidas hasta su menor rugosidad posible, de acuerdo con el grado de sinterización alcanzado para cada material. Por su parte, con el fin de determinar la dureza de los contra-cuerpos de circonia, alúmina y nitruro de silicio, se realizaron pruebas de indentación Vickers. Los resultados se muestran en la Tabla 5.16, donde se incluye nuevamente la dureza de los materiales  $M_1$  y  $M_2$ .

**Tabla 5.16.** Microdureza de los materiales involucrados en los ensayos tribológicos.

Material	Hv (GPa)
Contra-cuerpo de ZrO <sub>2</sub>	12,0 ± 0,1
Contra-cuerpo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0 ± 0,5
Contra-cuerpo de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21,0 ± 0,3
Muestra M <sub>1</sub>	8,04 ± 0,1
Muestra M <sub>2</sub>	6,80 ± 0,1

Así mismo, el desempeño tribológico de un material dependerá principalmente de la afectación térmica que sufren los cuerpos en contacto, es decir, tanto la muestra como el contra-cuerpo, cuando el ensayo se lleva a cabo a alta temperatura.

H. Schneider y S. Komarneni [53] muestran los cambios dureza que experimenta la mullita, así como la circonia, la alúmina y el nitruro de silicio, con el aumento de la temperatura, lo cual se ilustra en la Figura 5.22



**Figura 5.22.** Cambios inducidos por la temperatura en los materiales involucrados en los ensayos tribológicos. Modificado de [53].

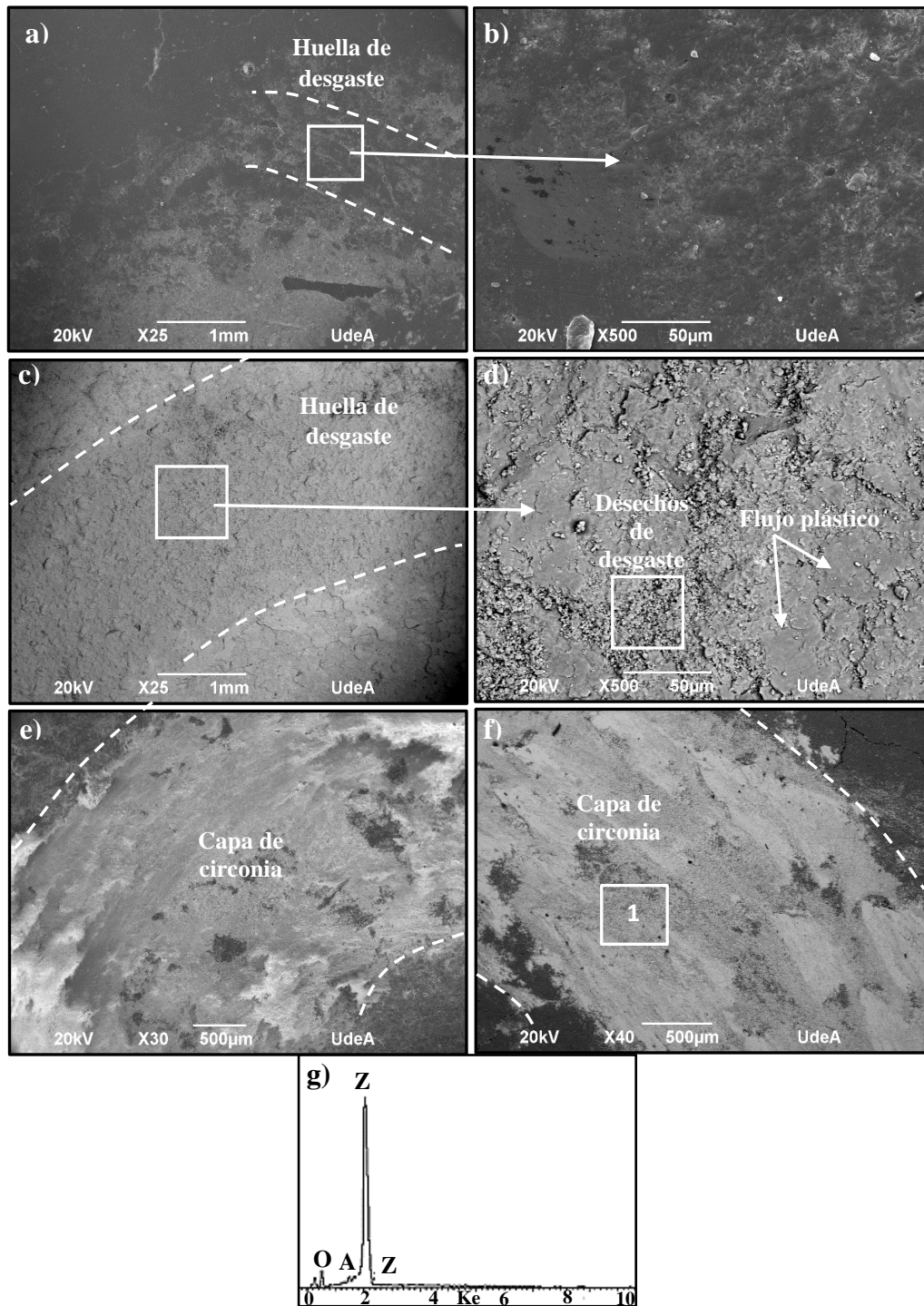
En la Figura 5.22 se observa que la evolución de la microdureza de los cerámicos de mullita con la temperatura puede ser dividida en tres zonas: de 25 a 1000 °C, de 1000 a 1500 °C y a partir de 1500 °C. La baja reducción que sufre la dureza hasta 1000 °C puede ser asociada con la movilidad limitada de las dislocaciones que experimenta este material hasta esta temperatura, mientras que la gran reducción que sufre la dureza a partir de 1500 °C, se cree que se debe principalmente al ablandamiento de la fase vítrea que coexiste en los límites de grano.

Así mismo, trabajos realizados por otros autores indican que la mullita experimenta una reducción considerable de la dureza a partir de aproximadamente 1000 °C [182], lo cual podría disminuir la resistencia de este material a partir de esta temperatura, cuando es sometido a condiciones de desgaste por contacto deslizante.

Ya en lo que concierne a las pruebas de desgaste realizadas al material M<sub>1</sub>, empleando un contra-cuerpo de circonia, y bajo una carga de 2,5 N, los resultados indican que, aunque a temperatura ambiente la dureza del contra-cuerpo de circonia (12 GPa) es mayor que la de la muestra (8,04 GPa), las condiciones del ensayo realizado a 25 °C, no fueron suficientes para generar una huella diferenciable de la rugosidad superficial de la probeta ( $R_a=0,19 \pm 0,09 \mu\text{m}$ ) y, por lo tanto, el volumen de la huella no fue medible, ver Figura 5.23 a y b..

Por su parte, la huella producida por el contacto con el contracuerpo, en el ensayo realizado a 500 °C, fue diferenciable respecto a la superficie de la muestra, ver Figura 5.23 c y d. En la superficie de dicha huella se observa el inicio de la formación de una capa de partículas conformada por los residuos de desgaste, en la cual se evidencian marcas de flujo plástico que puede ser asociado al mecanismo de desgaste por deformación dúctil [183]. La formación de este tipo de capas sobre la muestra ensayada bajo contacto deslizante reduce la severidad de los esfuerzos [184] en este caso producidos a partir de la carga (2,5 N) y la velocidad aplicadas (0,1 m/s). Un análisis químico realizado mediante EDS sobre la huella indicó que las partículas con las cuales se formó la capa están constituidas por circonia, por lo cual se analizó la superficie de contacto del contracuerpo, ver Figura 5.24 a, en la cual fue evidente que la bola comienza a sufrir un desgaste apreciable. El desgaste evidenciado en el contracuerpo de circonia posiblemente ocurra por la disminución que experimenta su dureza con el incremento de la temperatura, la cual, aparentemente, alcanza una tasa mayor que la de la mullita [53], incluso ya a 500 °C podría estar alcanzando valores cercanos a la del material en estudio.

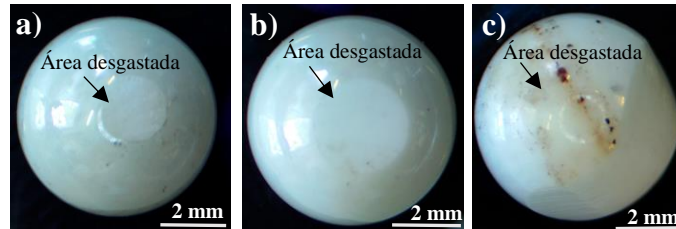
Al igual que sobre la huella producida en la probeta ensayada a 500 °C, sobre la superficie del material M<sub>1</sub> evaluado a 750 y 1000 °C, con contracuerpo de circonia y aplicando 2,5 N de carga, fue evidente la formación de una capa protectora que se adhiere a la superficie de la muestra y sobre la cual se aprecia flujo plástico.



**Figura 5.23.** Huellas de desgaste producidas en la muestra  $M_1$  evaluada empleando un contra cuerpo de circonia. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Ensayada a 1000 °C. g) Análisis EDS del punto 1.

Esta capa es mucho más compacta, que la producida en el ensayo realizado a 500 °C, ver Figura 5.23 e y f. La composición química de esta capa fue corroborada mediante análisis EDS, arrojando resultados similares a los de la capa formada a 500 °C. En la

Figura 5.23 g, se muestra un espectro representativo de los constituyentes de la capa formada en los ensayos realizados a 500, 750 y 1000 °C. En la Figura 5.24 b y c, es evidente el desgaste experimentado por el contracuerpo de circonia



**Figura 5.24.** Contra-cuerpo de circonia después de evaluar el material M<sub>1</sub>. a) 500 °C. b) 750 °C. c) 1000 °C.

Debido a la formación de la capa antes mencionada, no fue posible medir la tasa de desgaste del material M<sub>1</sub> producida a 500, 750 y 1000 °C, ya que aparentemente quien sufrió el daño apreciable fue el contracuerpo. Como ya se indicó, lo anterior se debería a que a las temperaturas de ensayo, la circonia experimenta una mayor disminución de la dureza que la mullita.

