

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN QUÍMICA

Valorización de un residuo de catalizador de la industria petroquímica en la fabricación de materiales cerámicos

*Valorisation of a catalyst residue from the petrochemical
industry in the manufacture of ceramic materials*

Trabajo Fin de Grado
Rafael Carrizosa Muñoz

Institución externa: Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja-CSIC
Departamento de la institución externa: Materiales
Departamento de la universidad: Geología y Geoquímica

Curso 2022/2023

*Antes y por encima de todo cálculo está la idea,
moldeadora del material en forma resistente,
para cumplir su misión.*

–Eduardo Torroja

Agradezco sinceramente todo el apoyo, dedicación y ayuda ilimitada
a Maximina Romero Pérez y a todos los miembros del grupo
“Materiales y Energía para un Desarrollo Sostenible”, que con su
dirección han hecho posible la realización de este trabajo.
A mis padres y toda la gente que me rodea, por su cariño y confianza.

ÍNDICE

RESUMEN Y ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	2
2. OBJETIVOS.....	4
3. PLAN DE TRABAJO	4
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	5
5. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	7
6. MÉTODOS	8
6.1 Estudio de la cinética de cristalización global mediante ATD	8
6.2 Estudio de la cinética de cristalización de las fases mullita y corindón mediante DRX	10
6.3 Propiedades físicas y ensayos mecánicos	11
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
7.1 Caracterización de los residuos	11
7.2 Optimización de las variables de procesado para la síntesis de mullita	13
7.3 Efecto del exceso de sílice en la generación de mullita.....	15
7.4 Síntesis de mullita con energía solar concentrada	15
7.5 Cinética de cristalización del residuo Ni-Mo mediante ATD	16
7.6 Cinética de cristalización de las fases mullita y corindón mediante DRX	21
7.7 Propiedades físicas y ensayos mecánicos	24
8. CONCLUSIONES	25
9. CONSIDERACIONES FINALES	26
BIBLIOGRAFÍA	27

RESUMEN Y ABSTRACT

La industria petroquímica emplea catalizadores basados en metales de transición y soportados sobre alúmina-sílice para disminuir el contenido de azufre en las gasolinas (proceso de hidrodesulfuración). Durante la hidrodesulfuración (HDS), los catalizadores se degradan y no pueden ser regenerados, por lo que tras extraer los metales que lo componen, queda el soporte como residuo. En este estudio, se ha conseguido sintetizar materiales cerámicos basados en mullita a partir de un residuo de catalizador Ni-Mo. Dado que la relación alúmina/sílice del residuo es mayor que la relación estequiométrica de la mullita, se emplea ceniza de cáscara de arroz (CCA) como aporte de sílice para aumentar la cantidad de mullita obtenida. El producto sintetizado por tratamiento térmico presenta alta cristalinidad, con mullita y corindón como principales fases cristalinas. También se ha conseguido sintetizar mullita empleando energía solar concentrada, lo que plantea una tecnología alternativa para la fabricación de materiales cerámicos. El estudio de la cinética global de cristalización del residuo Ni-Mo, ha permitido deducir un crecimiento bidimensional de cristales, con un mecanismo de cristalización predominantemente controlado por difusión en volumen, a partir de un número constante de núcleos. Además, el estudio de la cinética de cristalización de la mullita en el residuo Ni-Mo y Ni-Mo + 25% CCA muestra un crecimiento tridimensional de mullita, formando poliedros, con un mecanismo de cristalización dependiente del aporte de CCA en la composición. Las propiedades físicas del material cerámico fueron evaluadas mediante la determinación de la densidad y de los coeficientes de dilatación térmicos. Las propiedades mecánicas se evaluaron mediante ensayos de compresión y flexión a tres puntos.