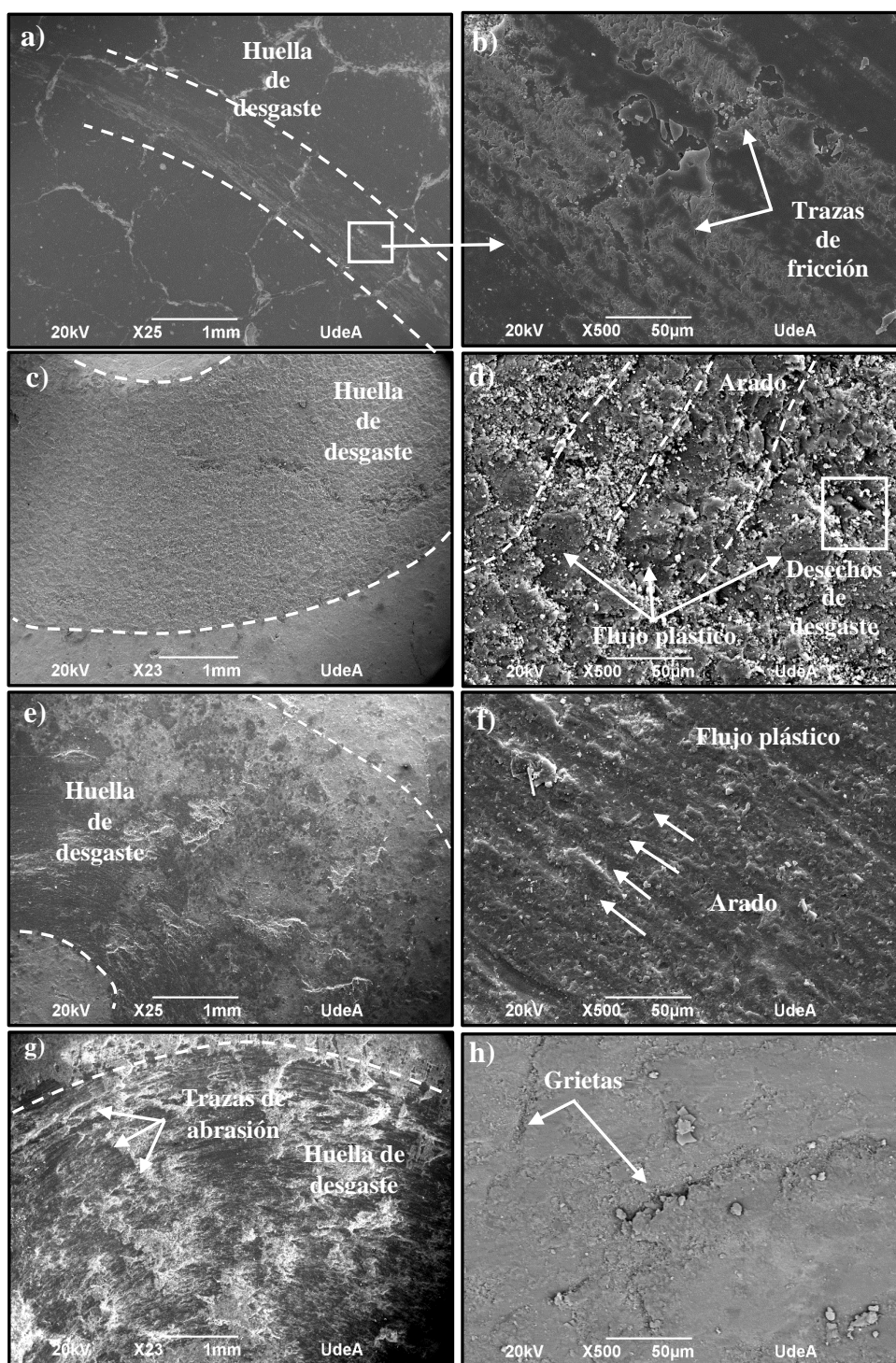
Dada la buena resistencia al desgaste experimentada por la muestra M<sub>1</sub> cuando es puesta en contacto deslizante con un contra-cuerpo de circonia de dureza igual a 12 GPa, bajo una carga de 2,5 N, se decidió realizar el ensayo bajo condiciones más severas, utilizando un contra-cuerpo de alúmina cuya dureza es mayor, 18 GPa, y duplicando la carga, 5 N, para evaluar la respuesta del material elaborado.

En la Figura 5.25 se muestran las huellas de desgaste del material M<sub>1</sub> después de ser evaluado empleando el contra-cuerpo de alúmina. Aunque a 25 °C la dureza del contracuerpo es significativamente mayor que la de la muestra, sólo se logra observar marcas de fricción poco profundas, Figura 5.25 a y b, razón por la cual no fue posible medir la tasa de desgaste, pues dichas marcas son del mismo orden de magnitud que las correspondientes a la rugosidad superficial de la muestra ( $R_a=0,19 \pm 0,09 \mu\text{m}$ ) y por lo tanto, en el perfil que se obtuvo de la superficie de la huella no se logró identificar cuáles marcas correspondían al desgaste del material. El aumento de la temperatura a 500 °C conduce a la formación de una huella fácilmente diferenciable de la superficie del material, ver Figura 5.25 c, en la que se aprecia deformación a lo largo de la dirección de desgaste como consecuencia de la acción de arado, donde se observa deformación

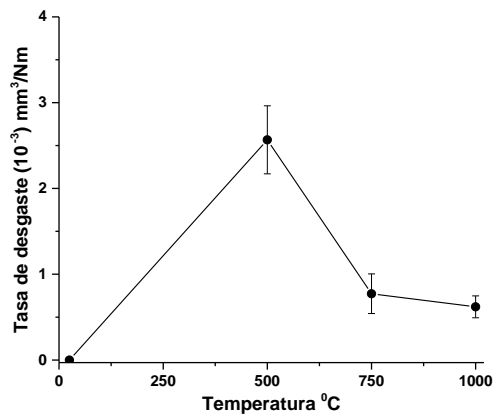
plástica, ver Figura 5.25 d, acompañada del desprendimiento de partículas. Sin embargo, fue evidente que las marcas producidas sobre la huella generada en la muestra ensayada a 750 y a 1000 °C son cada vez menos profundas. Esto posiblemente ocurra por la mayor reducción en la dureza que experimenta la alúmina respecto a la mullita a temperaturas superiores a 750 °C [53], es decir, se reduciría la capacidad del contracuerpo para producir arado en la muestra, ver Figura 5.25 e y f y Figura 5.25 g y h, respectivamente. Adicionalmente, sobre la huella producida en la muestra evaluada a 1000 °C se observan algunas grietas que no alcanzan a coalescer y, por lo tanto, no hubo evidencia del desprendimiento de partículas desde la muestra. Las grietas producidas en ensayos de desgaste por contacto deslizante son asociadas a la fatiga generada por la aplicación de ciclos de carga y descarga aplicados por el contracuerpo. Es importante recordar que el material M<sub>1</sub> alcanzó una alta tenacidad a la fractura ( $4,71 \pm 0,81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), lo cual pudo haber contribuido a que las grietas no alcanzaran a coalescer.

En la Figura 5.26 se muestran los resultados de la medida de la tasa de desgaste causada al material M<sub>1</sub> empleando el contra-cuerpo de alúmina. A pesar de que a 25 °C la dureza del contracuerpo es más del doble que la de la muestra, el material presenta una alta resistencia al desgaste, siendo incluso la tasa de material desprendido cercana a cero. Quizás la alta tenacidad del material, así como su alto grado de compactación evitan que el contracuerpo le genere un daño apreciable. No obstante, el aumento de la temperatura hasta 500 °C hace que las condiciones tribológicas sean suficientes para que se genere daño en el material, incrementando así la tasa de desgaste a  $2,57 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , y como para que el contra-cuerpo se deteriore, ver Figura 5.27 a. El continuar aumentando la temperatura hasta 750 °C y luego a 1000 °C hace que la tasa de desgaste disminuya a  $7,7 \times 10^{-4}$  y  $6,2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , respectivamente. Esto sugiere que quien experimenta una mayor afectación es la bola, como consecuencia de la caída abrupta de su dureza, y no la muestra, cuya dureza podría verse menos afectada. A temperatura ambiente la dureza de la alúmina es considerablemente superior a la de la mullita, sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se produce una disminución severa en su dureza, mientras que la dureza de la mullita se ve menos afectada con la temperatura, de tal forma que a temperaturas superiores a 750 °C, estos dos materiales pueden tener durezas similares e incluso la mullita puede llegar a ser más dura que la alúmina [53]. En la Figura 5.27 se muestra el desgaste que sufre el contra-cuerpo a las diferentes temperaturas de ensayo.

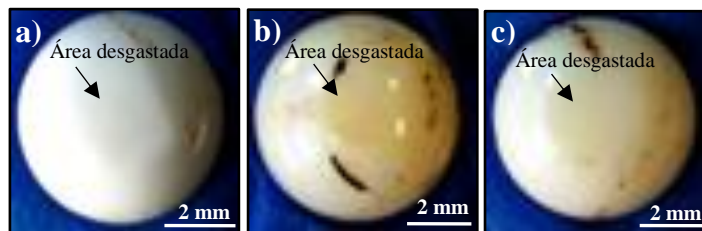




**Figura 5.25.** Huellas de desgaste producidas en la muestra  $M_1$  evaluada empleando un contra cuerpo de alúmina. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Detalle de la ensayada a 750 °C. g) Ensayada a 1000 °C. h) Detalle de la ensayada a 1000 °C.



**Figura 5.26.** Tasa de desgaste del material M<sub>1</sub> producida utilizando un contra-cuerpo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 5 N de carga.

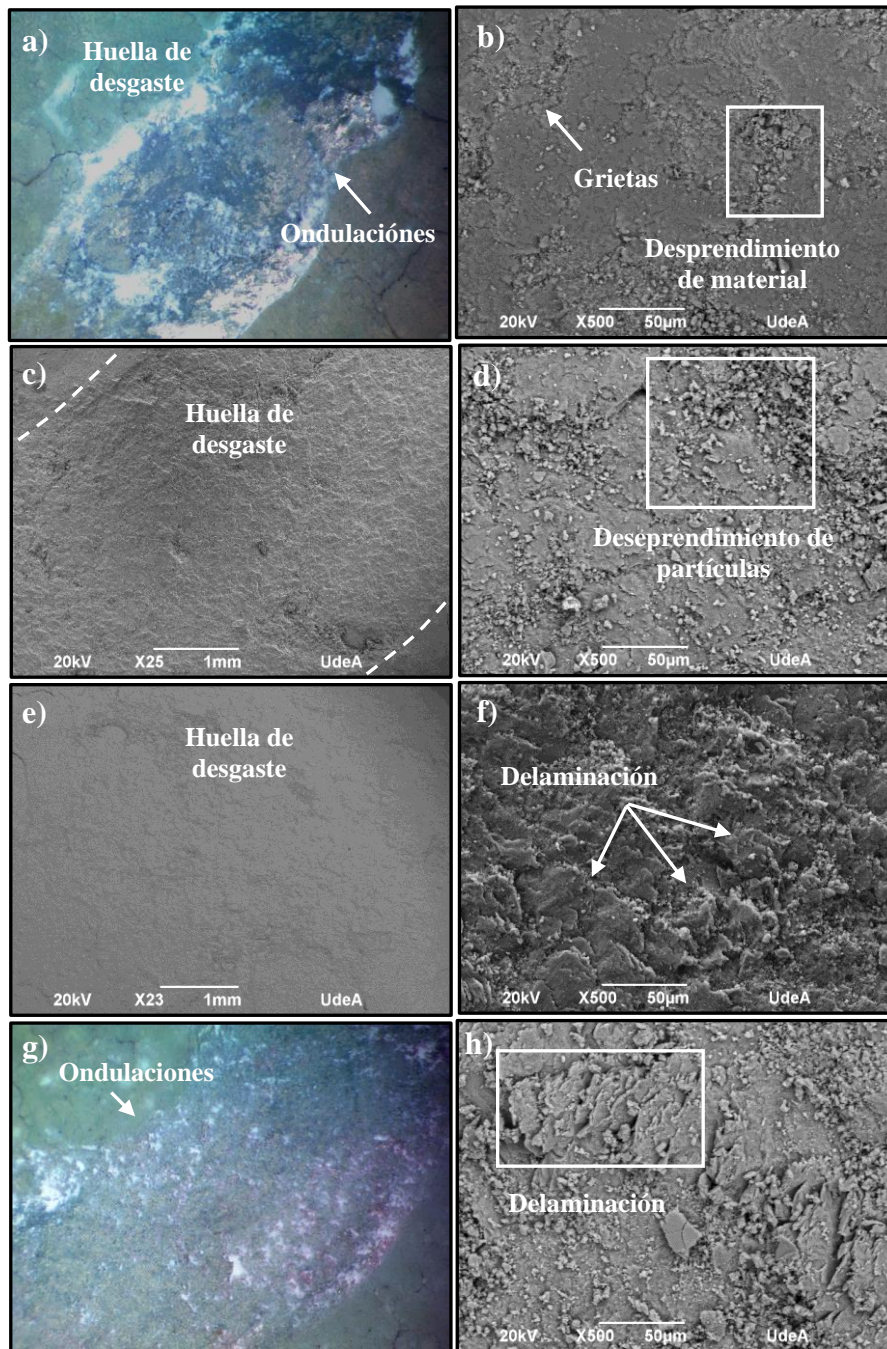


**Figura 5.27.** Contra-cuerpo de alúmina después de evaluar el material M<sub>1</sub>. a) 500 °C. b) 750 °C. c) 1000 °C.