The petrochemical industry uses transition metal-based catalysts supported on alumina-silica to reduce the sulphur content of gasoline (hydrodesulphurization process). During hydrodesulphurisation (HDS), the catalysts degrade and cannot be regenerated, so that after the metals are removed, the support remains as waste. In this work, mullite-based ceramic materials have been synthesised from a Ni-Mo catalyst waste. Since the alumina/silica ratio of the waste is higher than the stoichiometric ratio of the mullite, rice husk ash (CCA) is used as a silica contributor to increase the amount of mullite produced. The product synthesised using heat treatment shows high crystallinity, with mullite and corundum as the main crystalline phases. It has also been possible to synthesise mullite using concentrated solar energy, which offers an emerging alternative technology for the manufacture of ceramic materials. The study of the global crystallisation kinetics of the Ni-Mo waste has allowed the deduction of a two-dimensional crystal growth, with a crystallisation mechanism mainly controlled by volume diffusion, from a constant number of nuclei. Furthermore, the study of the crystallisation kinetics of mullite in the Ni-Mo and Ni-Mo + 25% CCA residue shows a three-dimensional growth of mullite, forming polyhedrons, with a crystallisation mechanism dependent on the contribution of CCA to the composition. The physical properties of the ceramic material were evaluated by the determination of density and thermal expansion coefficients. The mechanical properties were evaluated by compression and three-point flexural tests.

Palabras clave: residuo HDS, mullita, energía solar concentrada, cinética de cristalización, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En la actualidad, la industria petroquímica desempeña un papel fundamental en la economía global, generando empleo y fomentando el crecimiento económico a nivel mundial. La alta demanda de petróleo se debe a que además de combustibles, del petróleo derivan otros productos básicos (etileno, benceno, tolueno, etc.) que son utilizados como materias primas en la producción de una amplia gama de productos químicos, como plásticos, resinas, pinturas, fertilizantes, productos farmacéuticos, etc.¹.

Hasta la fecha, se calcula que en la síntesis del 60% de los productos químicos y en el 90 % de los procesos químicos se emplean catalizadores². En el ámbito concreto del refino del petróleo, se utilizan catalizadores en los procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC), hidrodesulfuración (HDS) o reformado catalítico (CR), entre otros³. Según el informe proporcionado por Stratas Advisors en 2019, la demanda global de catalizadores en las refinerías alcanzó 831 mil toneladas/año en 2018, de las cuales 119 mil toneladas/año correspondieron a los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotratamiento⁴.

Para cumplir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), la industria petroquímica se ve obligada a reducir el contenido de azufre en gasolinas hasta los niveles fijados por la UE, que son de 10 ppm⁵. Para lograr esta reducción, el proceso más utilizado es la hidrodesulfuración, el cual requiere de catalizadores diseñados específicamente para este proceso. El azufre tiene una alta afinidad por los metales de transición, formando sulfuros y posibilitando, de esta forma, la ruptura de enlaces C-S y con ello la eliminación del azufre de manera selectiva⁶. Los catalizadores basados en metales, como Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W, han demostrado ser altamente eficientes en este proceso, ya que presentan una alta selectividad y capacidad de hidrogenación de anillos aromáticos. Estos catalizadores se suelen soportar sobre materiales como sílice⁷, alúmina⁸ o una combinación de ambos⁹, ya que de esta manera se mejora el rendimiento y la efectividad del proceso HDS. Además, este tipo de soportes permiten aumentar la superficie y resistencia mecánica del catalizador, así como optimizar la dispersión de la fase activa.

Durante el proceso HDS, los catalizadores se degradan debido a la adsorción de sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos y metales como hierro, níquel, cobre y vanadio, contenidos en los crudos. Estos contaminantes inhiben la función de los centros activos del catalizador⁵. Los catalizadores empleados en HDS no pueden ser regenerados y deben ser reemplazados una vez que su rendimiento disminuye por debajo de unos límites establecidos. Por este motivo, una vez el catalizador deja de ser efectivo, se extraen los metales que lo componen y solo queda el soporte catalítico como residuo¹⁰. Este soporte se considera como un residuo peligroso por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés)¹¹. En la actualidad, los residuos de catalizador son depositados en vertederos ocupando grandes extensiones de terreno, lo cual plantea un problema ambiental significativo. Estos residuos pueden contaminar los suelos y las aguas cercanas, generando impactos negativos en el medioambiente¹².

Bajo el modelo de economía lineal, el problema de los residuos de catalizadores y sus riesgos inherentes seguirían agravándose en los próximos años. En cambio, en el marco de una economía circular, los residuos

de catalizadores generados en la industria petroquímica podrían considerarse como materias primas secundarias para otros procesos, en lugar de ser fuente de contaminación y riesgo.