Dada la pérdida de agresividad del contracuerpo de alúmina en los ensayos realizados a partir de 750 °C a causa de la disminución en su dureza, se decidió hacer nuevos ensayos de desgaste, esta vez utilizando un contra-cuerpo de nitruro de silicio cuya dureza no sólo es mayor (21GPa), si no que también es más estable a alta temperatura.

El análisis de las huellas de desgaste producidas desde 25 °C permitió evidenciar una fuerte formación de grietas y desprendimiento de partículas, la mayoría de ellas por delaminación, las cuales se hicieron más severas a medida que aumentó la temperatura del ensayo. Este proceso le confirió, en la periferia de la huella, la apariencia de ondulaciones similares a las del cuerpo de una guitarra, ver Figura 5.28. Todo lo anterior es asociado al desgaste producido por deformación frágil, la cual ocurre cuando la exigencia a la que está expuesto el material es muy superior a su resistencia mecánica [183]. Cabe señalar que la dureza de la muestra es de 8,04 GPa, mientras que la del contra-cuerpo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, es de 21 GPa.

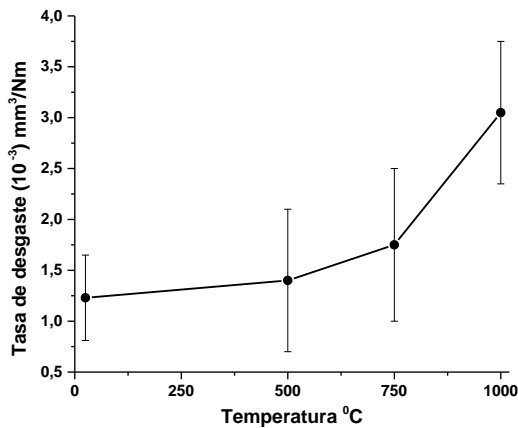
La delaminación está asociada con el desgaste por fatiga que se produce como consecuencia de esfuerzos cíclicos que tienen lugar en la superficie de la muestra.



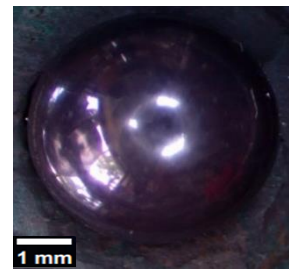
**Figura 5.28.** Huellas de desgaste producidas en la muestra  $M_1$  evaluada empleando un contra-cuerpo de nitruro de silicio. a) Ensayada a 25 °C. b) Detalle de la ensayada a 25 °C. c) Ensayada a 500 °C. d) Detalle de la ensayada a 500 °C. e) Ensayada a 750 °C. f) Detalle de la ensayada a 750 °C. g) Ensayada a 1000 °C. h) Detalle de la ensayada a 1000 °C.

Los resultados de la medida de la tasa de desgaste son mostrados en la Figura 5.29, en la que es evidente que, a diferencia de cuando se usó el contra-cuerpo de circonia y de alúmina, en esta ocasión a 25 °C las condiciones tribológicas son suficientes para producir un desgaste apreciable en el material. Sin embargo, aunque se aumentó

considerablemente la temperatura, de 25 a 500 °C, esto no tuvo un mayor efecto en la tasa de desgaste, pues sólo incrementa de  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  a  $1,40 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Incluso, el incrementar la temperatura hasta 750 y 1000 °C, la tasa tan sólo alcanza valores de  $1,75 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  y  $3,05 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ , respectivamente. Por su parte, el contra-cuerpo de nitruro de silicio no sufrió afectación apreciable durante las pruebas llevadas a cabo, incluso a 1000 °C, como se enseña en la Figura 5.30.

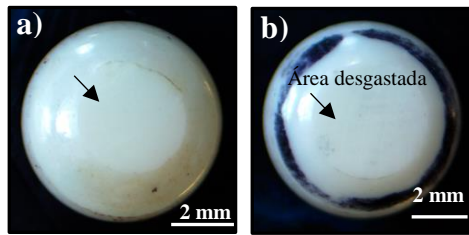


**Figura 5.29.** Tasa de desgaste del material  $M_1$  utilizando el contra-cuerpo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 5 N.



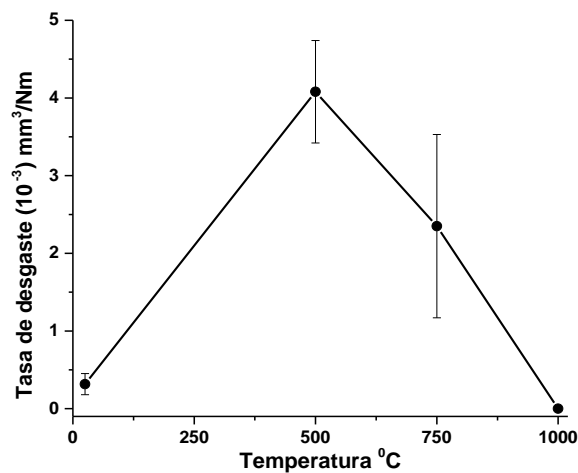
**Figura 5.30.** Contra-cuerpo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  después de evaluar el material  $M_1$  a 1000 °C.

En lo que concierne al comportamiento tribológico de la muestra  $M_2$ , el análisis de la huella de desgaste producida en el ensayo realizado a 25 °C, utilizando el contra-cuerpo circonia, bajo una carga de 2,5 N, permitió evidenciar desprendimiento de partículas por arado característico del desgaste. Esto posiblemente se generó por la deformación frágil descrita anteriormente para la muestra  $M_1$  evaluada en condiciones mucho más severas (contra-cuerpo de alúmina y ensayada a 500 °C). El daño producido en la muestra  $M_2$  se hizo más severo a medida que se aumentó la temperatura hasta 500 °C, no obstante, en la huella producida a 750 y 1000 °C se evidenció la formación de una capa de desechos provenientes principalmente del contracuerpo de circonia, de manera semejante a lo sucedido con la muestra  $M_1$  evaluada bajo las mismas condiciones. El análisis de los contra-cuerpos de circonia permitió evidenciar el daño significativo que sufrieron debido al contacto con la muestra en los ensayos realizados a 750 y 1000 °C, ver Figura 5.31. Lo anterior da cuenta de la afectación en la dureza que sufre el contracuerpo de circonia con el incremento de la temperatura, como ha sido indicado previamente por otros autores [53].



**Figura 5.31.** Contra-cuerpo de circonia después de evaluar el material M<sub>2</sub>. a) 750 °C. b) 1000 °C.

Los resultados de la medida de la resistencia al desgaste producida en la muestra M<sub>2</sub> indican que a 25 °C la tasa de desgaste es  $3,0 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N.m, y que en la muestra ensayada a 500 °C esta incrementa significativamente hasta alcanzar un valor de  $4,06 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N.m. No obstante, a 750 °C la tasa comienza a disminuir hasta hacerse imperceptible a 1000 °C, como consecuencia del desgaste que sufre el contra-cuerpo debido al aumento de la temperatura como se indicó anteriormente, la formación de una capa de desechos de baja dureza sobre la superficie de la muestra reduce significativamente la agresividad del contacto deslizante [184]. En la Figura 5.32 se muestra la evolución de la tasa de desgaste producida en la muestra M<sub>2</sub> a medida que aumentó la temperatura de ensayo.



**Figura 5.32.** Tasa de desgaste producida en el material M<sub>2</sub> utilizando el contra-cuerpo de circonia y aplicando una carga de 2,5 N.

Teniendo en cuenta que, cuando los dos materiales en estudio fueron evaluados bajo las mismas condiciones de ensayo, es decir, empleando un contra-cuerpo de circonia y bajo

una carga de 2,5N, la resistencia al desgaste por contacto deslizante del material M<sub>2</sub> fue significativamente inferior a la del material M<sub>1</sub>, lo que está asociado con su menor dureza y tenacidad a la fractura, debido principalmente a su mayor porosidad, el material M<sub>2</sub> no fue sometido a condiciones tribológicas más severas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de desgaste por contacto deslizante, a altas temperaturas (750 y 1000 °C), se pudo establecer que el material M<sub>1</sub>, soportó bien las condiciones tribológicas a las cuales fue sometido. Incluso, cuando se utilizó un contracuerpo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la tasa de desgaste no cambió su orden de magnitud (aunque fue más del doble que a temperatura ambiente) y con los contracuerpos de alúmina y de circonia se observó que estos materiales se hacen más vulnerables al calentamiento a las temperaturas descritas, que la propia mullita. Este mismo comportamiento fue observado en el material M<sub>2</sub> cuando es expuesto a condiciones de baja severidad, como el contacto con un contra-cuerpo como el de circonia y aplicando una carga baja.

Dada la poca literatura disponible sobre el comportamiento tribológico de los materiales a base de mullita, así como las diferencias en las condiciones de los ensayos tribológicos llevados a cabo por otros investigadores, tales como: dureza y tipo de contra-cuerpo, características físicas y químicas de la muestra, carga aplicada, distancia recorrida y temperatura de la prueba, entre otras, se dificulta la comparación directa de los resultados conseguidos en este trabajo con los reportados previamente. Sin embargo, tomando en cuenta lo antes mencionado, varios autores han reportado tasas de desgaste para la mullita a temperatura ambiente entre el orden de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/N.m [109,111,113,114]. Cuando las pruebas se realizaron desde 25 °C a 1000 °C la tasa de desgaste oscilaba entre 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/N.m [112,185,186].