En este trabajo se estudian residuos de catalizador Ni-Mo, compuesto por un soporte de alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) y una aleación, principalmente de molibdeno-níquel, en la que el molibdeno actúa como metal activo y el níquel como promotor catalítico. Tras la recuperación de los metales, la alúmina puede ser utilizada en la preparación de morteros, en el pavimentado de carreteras o como relleno en la construcción¹³, mientras que el mayor uso que se le puede dar a la sílice es como adsorbente en tratamiento de aguas residuales¹⁴. No obstante, la combinación de alúmina y sílice puede dar lugar, bajo las condiciones adecuadas, a la formación de aluminosilicatos. Entre éstos, la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) destaca debido a sus excelentes propiedades: alto punto de fusión, bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia a altas temperaturas y al choque térmico, entre otras¹⁵. Estas propiedades tecnológicas hacen que la mullita se utilice en diferentes aplicaciones, como por ejemplo materiales refractarios o como sustrato en convertidores catalíticos¹⁶.

La mullita es un mineral que cristaliza en el sistema ortorrómbico y es escaso en la naturaleza, solo existen cantidades relevantes en la Isla de Mull (Escocia). Por tanto, su producción se lleva a cabo mediante síntesis artificial. Actualmente, la producción de mullita a gran escala se lleva a cabo mediante un proceso en estado sólido, en el que minerales como caolinita, bauxita o alúmina se mezclan con arena de cuarzo en un horno de arco eléctrico a temperaturas superiores a 2000 °C¹⁷. Sin embargo, las reservas mundiales de caolín, principal materia prima para la obtención de mullita, están disminuyendo drásticamente debido a su elevada demanda para la producción de papel y materiales cerámicos¹⁸. Por ello, es necesario la búsqueda de vías alternativas de síntesis de mullita, a partir de materias primas menos comunes y de bajo coste, como son los residuos inorgánicos.

Por otra parte, la producción de mullita requiere una cantidad significativa de energía, debido a las altas temperaturas que se deben alcanzar en el proceso de síntesis. Los hornos cerámicos convencionales se alimentan principalmente de energía producida por la combustión de materias primas fósiles, como gas natural, carbón o petróleo, lo que contribuye al aumento de la huella de carbono. Actualmente, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha alcanzado niveles preocupantes, con 424 ppm a nivel mundial¹⁹. Por lo tanto, es necesario considerar cambios en la industria cerámica para poder abordar esta alarmante situación. En este contexto, la energía solar concentrada (ESC) se presenta como una forma de energía renovable que puede ser utilizada en procesos de alta demanda energética. La ESC permite concentrar la radiación solar en un punto focal, generando calor que puede ser utilizado en la síntesis de materiales cerámicos basados en mullita. Al aprovechar esta fuente de energía limpia y sostenible, se puede reducir significativamente la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar los impactos ambientales asociados a la emisión de gases de efecto invernadero.

Estudios previos han demostrado que se puede sintetizar mullita, mediante síntesis en estado sólido a 1150 °C, empleando el residuo de catalizador Ni-Mo como materia prima. Las variables que más influyen en la cristalización de mullita son la temperatura y el tiempo de calentamiento. En el catalizador Ni-Mo la relación alúmina/sílice es de 6,8, que es superior al valor de 2,5 correspondiente a la relación estequiométrica

de la mullita. Por lo tanto, para optimizar la formación de mullita a partir del residuo Ni-Mo, es necesario un aporte adicional de sílice.

Una alternativa para incorporar sílice como materia prima secundaria es la cáscara de arroz, que es un subproducto resultante del proceso de molienda del arroz. Esta cáscara se utiliza comúnmente como combustible para generar energía en un proceso de combustión directa²⁰. Sin embargo, el residuo de ceniza de cáscara de arroz (CCA), que se genera tras la combustión, es depositado en vertederos y puede suponer un problema medioambiental similar al residuo de catalizador Ni-Mo. Se estima que a nivel mundial se producen aproximadamente 20 millones de toneladas de CCA al año²⁰. Este trabajo plantea la incorporación de CCA como aporte adicional de sílice para la producción de mullita, lo que permitiría darle valor a este tipo de residuos y promover su aprovechamiento.