De acuerdo con lo anterior, se puede indicar que, además de los posibles usos del material fabricado a partir de los catalizadores de FCC gastados, en los hornos empleados en la industria cerámica, como se mencionó anteriormente, son potencialmente utilizables como constituyente para fabricar los refractarios base mullita utilizados en los convertidores de craqueo catalítico en lecho fluidizado usados en la industria de refinación del petróleo, donde operan a temperaturas que oscilan entre 800 y 1200 °C y se requiere que estos materiales presenten buena resistencia al desgaste producido por partículas que se desplazan a alta velocidad [187]. No obstante, se recomienda que el material fabricado a partir de los residuos mencionados sea lo más compacto posible, para

que así sus propiedades mecánicas y, por ende su desempeño tribológico, no se vea significativamente afectado por la porosidad.

### 5.9 Recubrimiento elaborado a partir de la muestra M<sub>2</sub>

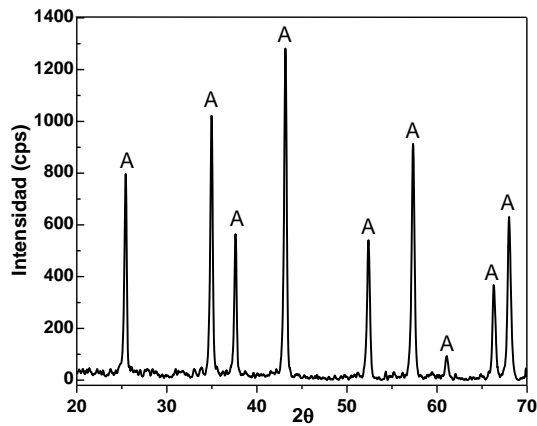
Con el objetivo de estudiar la posibilidad de usar los residuos de catalizador FCC gastados, no sólo como material en volumen, si no también como recubrimiento, polvos de la muestra M<sub>2</sub> fueron empleados como materia prima para la elaboración de revestimientos cerámicos mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica.

Para elaborar los recubrimientos, los polvos de la muestra M<sub>2</sub> (con alta cantidad de sílice, relación molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> de 0,46) fueron mezclados con polvos comerciales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  Oerlikon-Metco 105 SFP<sup>TM</sup>. Esto se llevó a cabo con el fin de promover la formación de una mayor cantidad de mullita durante su síntesis, a la alcanzada sólo con el catalizador FCC gastado. Se mezcló 50 % en peso del polvo de la muestra M<sub>2</sub> y 50 % en peso del polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ , para así obtener una mezcla con un porcentaje en peso de 72 % de alúmina y 28 % de sílice, composición donde, según la literatura, se obtendría sólo mullita.

La composición química del polvo 105 SFP<sup>TM</sup> se muestra en la Tabla 5.17, en la que se observa que este presenta una alta pureza, 99,71 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por su parte, el resultado del análisis de DRX se ilustra en la Figura 5.33, a partir de la cual se pudo establecer que este polvo es altamente cristalino, siendo la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  la única fase presente.

**Tabla 5.17.** Composición química del polvo Oerlikon-Metco 105 SFP<sup>TM</sup>.

Óxido	% en peso
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,71 ± 0,03
SiO <sub>2</sub>	0,17 ± 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03 ± 0,01
CaO	0,02 ± 0,01
NiO	0,01 ± 0,00
Otros	~ 0,06



A= Alúmina -  $\alpha$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Figura 5.33.** Análisis de difracción del polvo Oerlikon-Metco 105 SFP<sup>TM</sup>.

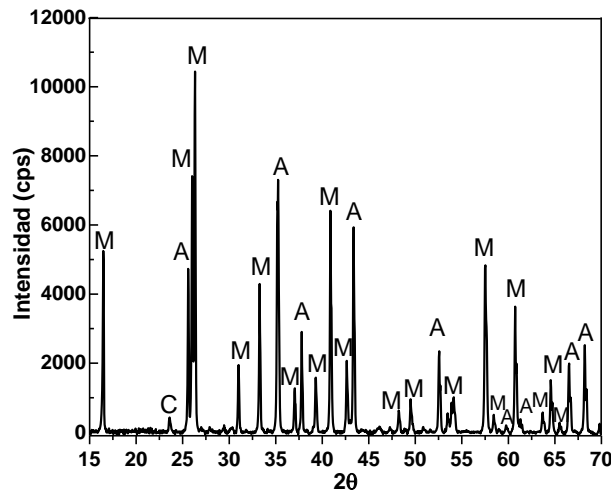
Por su parte, los resultados del análisis llevado a cabo mediante difracción láser para determinar su distribución de tamaño de partícula, indican que su  $d_{10} = 6,9 \mu\text{m}$  y el  $d_{90} = 26,5 \mu\text{m}$ .

Teniendo en cuenta que el carbón y el azufre que están presentes en este tipo de catalizadores gastados se elimina en su totalidad a 600 y 1200 °C, respectivamente, tal y como se describió anteriormente en el capítulo de limpieza de los residuos, la mezcla de los polvos de la muestra  $M_2$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  fue sometida a 1500 °C durante dos horas, esto con el fin remover las impurezas presentes y, al mismo tiempo, sintetizar mullita.

Posteriormente, la mezcla de los polvos tratados térmicamente fue molida en seco, y luego tamizada a la fracción  $-53 \mu\text{m} + 38 \mu\text{m}$ . El análisis de DRX de los polvos que fueron tratados muestra como fases cristalinas presentes, la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , ver Figura 5.34, lo cual indica que el tratamiento térmico realizado fue adecuado para llevar a cabo la síntesis de mullita.

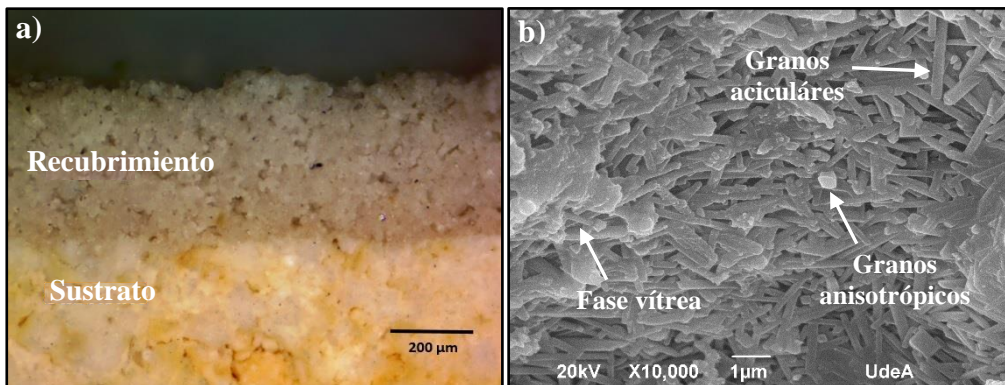
En la Figura 5.35 a, se observa que el recubrimiento depositado presenta una buena adherencia mecánica con el sustrato refractario, la cual es característica de este tipo de recubrimientos. Además, su espesor es de  $\sim 400 \mu\text{m}$  y su microestructura está compuesta por una red de agujas de mullita de, aproximadamente, 300 nm de diámetro y 5  $\mu\text{m}$  de longitud. Esto es característico de la mullita rica en sílice [164,165]. Además, algunos granos anisotrópicos se unieron a la estructura mediante una fase vítrea, ver Figura 5.35 b.





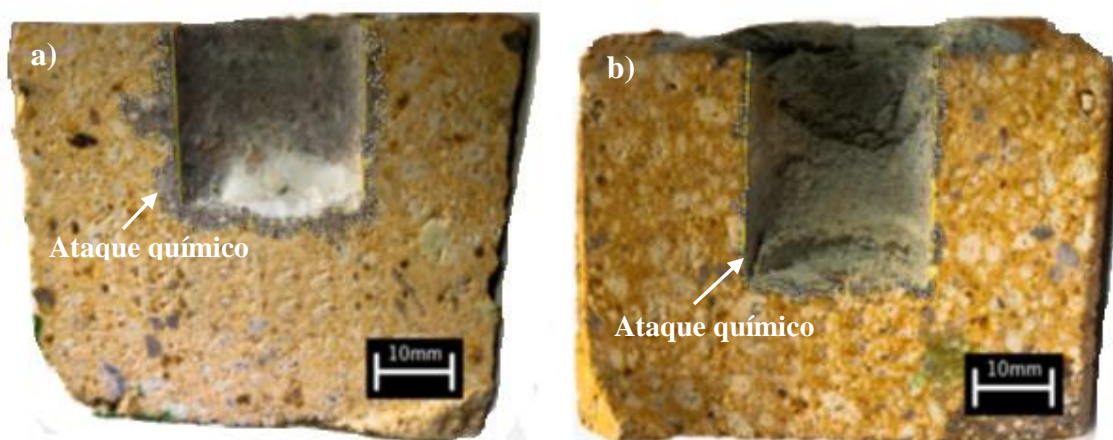
M=Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), Alúmina -  $\alpha$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), C= Cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ).

**Figura 5.34.** Análisis de DRX del material sintetizado a partir de la mezcla del polvo de la muestra  $M_2$  y del polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  tratados térmicamente a  $1500^\circ\text{C}$  por dos horas.



**Figura 5.35.** Sección transversal del recubrimiento elaborado mediante proyección térmica. (a) Vista general, (b) Microestructura del recubrimiento atacado con HF.

El resultado de la prueba de ataque químico por el método de álcalis indica que el área del ladrillo no recubierto afectada por el contacto con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $950^\circ\text{C}$  es de  $158\text{ mm}^2$ , ver Figura 5.36 a, mientras que en el refractario recubierto es de tan sólo  $39\text{ mm}^2$ , Figura 5.36 b. Esto representa una reducción del 75% del ataque químico producido en el ladrillo refractario ERECOS AQ-M45<sup>TM</sup>.



**Figura 5.36.** Área químicamente afectada sobre la sección transversal del ladrillo refractario ERECOS AQ-M45™. a) Sin recubrimiento. (b) recubierto con mullita sintetizada a partir de los polvos de la muestra M<sub>2</sub> y los polvos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α.

La reducción en el área afectada se debe a que los refractarios convencionales, fabricados mediante sinterización, como el utilizado en este estudio, tienen en su estructura porosidad abierta de tamaño milimétrico y submilimétrico. Estos poros aumentan el área de contacto con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y facilitan su paso hacia el interior del ladrillo, haciéndolo más susceptible al ataque químico. Las partículas micrométricas, que han sido depositadas mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica, produjeron una capa que llena las porosidades de la superficie y la protege de los efectos nocivos de las sustancias alcalinas. Lo anterior indica que el recubrimiento de mullita-alúmina aumenta la vida útil de los ladrillos refractarios, cuyo tamaño es más de 100 veces mayor que el recubrimiento obtenido. De esta forma también se reduce considerablemente el consumo de recursos minerales utilizados para la fabricación de materiales refractarios.

Por lo anterior, los polvos de mullita-alúmina que han sido sintetizados a partir de catalizadores de FCC gastados podrían ser usados como material de partida en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, para proteger sustratos de los efectos nocivos producidos por el contacto con álcalis a alta temperatura y del desgaste por contacto deslizante con otros cuerpos, como lo han reportado previamente otros autores [188,189].

## 6 CONCLUSIONES

En esta tesis se caracterizaron dos residuos representativos de los catalizadores gastados provenientes del proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado FCC utilizados en Colombia, los cuales fueron identificados como  $M_1$  y  $M_2$ , y se encontró que:

- Los catalizadores de FCC gastados están compuestos principalmente por alúmina y sílice y en menor proporción por óxido de lantano. Su porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  los hace potencialmente útiles para ser empleados para la síntesis de mullita.
- Estos residuos de FCC suelen estar contaminados por  $\text{SO}_3$  y carbón. El carbón y el  $\text{SO}_3$  pueden ser eliminados en su totalidad calentando la muestra a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente y manteniéndola a estas temperaturas durante 3 horas.
- Las partículas de los catalizadores de FCC presentan un bajo factor de empaquetamiento, dada su estrecha distribución granulométrica, por lo cual su tamaño de partícula requiere ser acondicionado mediante un proceso de molienda, con el fin mejorar su compactación y con ello la densificación durante la sinterización de las muestras prensadas y, por lo tanto, la síntesis de mullita en estado sólido.

En lo que se refiere a la síntesis de mullita en estado sólido a partir de los catalizadores de FCC gastados se pudo establecer que:

- Durante el calentamiento hasta  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , estos residuos experimentan una deshidroxilación, así como la eliminación de coque, seguida de la amorfización de la estructura, que da paso a la formación de mullita y cristobalita. Esto último es favorecido por la drástica disminución de la viscosidad que experimentaría el material a partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , como fue identificado a partir de las simulaciones realizadas con el software Glass Viscosity Calculation, alcanzando incluso valores inferiores a los de la cianita y de la andalucita, que son minerales ampliamente usados para la síntesis de mullita. La disminución de la viscosidad de las materias primas utilizadas para la síntesis de mullita permite una mayor movilidad de los iones  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ , favoreciendo su difusión y, por lo tanto, la mullitización a partir de reacciones en estado sólido.
- El calentamiento de la muestra  $M_1$  hasta  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas conducen a la formación de una estructura constituida por mullita continua y densa, acompañada de cristobalita y fases amorfas en las cuales se disuelve el óxido de

lantano. La disolución del óxido de lantano es favorecida por el aumento de la temperatura y del tiempo de calentamiento de la muestra.

- A pesar de que el estudio del comportamiento térmico se llevó a cabo para la muestra  $M_1$ , utilizando un tamaño de partícula entre  $d_{90}= 7,11 \mu\text{m}$  y  $d_{10}= 0,81 \mu\text{m}$ , (lo que permitió obtener muestras prensadas altamente compactas), el porcentaje de mullita alcanzado durante el calentamiento a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas es, prácticamente, el mismo que el logrado para el material más poroso obtenido por prensado de la muestra  $M_2$  con tamaño de partícula entre  $d_{90}= 71,76 \mu\text{m}$  y  $d_{10}= 3,88 \mu\text{m}$ . Esto indica que este tratamiento de mullitización establecido es igualmente aplicable a las dos muestras y en los tamaños evaluados. No obstante, la mayor cantidad de sílice en el catalizador de FCC gastado promoverá el incremento de cristobalita en el material mullitizado, mientras que la mayor cantidad de óxido de lantano favorecerá la cantidad y estabilidad de las fases amorfas producidas.

De acuerdo con la caracterización mecánica, del desempeño termomecánico y tribológico de los materiales mullitizados se puede indicar que:

- A pesar de la gran cantidad de fases amorfas que pueden estar presentes en el material mullitizado, sus propiedades mecánicas (microdureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura), son comparables con las de materiales de mullita sintetizada a partir de minerales o de materias primas convencionales, aunque dichas propiedades son altamente afectadas por la porosidad que pueda tener la muestra sobre la cual se realiza la medida.
- La temperatura máxima de trabajo de los materiales en los que la mullita sintetizada sea utilizada como uno de sus constituyentes, se encuentra entre  $1100$  y  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , para condiciones de carga instantánea inferior a  $30 \text{ MPa}$ . Por lo tanto, dentro de las posibles aplicaciones para estos materiales se podrían citar los refractarios para hornos empleados en la producción de vajillas cerámicas, así como para los hornos para gres o porcelana.
- A pesar del alto contenido de fase amorfa que pueden tener los materiales mullitizados a partir de los catalizadores de FCC gastados, su resistencia mecánica es suficiente para poder soportar los esfuerzos suministrados por contacto deslizante con contracuerpos de  $\text{ZrO}_2$ , cuya dureza es aproximadamente 1,5 veces superior a la de la muestra y se requiere de contracuerpos tan duros como el de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (que tiene una dureza 2,6 veces mayor que la de la muestra) para poder

producir un desgaste severo hasta temperaturas de 1000 °C. No obstante, la alta porosidad de los materiales mullíticos, fabricados con dichos residuos, reduce sustancialmente su desempeño tribológico. Lo anterior permite indicar que los materiales mullitizados podrían ser parte de los constituyentes de los refractarios utilizados en los convertidores de craqueo catalítico en lecho fluidizado usados en la industria petrolera, donde operan a temperaturas que oscilan entre 800 y 1200 °C y se requiere que estos materiales presenten buena resistencia al desgaste producido por partículas que se desplazan a alta velocidad.

- Finalmente, la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  a los catalizadores de FCC gastados, que por su alto contenido de sílice, después de la mullitización presentan grandes cantidades de fases asociadas a la sílice residual (que no forman mullita por agotamiento de la alúmina), favorece la formación de una estructura constituida por mullita-alúmina, cuando la mezcla de los polvos es tratada 1500 °C durante dos horas. Los polvos de mullita-alúmina están siendo utilizados como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica para proteger sustratos expuestos a condiciones de desgaste abrasivo y de ataque químico a alta temperatura.

## 7 REFERENCIAS

- [1] Schacht. C, *Refractories Handbook*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004.
- [2] O. Krause, *Refractory Ceramics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Koblenz, 2013. doi:10.1002/14356007.a23\_001.pub2.
- [3] A. García-Prieto, M. Dos Ramos-Lotito, D. Gutiérrez-Campos, P. Pena, C. Baudín, Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1955–1970. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.020.
- [4] A. Villalba Weinberg, C. Varona, X. Chaucherie, D. Goeuriot, J. Poirier, Extending refractory lifetime in rotary kilns for hazardous waste incineration, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17626–17634. doi:10.1016/j.ceramint.2016.08.078.
- [5] A.M. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden, A. König, F. Abd EL-Raouf, M. Eltaher, M. Serry, Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4573–4592. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2015.08.018.
- [6] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, Z. Xie, Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7177–7183. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.004.
- [7] Y. Gong, Q. Zhang, H. Zhu, Q. Guo, G. Yu, Refractory failure in entrained-flow gasifier: Vision-based macrostructure investigation in a bench-scale OMB gasifier, *Appl. Energy.* 205 (2017) 1091–1099. doi:10.1016/J.APENERGY.2017.08.095.
- [8] A.M. Guzmán, D.I. Martínez, R. González, Corrosion-erosion wear of refractory bricks in glass furnaces, *Eng. Fail. Anal.* 46 (2014) 188–195. doi:10.1016/j.engfailanal.2014.09.003.
- [9] A.P. Luz, A.H.G. Gabriel, L.B. Consoni, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Self-reinforced high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2364–2375. doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.10.205.
- [10] A. Shahraki, S. Ghasemi-kahrizsangi, A. Nemati, Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 354–359. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.06.026.
- [11] S. Ghasemi-Kahrizsangi, M. Barati Sedeh, H. Gheisari Dehsheikh, A. Shahraki, M. Farooghi, Densification and properties of ZrO<sub>2</sub>nanoparticles added magnesia–doloma refractories, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15658–15663. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.021.
- [12] A. Ramezani, S.M. Emami, S. Nemat, Reuse of spent FCC catalyst, waste serpentine and kiln rollers waste for synthesis of cordierite and cordierite-mullite ceramics, *J. Hazard. Mater.* 338 (2017) 177–185. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.029.
- [13] M. Marafi, M.S. Rana, Refinery waste : the spent hydroprocessing catalyst and its recycling options, *WIT Trans. Ecol. Environ.* 202 (2016). doi:10.2495/WM160201.
- [14] G. Busca, P. Riani, G. Garbarino, G. Ziemacki, L. Gambino, E. Montanari, R. Millini, The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 486 (2014) 176–186. doi:10.1016/j.apcata.2014.08.011.
- [15] American Ceramic Society, *Advanced refractory technology How nanotechnology, research, and innovation save energy, preserve the environment, and earn profit*, 2013.
- [16] F. Vargas, E. Restrepo, J.E. Rodríguez, F. Vargas, L. Arbeláez, P. Caballero, J. Arias, E. López, G. Latorre, G. Duarte, Solid-state synthesis of mullite from spent

- catalysts for manufacturing refractory brick coatings, *Ceram. Int.* (2017). doi:10.1016/J.CERAMINT.2017.11.044.
- [17] United States Environmental Protection Agency, Criteria for the Definition of Solid Waste and Solid and Hazardous Waste Exclusions, EPA. (2018). <https://www.epa.gov/hw/criteria-definition-solid-waste-and-solid-and-hazardous-waste-exclusions>.
- [18] United States Environmental Protection Agency, Learn the Basics of Hazardous Waste, EPA. (2018). <https://www.epa.gov/hw/learn-basics-hazardous-waste>.
- [19] El Tiempo, Estos son los cambios que tendría el modelo de basuras en el país, El Tiempo. (2016). [www.eltiempo.com/vida/ciencia/nueva-politica-nacional-de-residuos-solidos-en-colombia-44404](http://www.eltiempo.com/vida/ciencia/nueva-politica-nacional-de-residuos-solidos-en-colombia-44404).
- [20] Minvivienda, Guía de Planeación Estratégica para el Manejo de Residuos Sólidos de Pequeños Municipios en Colombia, 2017. [http://www.minvivienda.gov.co/Documents/Guía de Manejo de Residuos 2017.pdf](http://www.minvivienda.gov.co/Documents/Guía%20de%20Manejo%20de%20Residuos%202017.pdf).
- [21] Guido Sonnemann, Eskinder Demisse Gemechu, Arne Remmen, Jeppe Frydendal, Allan Astrup Jensen, *Life Cycle Management: Implementing Sustainability in Business Practice*, Springer, Dordrecht, 2015. doi:10.1007/978-94-017-7221-1\_2.
- [22] Arne Remmen, Allan Astrup Jensen, Jeppe Frydendal, *Life cycle management. A business guide to sustainability*, United Nations Environment Programme UNEP, 2007.
- [23] C.H.L. Tempelman, X. Zhu, K. Gudun, B. Mezari, B. Shen, E.J.M. Hensen, Texture, acidity and fluid catalytic cracking performance of hierarchical faujasite zeolite prepared by an amphiphilic organosilane, *Fuel Process. Technol.* 139 (2015) 248–258. doi:10.1016/j.fuproc.2015.06.025.
- [24] F. Ferella, V. Innocenzi, F. Maggiore, Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 108 (2016) 10–20. doi:10.1016/j.resconrec.2016.01.010.
- [25] Grand View Research, Fluid Catalytic Cracking (FCC) Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies, and Forecasts, 2015 To 2022, (2016). [/www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fluid-catalytic-cracking-fcc-market](http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fluid-catalytic-cracking-fcc-market).
- [26] MarketsandMarkets, Refinery Catalyst Market by Type (FCC Catalysts, Hydrotreating Catalysts, Hydrocracking Catalysts, and Catalytic Reforming Catalysts), Ingredient (Zeolites, Metals, and Chemical Compounds), and Region - Global Forecast to 2022, 2017. [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/refinery-catalyst-advanced-technologies-and-global-market-84.html?gclid=EA1aIQobChMIqvSMuNaZ4wIVGLbICh2eDQTtEAAYASAAEgISKfD\\_BwE](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/refinery-catalyst-advanced-technologies-and-global-market-84.html?gclid=EA1aIQobChMIqvSMuNaZ4wIVGLbICh2eDQTtEAAYASAAEgISKfD_BwE).
- [27] E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J.D. Gehman, J.M. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process, *Fuel.* 109 (2013) 493–502. doi:10.1016/j.fuel.2013.02.053.
- [28] T. Chiranjeevi, R. Pragya, S. Gupta, D.T. Gokak, S. Bhargava, Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries, *Procedia Environ. Sci.* 35 (2016) 610–617. doi:10.1016/J.PROENV.2016.07.047.
- [29] A. Akah, Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review, *J. Rare Earths.* 35 (2017) 941–956. doi:10.1016/S1002-0721(17)60998-0.
- [30] Z. Zhao, Z. Qiu, J. Yang, S. Lu, L. Cao, W. Zhang, Y. Xu, Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent

- extraction techniques, *Hydrometallurgy*. 167 (2017) 183–188. doi:10.1016/j.hydromet.2016.11.013.
- [31] W. Wong-Ng, J.A. Kaduk, Q. Huang, L. Espinal, L. Li, J.W. Burrell, Investigation of NaY Zeolite with adsorbed CO<sub>2</sub> by neutron powder diffraction, *Microporous Mesoporous Mater.* 172 (2013) 95–104. doi:10.1016/j.micromeso.2013.01.024.
- [32] A. Dyer, Zeolites, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001: pp. 9859–9863. doi:10.1016/B0-08-043152-6/01784-8.
- [33] R. Sadeghbeigi, FCC Catalysts, in: *Fluid Catal. Crack. Handb.*, Elsevier, 2012: pp. 87–115. doi:10.1016/B978-0-12-386965-4.00004-5.
- [34] X. Du, H. Zhang, X. Li, Z. Tan, H. Liu, X. Gao, Cation location and migration in lanthanum-exchanged NaY zeolite, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 1599–1607. doi:10.1016/S1872-2067(11)60622-6.
- [35] X. Liu, S. Liu, Y. Liu, A potential substitute for CeY zeolite used in fluid catalytic cracking process, *Microporous Mesoporous Mater.* 226 (2016) 162–168. doi:10.1016/j.micromeso.2015.12.046.
- [36] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation, *Appl. Catal. A Gen.* 336 (2008) 89–100. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.039.
- [37] X. Du, H. Zhang, G. Cao, L. Wang, C. Zhang, X. Gao, Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub> introduction on vanadium tolerance of USY zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 206 (2015) 17–22. doi:10.1016/j.micromeso.2014.12.010.
- [38] M. Marafi, A. Stanislaus, Spent catalyst waste management: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 859–873. doi:10.1016/j.resconrec.2008.02.004.
- [39] Edward Restrepo, *Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica utilizando residuos de catalizadores usados en la refinación de petróleo*, Universidad de Antioquia, 2013.
- [40] H. Srichandan, S. Singh, K. Blight, A. Pathak, D.J. Kim, S. Lee, S.W. Lee, An integrated sequential biological leaching process for enhanced recovery of metals from decoked spent petroleum refinery catalyst: A comparative study, *Int. J. Miner. Process.* 134 (2015) 66–73. doi:10.1016/j.minpro.2014.11.002.
- [41] N. Arun, R. V. Sharma, A.K. Dalai, Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48 (2015) 240–255. doi:10.1016/j.rser.2015.03.074.
- [42] I. Asghari, S.M. Mousavi, F. Amiri, S. Tavassoli, Biobleaching of spent refinery catalysts: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1069–1081. doi:10.1016/j.jiec.2012.12.005.
- [43] S.A. Sadeek, H.S. Ahmed, E.A. ElShamy, H.A. El Sayed, A.A. Abd El Rahman, Hydrotreating of waste lube oil by rejuvenated spent hydrotreating catalyst, *Egypt. J. Pet.* 23 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.ejpe.2014.02.008.
- [44] J. Guziałowska-Tic, W.J. Tic, Analysis of the adverse impact of an iron-based combustion modifier for liquid fuels on human health, *J. Clean. Prod.* 174 (2018) 1527–1533. doi:10.1016/j.jclepro.2017.11.079.
- [45] M.E. Munawer, Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes, *J. Sustain. Min.* (2017). doi:10.1016/j.jsm.2017.12.007.
- [46] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, S. Velázquez, Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 12–17. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.011.
- [47] Rimvydas Stonys, Ina Pundienė, Valentin Antonovič, Stasys Goberis, Marius Aleknevičius, The Effect of Waste Oil-Cracking Catalyst on the Properties of MCC-Type Castable, *Mater. Sci.* 14 (2008) 59–62.



- <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.537.8829&rep=rep1&type=pdf>.
- [48] L.P. Garcia, R.T. da Cruz, S.R. Braganca, Waste catalyst as raw material in alumina-silica refractories, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* 226 (2012) 286–292. doi:10.1177/1464420712447224.
  - [49] E. Caicedo, R. Mejía, M. Gordillo, J. Torres, Reutilización de un residuo de la industria petrolera (FCC) en la producción de elementos constructivos, *Ing. y Univ.* 19 (2015) 7–25. <http://www.redalyc.org/html/477/47736230009/>.
  - [50] J. Tabares, Manual para la disposición de líquidos y sólidos en los laboratorios de la coordinación inspección de calidad de la Gerencia Complejo Barrancabermeja, Tecnologica de Pererira, 2007.
  - [51] Ecopetrol S.A, Reporte integrado de gestión sostenible, 2016. <https://www.ecopetrol.com.co/documentos/reportes-integrados-gestion-sostenible-2016.pdf>.
  - [52] J.F. Shackelford, R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*, Springer, New York, 2008. doi:10.1007/978-0-387-73362-3.
  - [53] H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. .
  - [54] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 329–344. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.
  - [55] Schneider Hartmut, Reinhard X. Fischer, Jürgen Schreuer, Mullite: Crystal Structure and Related Properties, *Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2948–2967. doi:10.1111/jace.13817.
  - [56] Frederic J. Klug, Svante Prochazka, Robert H. Doremus, Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region, *Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 750–759. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04875.x.
  - [57] D. Glymond, Fracture toughness and creep of mullite and mullite based composites, Imperial College London, 2014. <https://spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/24132>.
  - [58] I.A. Aksay, D.M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2343–2358. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06768.x.
  - [59] L.L. Sousa, A.D.V. Souza, L. Fernandes, V.L. Arantes, R. Salomão, Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9443–9454. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.328.
  - [60] Olga Burgos Montes, Síntesis y procesamiento coloidal de nanocomposites de alúmina-mullita, Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
  - [61] A. Tomba, M.A. Camerucci, G. Urretavizcaya, A.L. Cavalieri, M.A. Sainz, A. Caballero, Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite, *Ceram. Int.* 25 (1999) 245–252.
  - [62] Y. Saito, T. Motohashi, S. Hayashi, A. Yasumori, K. Okada, High thermal resistance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the selective leaching of calcined kaolin minerals, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1615. doi:10.1039/a605891d.
  - [63] D. Pereira, G. R. S. Biasibetti, R. V. Camerini, A. S. Pereira, Sintering of Mullite by Different Methods, *Mater. Manuf. Process.* 29 (2014) 391–396. doi:10.1080/10426914.2013.864400.
  - [64] Ricardo de la Torre García, Fabricación de mullita a partir de mezclas de cianita con bauxita y pseudobohemita, Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de

- Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2006. [http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/799/1430\\_2006\\_ESIQIE\\_MAESTRIA\\_delatorre\\_garcia\\_ricardo.pdf?sequence=1](http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/799/1430_2006_ESIQIE_MAESTRIA_delatorre_garcia_ricardo.pdf?sequence=1).
- [65] M.-L. Bouchetou, J.-P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou, Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance, *Ceram. Int.* 31 (2005) 999–1005. doi:10.1016/j.ceramint.2004.10.015.
- [66] A. Namirianian, M. Kalantar, Mullite synthesis and formation from kyanite concentrates in different conditions of heat treatment and particle size, *J. Mater. Sci. Eng.* 8 (2011) 29–36.
- [67] A.K. Chakraborty, *Phase Transformation of Kaolinite Clay*, Springer, n.d. doi:10.1007/978-81-322-1154-9.
- [68] A.H. De Aza, X. Turrillas, M.A. Rodriguez, T. Duran, P. Pena, Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1409–1421. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.034.
- [69] P. Ptáček, F. Frajkorová, F. Šoukal, T. Opravil, Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite, *Powder Technol.* 264 (2014) 439–445. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.047.
- [70] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715–720. doi:10.1016/S0272-8842(00)00009-2.
- [71] Juan Morales Gueto, *Tecnología de los Materiales Cerámicos*, Diaz de Santos, España, 2005.
- [72] E. Laita, B. Bauluz, Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing, *Appl. Clay Sci.* 152 (2018) 284–294. doi:10.1016/j.clay.2017.11.025.
- [73] I. Ganesh, J.M.F. Ferreira, Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2007–2015. doi:10.1016/j.ceramint.2008.11.008.
- [74] M. Yan, Y. Li, Y. Sun, L. Li, S. Tong, J. Sun, Controllable preparation and synthetic mechanism of mullite from the bauxite with Fe-rich oxide content, *Mater. Chem. Phys.* 202 (2017) 245–250. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.09.017.
- [75] H.-J. Kleebe, F. Siegelin, T. Straubinger, G. Ziegler, Conversion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2521–2533. doi:10.1016/S0955-2219(01)00275-8.
- [76] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan, Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2519–2525. doi:10.1016/S0955-2219(00)00125-4.
- [77] R.D. Sahnoun, J. Bouaziz, Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1–7. doi:10.1016/J.CERAMINT.2011.06.058.
- [78] A. Ruíz-Conde, J. Pascual Cosp, E. Garzón Garzón, L. Morales, M. Raigón Pichardo, P.J. Sánchez-Soto, Processing of mullite and mullite-based ceramic composites from metal wastes and by-products of mining, in: 1st Spanish Natl. Conf. Adv. Mater. Recycl. Eco – Energy Madrid, 12-13 Novemb. 2009 S04-15, 2009: pp. 144–147. <http://digital.csic.es/handle/10261/18496> (accessed November 27, 2015).
- [79] M.F. Serra, M.S. Conconi, M.R. Gauna, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff,

- Mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2016) 61–67. doi:10.1016/J.JASCER.2015.11.003.
- [80] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G. Fantozzi, Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* (2018). doi:10.1016/j.bsecv.2018.01.001.
- [81] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane, Recent advances in silica-alumina refractory: A review, *J. Asian Ceram. Soc.* (2014). doi:10.1016/j.jascer.2014.03.001.
- [82] Abdellatif El Bakalli, Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium, University of Orléans, 2008. ftp://ftp.univ-orleans.fr/theses/abdellatif.elbakkali\_1884.pdf.
- [83] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane, Effect of andalusite rich schist grain size and the addition of metallic aluminum powder on the properties of silica–alumina refractory, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) 351–355. doi:10.1016/j.jascer.2013.10.002.
- [84] ASTM C27-98 (Reapproved 2018), Standard Classification of Fireclay and High-Alumina Refractory Brick, 2018.
- [85] J. Poirier, F. Qafssaoui, J.P. Ildefonse, M.L. Bouchetou, Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1557–1568. doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.10.012.
- [86] P. Prigent, M.L. Bouchetou, J. Poirier, Andalusite: An amazing refractory raw material with excellent corrosion resistance to sodium vapours, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2287–2296. doi:10.1016/j.ceramint.2011.03.024.
- [87] J.Z. Yang, M.H. Fang, Z.H. Huang, X.Z. Hu, Y.G. Liu, H.R. Sun, J.T. Huang, X.C. Li, Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 283–289. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.017.
- [88] C.N. Djangang, A. Elimbi, U.C. Melo, G.L. Lecomte, C. Nkoumbou, J. Soro, J.P. Bonnet, P. Blanchart, D. Njopwouo, Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1207–1213. doi:10.1016/J.CERAMINT.2007.02.012.
- [89] S. Jin, H. Harmuth, D. Gruber, Compressive creep testing of refractories at elevated loads-Device, material law and evaluation techniques, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4037–4042. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.034.
- [90] M.E. Longhin, D.L. Shelleman, J.R. Hellmann, A methodology for the accurate measurement of uniaxial compressive creep of refractory ceramics, *Measurement*. 111 (2017) 69–83. doi:10.1016/j.measurement.2017.07.016.
- [91] P. Pilate, V. Lardot, F. Cambier, E. Brochen, Contribution to the understanding of the high temperature behavior and of the compressive creep behavior of silica refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 813–822. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.019.
- [92] A.G.T. Martínez, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, Fluencia en materiales refractarios, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 52 (2013) 207–224. doi:10.3989/cyv.262013.
- [93] H. Ivankovic, E. Tkalcec, R. Rein, H. Schmidt, Microstructure and high temperature 4-point bending creep of sol-gel derived mullite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1637–1646. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.257.
- [94] R. Torrecillas, J.M. Calderón, J.S. Moya, M.J. Reece, C.K.L. Davies, C. Olagnon,

- G. Fantozzi, Suitability of mullite for high temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2519–2527. doi:10.1016/S0955-2219(99)00116-8.
- [95] A.. de Arellano-López, J.. Meléndez-Martínez, T.. Cruse, R.. Koritala, J.. Routbort, K.. Goretta, Compressive creep of mullite containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Acta Mater.* 50 (2002) 4325–4338. doi:10.1016/S1359-6454(02)00264-1.
- [96] H. Ohira, M.G.M.U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba, S. Sōrniya, Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 225–229. doi:10.1016/0955-2219(95)00155-7.
- [97] Y. Okamoto, H. Fukudome, K. Hayashi, T. Nishikawa, Creep deformation of polycrystalline mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1990) 161–168. doi:10.1016/0955-2219(90)90013-6.
- [98] R.L. Tsai, R. Raj, Creep fracture in ceramics containing small amounts of a liquid phase, *Acta Metall.* 30 (1982) 1043–1058. doi:10.1016/0001-6160(82)90001-3.
- [99] F. Wakai, Step model of solution-precipitation creep, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 1163–1172. doi:10.1016/0956-7151(94)90133-3.
- [100] P. Fielitz, G. Borchardt, M. Schmücker, H. Schneider, M. Wiedenbeck, D. Rhede, S. Weber, S. Scherrer, Secondary Ion Mass Spectroscopy Study of Oxygen-18 Tracer Diffusion in 2/1-Mullite Single Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2845–2848. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb01103.x.
- [101] P. Fielitz, G. Borchardt, M. Schmucker, H. Schneider, P. Willich, Oxygen Grain-Boundary Diffusion in Polycrystalline Mullite Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2232–2236. doi:10.1111/j.1151-2916.2004.tb07497.x.
- [102] Z.-Y. Deng, T. Kobayashi, Compressive Creep Behavior of SiC Fiber-Reinforced Mullite Matrix Composites, in: Don Bray (Ed.), *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2008: pp. 129–136. doi:10.1002/9780470294482.ch15.
- [103] E. Tkalcec, R. Nass, T. Krajewski, R. Rein, H. Schmidt, Microstructure and mechanical properties of slip cast sol-gel derived mullite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1089–1099. doi:10.1016/S0955-2219(98)00013-2.
- [104] C. Wolf, R. Kauermann, H. Hübner, J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, Effect of mullite-zirconia additions on the creep behaviour of high-alumina refractories, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 913–920. doi:10.1016/0955-2219(95)93618-D.
- [105] R. W. Evans, P. J. Scharning, B. Wilshire, Creep of CaO/MgO refractories, *Mater. Sci.* 20 (1985) 4163–4168. <https://aplicacionesbiblioteca.udea.edu.co:3196/article/10.1007/BF00552412>.
- [106] Y. Zou, A. Huang, L. Fu, H. Gu, Effect of lightweight refractories on the cleanness of bearing steels, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.112.
- [107] G.N. ZIRCZY, Evaluation of Abrasion-Resistant Monolithic Refractories, *Am. Ceram. Soc.* 8 (1987) 9–12.
- [108] T. Senda, J. Drennan, R. McPherson, Sliding Wear of Oxide Ceramics at Elevated Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3018–3024. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb09077.x.
- [109] S. Taktak, M.S. Baspinar, Wear and friction behaviour of alumina/mullite composite by sol-gel infiltration technique, *Mater. Des.* 26 (2005) 459–464. doi:10.1016/j.matdes.2004.07.012.
- [110] Peng Cai, Yanming Wang, Tingmei Wang, Qihua Wang, Improving tribological behaviors of friction material by mullite, *Tribol. Int.* 93 (2016) 283–288. doi:dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.039.
- [111] H. Jin, Z. Shi, X. Li, Y. Li, H. Xia, Z. Xu, G. Qiao, Effect of rare earth oxides on the microstructure and properties of mullite/hBN composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3356–3362. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.179.

- [112] Yulong An, Xiaoqin Zhao, Guoliang Hou, Huidi Zhou, Jie Chen, Jianmin Chen, Tribological and Thermal Properties of Mullite Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying, *Therm. Spray Technol.* 23 (2014) 410–419. doi:10.1007/s11666-013-0011-z.
- [113] G. Hou, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen, Effect of critical plasma spraying parameter on microstructure and wear behavior of mullite coatings, *Tribol. Int.* 94 (2016) 138–145. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.031.
- [114] X. Zhao, S. Li, G. Hou, Y. An, H. Zhou, J. Chen, Influence of doping graphite on microstructure and tribological properties of plasma sprayed 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2SiO<sub>2</sub> coating, *Tribol. Int.* 101 (2016) 168–177. doi:10.1016/j.triboint.2016.04.028.
- [115] C. Domínguez, J. Chevalier, R. Torrecillas, G. Fantozzi, Microstructure development in calcium hexaluminate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 381–387. doi:10.1016/S0955-2219(00)00143-6.
- [116] D. Asmi, I.M. Low, Physical and mechanical characteristics of in-situ alumina/calcium hexaluminate composites, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 1735–1738. doi:10.1023/A:1006683421321.
- [117] R.X. Fischer, H. Schneider, Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review, *Eur. J. Mineral.* 20 (2008) 917–933. doi:10.1127/0935-1221/2008/0020-1831.
- [118] K. Hoffmann, T.J.N. Hooper, H. Zhao, U. Kolb, M.M. Murshed, M. Fischer, H. Lührs, G. Nénert, P. Kudějová, A. Senyshyn, H. Schneider, J. V. Hanna, T.M. Gesing, R.X. Fischer, Crystal chemical characterization of mullite-type aluminum borate compounds, *J. Solid State Chem.* 247 (2017) 173–187. doi:10.1016/j.jssc.2016.12.027.
- [119] D.T.G. A.P. Luz, S. Lopes, V.C. Pandolfelli, Advanced refractory castables containing novel alumina and silica-based binders, in: *Proc. Alafar Congr. 2016, San Carlos de Bariloche, Argentina, 2016*: pp. 1–11.
- [120] A.P. Luz, J.H. Gagliarde, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, B<sub>4</sub>C mineralizing role for mullite generation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> refractory castables, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12167–12178. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.075.
- [121] A.P. Luz, A.H.G. Gabriel, L.B. Consoni, C.G. Aneziris, V.C. Pandolfelli, Self-reinforced high-alumina refractory castables, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2364–2375. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.205.
- [122] A.P. Luz, S.J.S. Lopes, D.T. Gomes, V.C. Pandolfelli, High-alumina refractory castables bonded with novel alumina-silica-based powdered binders, *Ceram. Int.* 44 (2018) 9159–9167. doi:10.1016/j.ceramint.2018.02.124.
- [123] Y. Wang, R.S. Lima, C. Moreau, E. Garcia, J. Guimaraes, P. Miranzo, M. Osendi, Mullite Coatings Produced by APS and SPS: Effect of Powder Morphology and Spray Processing on the Microstructure, Crystallinity and Mechanical Properties, in: *Proc. 2009 Int. Therm. Spray Conf. Expo., NRC Publications Archive, Las Vegas, Nevada, 2009*. <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/accepted/?id=9618ce6c-f1ed-439b-931a-9a460e1cb000>.
- [124] S. Li, X. Zhao, Y. An, W. Deng, G. Hou, E. Hao, H. Zhou, J. Chen, Effect of deposition temperature on the mechanical, corrosive and tribological properties of mullite coatings, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6719–6729. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.087.
- [125] M.A. Zavareh, A.A.D.M. Sarhan, B.B.A. Razak, W.J. Basirun, Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14267–14277.

- doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.017.
- [126] C. Cano, E. Garcia, A.L. Fernandes, M.I. Osendi, P. Miranzo, Mullite/ZrO<sub>2</sub> coatings produced by flame spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2191–2197. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.021.
- [127] F. Vargas, *Élaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques*, Université de Limoges, 2010.
- [128] Davis & Associates, *Handbook of Thermal Spray Technology*, 2004.
- [129] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Second, John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [130] ASTM C702/702M-18, *Standard Practice for Reducing Samples of Aggregate to Testing Size*, (2018).
- [131] ASTM C136/C136M-14, *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*, 2014.
- [132] ASTM E1920 – 03 (2014), *Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings*, 2014.
- [133] Danish Technological Institute., Danish Technological Institute. Tools for concrete. 4C-Packing., (2009). [www.dti.dk/4c-packing/user-s-manual/2783,3](http://www.dti.dk/4c-packing/user-s-manual/2783,3).
- [134] ASTM C24-09 (Reapproved 2018), *Standard Test Method for Pyrometric Cone Equivalent ( PCE ) of Fireclay and High Alumina Refractory Materials 1*, n.d. doi:10.1520/C0024-09R13.2.
- [135] ASTM C20-00 (Reapproved 2015), *Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water 1*, n.d. doi:10.1520/C0020-00R15.
- [136] ASTM C1327-15, *Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, n.d.
- [137] D. B. Marshall, Tatsuo Noma, A.G. Evans, *A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements*, 1982.
- [138] ASTM 1326 (2018), *Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, n.d.
- [139] G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN, D.B. MARSHALL, *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [140] GAMMA-ERECOS, *Ladrillos refractarios silico-aluminosos altamente quemados*, (n.d.). <https://www.gamma.com.co/categorias/refractarios-silico-aluminosos-ladrillos/>.
- [141] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, *Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin*, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1435–1443. doi:10.1016/j.ceramint.2006.06.009.
- [142] B. Amrane, E. Ouedraogo, B. Mamen, S. Djaknoun, N. Mesrati, *Experimental study of the thermo-mechanical behaviour of alumina-silicate refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays*, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3217–3227. doi:10.1016/J.CERAMINT.2011.05.095.
- [143] E. AdabiFiroozjaei, P. Koshy, C.C. Sorrell, *Effects of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables with molten Al-alloy*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1463–1471. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.023.
- [144] J.-H. Li, H.-W. Ma, W.-H. Huang, *Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the properties of mullite*

- ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1535–1539. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.059.
- [145] J. Roy, N. Bandyopadhyay, S. Das, S. Maitra, Role of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the formation of chemical mullite from aluminosilicate precursor, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1603–1608. doi:10.1016/j.ceramint.2010.02.038.
- [146] Inacio Regiani, W.L.E. Magalhaes, D.P.F. de Souza, C.O. Paiva-Santos, M.F. de Souza, Nucleation and Growth of Mullite Whiskers from Lanthanum-Doped Aluminosilicate Melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2002) 232–238. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00071.x/pdf>.
- [147] L.. Kong, T.. Zhang, J. Ma, F. Boey, R.. Zhang, Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 372 (2004) 290–299. doi:10.1016/j.jallcom.2003.10.022.
- [148] Carlos Márquez, Roger Solano, María Arrieta, Vanessa Chávez, Roselyn Atencio, Eduardo González, Douglas Rodríguez, Síntesis y caracterización de zeolitas Y desaluminadas para la reacción de alquilación de benceno con dodeceno, *Cienica.* 22 (2014) 121–128. <http://www.produccioncientifica.luz.edu.ve/index.php/ciencia/article/view/19828>.
- [149] Hyun Na Kim, Sung Keun Lee, Temperature-induced amorphization of Na-zeolite A: A view from multi-nuclear high-resolution solid-state NMR, *Am. Mineral.* 99 (2014) 1996–2007.
- [150] C.J. Elles-Pérez, A. Muñoz-Acevedo, A. Guzmán, H. Camargo, J. Henao, Evaluation of heavy crude oil from a water-oil model system as starting material for the preparation of adsorbents type NaY zeolite-templated carbon, *J. Environ. Manage.* 196 (2017) 466–475. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.049.
- [151] Angela X. Moreno Erazo, Obtención tecnológica de mullita a partir de arcillas y caolines refractarios argentinos, y alúmina calcinada ó alúminas hidratadas, Universidad Nacional de la Plata, 2014.
- [152] Laila Fillali, Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional, Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- [153] A. Eshargghawi, Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Université De Limoges, 2009. [https://www.academia.edu/22419316/Élaboration\\_de\\_matériaux\\_poreux\\_à\\_base\\_de\\_mullite\\_par\\_procédé\\_SHS](https://www.academia.edu/22419316/Élaboration_de_matériaux_poreux_à_base_de_mullite_par_procédé_SHS).
- [154] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study, *Thermochim. Acta.* 501 (2010) 24–29. doi:10.1016/j.tca.2009.12.018.
- [155] L.H. Chagas, G.S.G. De Carvalho, R.A.S. San Gil, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, R. Diniz, Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An<sup>27</sup>Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies, *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 216–222. doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.072.
- [156] R. Dimitrijevic, V. Dondur, P. Vulic, S. Markovic, S. Macura, Structural characterization of pure Na-nephelines synthesized by zeolite conversion route, *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 1623–1633. doi:10.1016/j.jpcs.2004.03.005.
- [157] Amir C. Akhavan, The quartz page, (2012). [http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html).
- [158] V. Mandic, E. Tkalcec, S. Kurajica, The influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on sol-gel derived mullite densification behavior, Zagreb, 2008. [https://bib.irb.hr/datoteka/394223.The\\_influence\\_of\\_La2O3\\_on\\_sol-](https://bib.irb.hr/datoteka/394223.The_influence_of_La2O3_on_sol-)

- gel\_derived\_mullite\_densification\_behavior-Abstract.doc.
- [159] N. Sadiki, J.P. Coutures, C. Fillet, J.L. Dussossoy, Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses, *J. Nucl. Mater.* 348 (2006) 70–78. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.09.003.
- [160] E. of the I. of M. and L. on the F.S. of Mullite, Evaluation of the Influence of MgO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Fast Sintering of Mullite, *Mater. Res.* 18 (2015) 42–53. doi:http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.264814.
- [161] Haydn H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonities, Palygorskite, Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier B.V., 2007.
- [162] M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge, *Ceram. Int.* 34 (2008) 593–597. doi:10.1016/j.ceramint.2006.12.005.
- [163] C. Sadik, I.-E. El Amrani, A. Albizane, Processing and characterization of alumina–mullite ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 310–316. doi:10.1016/j.jascer.2014.07.006.
- [164] Ibram Ganesh, José M.F. Ferreira, Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2007–2015. doi:10.1016/J.CERAMINT.2008.11.008.
- [165] K.-H. Yang, J.-H. Wu, C.-S. Hsi, H.-Y. Lu, Morphologically Textured Mullite in Sintered Tape-Cast Kaolin, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 938–944. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04172.x.
- [166] J.G. Fisher, K. Chang, P.F. James, P.F. Messer, H.A. Davies, Ceramic flake formation in the aluminosilicate system by plasma spraying, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1625–1632. doi:10.1007/s10853-005-0662-3.
- [167] W. Wang, Z. Shi, Z. Wang, S. Wang, Phase transformation and properties of high-quality mullite ceramics synthesized using desert drift sands as raw materials, *Mater. Lett.* 221 (2018) 271–274. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.162.
- [168] E. Gregorová, W. Pabst, T. Uhlířová, V. Nečina, M. Veselý, I. Sedlářová, Processing, microstructure and elastic properties of mullite-based ceramic foams prepared by direct foaming with wheat flour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 109–120. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.028.
- [169] M.I. Osendi, C. Baudín, Mechanical Properties of Mullite Materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 217–224. doi:10.1016/0955-2219(95)00133-6.
- [170] N. CLAUSSEN, J. JAHN, Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 228–229. doi:10.1111/j.1151-2916.1980.tb10700.x.
- [171] J.-M. Wu, C.-M. Lin, Effect of CeO<sub>2</sub> on reaction-sintered mullite-ZrO<sub>2</sub> ceramics, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 4631–4636. doi:10.1007/BF00612398.
- [172] K. Das, B. Mukherjee, G. Banerjee, Effect of yttria on mechanical and microstructural properties of reaction sintered mullite-zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1771–1777. doi:10.1016/S0955-2219(98)00095-8.
- [173] F. Tancret, F. Osterstock, Indentation behaviour of porous materials: Application to the Vickers indentation cracking of ceramics, *Philos. Mag.* 83 (2003) 125–136. doi:10.1080/0141861021000013796.
- [174] C.H.H. Hsiung, A.J. Pyzik, F. De Carlo, X. Xiao, S.R. Stock, K.T. Faber, Microstructure and mechanical properties of acicular mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 503–513. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.017.
- [175] H. Rhanim, C. Olagnon, G. Fantozzi, R. Torrecillas, Experimental characterisation



- of high temperature creep resistance of mullite, *Ceram. Int.* 23 (1997) 497–507. doi:10.1016/S0272-8842(96)00061-2.
- [176] H. Rhanim, C. Olagnon, G. Fantozzi, A. Azim, High-temperature deformation of mullite and analysis of creep curves, *Mater. Res. Soc.* 18 (2003) 1771–1776. doi:https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0246.
- [177] A.A. Wereszczak, T.P. Kirkland, W.F. Curtis, Creep of CaO/SiO<sub>2</sub>-containing MgO refractories, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 215–227. doi:10.1023/A:1004427314573.
- [178] D. Glymond, M. Vick, M.-J. Pan, F. Giuliani, L.J. Vandeperre, Creep of mullite zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3607–3611. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.038.
- [179] C. Baudín, M.P. Villar, Microstructural and microchemical analysis of the creep damage in mullite tested in flexure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2647–2655. doi:10.1016/S0955-2219(02)00129-2.
- [180] E. Fernandez, C. Baudín, Creep damage in different 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>mullites tested in 4-point bending, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2243–2251. doi:10.1016/S0955-2219(00)00324-1.
- [181] E. Tkalcic, R. Nass, T. Krajewski, R. Rein, H. Schmidt, Microstructure and mechanical properties of slip cast sol-gel derived mullite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1089–1099. doi:10.1016/S0955-2219(98)00013-2.
- [182] J.E. Pitchford, R.J. Stearn, A. Kelly, W.J. Clegg, Effect of Oxygen Vacancies on the Hot Hardness of Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1167–1168. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00807.x.
- [183] Gwidon Stachowiak, Andrew Batchelor, *Engineering Tribology*, Third Edit, Elsevier, 2006. doi:10.1016/B978-0-7506-7836-0.X5000-7.
- [184] T. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, D. Shin, Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics, *Wear.* 245 (2000) 53–60. doi:10.1016/S0043-1648(00)00465-8.
- [185] Sebastian ursula Baron, Evaluación tribológica a alta temperatura de recubrimientos de mullita y alúmina/mullita obtenidos mediante proyección térmica sobre un sustrato silico-aluminoso, para su posible implementación en el mejoramiento de la resistencia al desgaste, Universidad de Antioquia, 2018.
- [186] S. Li, X. Zhao, Y. An, W. Deng, G. Hou, E. Hao, H. Zhou, J. Chen, Effect of deposition temperature on the mechanical, corrosive and tribological properties of mullite coatings, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6719–6729. doi:10.1016/j.ceramint.2018.01.087.
- [187] A.P. Luz, A.B. Silva Neto, T. Santos, J. Medeiros, V.C. Pandolfelli, Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9063–9070. doi:10.1016/j.ceramint.2013.05.001.
- [188] H. Salimijazi, M. Hosseini, J. Mostaghimi, L. Pershin, T.W. Coyle, H. Samadi, A. Shafyei, Plasma Sprayed Coating Using Mullite and Mixed Alumina/Silica Powders, *J. Therm. Spray Technol.* 21 (2012) 825–830. doi:10.1007/s11666-012-9766-x.
- [189] S. Li, Y. An, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen, G. Hou, Bioinspired Smart Coating with Superior Tribological Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 16745–16749. doi:10.1021/acsami.7b03986.