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado se centra en la transformación de un residuo de catalizador Ni-Mo, que carece de valor económico, en un material cerámico basado en mullita altamente demandado por la industria. Se trata de establecer un enfoque de economía circular que aborde la problemática de acumulación de este tipo de residuos, al mismo tiempo que se reducen los riesgos asociados a su depósito en vertederos. Se propone, por tanto, un proceso de síntesis más sostenible, que consuma la mínima cantidad de recursos y energía. Para lograr este objetivo general, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar los residuos considerados mediante técnicas de análisis elemental, estabilidad térmica y caracterización estructural y morfológica.
- Sintetizar mullita empleando el residuo Ni-Mo como precursor y el residuo CCA como aporte adicional de sílice. Optimizar la temperatura y el tiempo de permanencia para maximizar el contenido de mullita en el material final.
- Sintetizar mullita utilizando ESC como fuente de energía renovable.
- Estudiar las cinéticas de cristalización del residuo Ni-Mo, tanto del proceso global de cristalización como la cinética específica de la formación de mullita.
- Determinar algunas de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales basados en mullita.

3. PLAN DE TRABAJO

Con el fin de lograr los objetivos planteados previamente, se diseñó un plan de trabajo a seguir durante los 5 meses necesarios para la consecución del TFG, siguiendo el esquema detallado en la *Figura 1*. A continuación, se relacionan las etapas principales del plan de trabajo:

- I. Revisión bibliográfica de los fundamentos de la fabricación de materiales cerámicos basados en mullita, así como la búsqueda de nuevos residuos que funcionen de precursores en la generación de los mismos.
- II. Caracterización química, estructural y morfológica de los residuos.
- III. Síntesis de mullita variando la temperatura y tiempo de permanencia.
- IV. Síntesis de mullita variando la cantidad de CCA incorporada.

- V. Estudio de la cinética de cristalización del residuo Ni-Mo mediante análisis térmico diferencial (ATD).
- VI. Estudio de la cinética de cristalización de la mullita mediante difracción de rayos X (DRX).
- VII. Síntesis de mullita empleando energía solar concentrada.
- VIII. Ensayos mecánicos y propiedades físicas.
- IX. Preparación de la memoria y defensa del TFG.

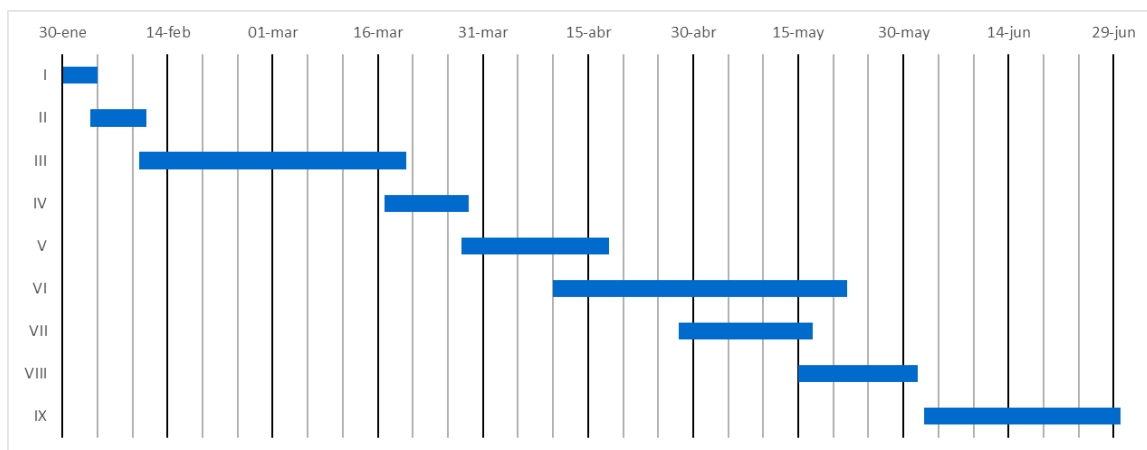


Figura 1: Diagrama de Gantt del plan de trabajo seguido.

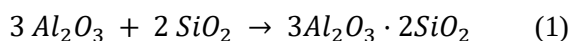
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como materia prima, en este estudio se utilizó un residuo sólido resultante de la recuperación de metales de un catalizador Ni-Mo (proporcionado por una empresa petroquímica española). El residuo Ni-Mo fue suministrado en forma de pellets con tamaño 6 x 2 mm. También se utilizó CCA como fuente adicional de sílice. Este residuo fue cedido por una industria alimentaria española y cuenta con una apariencia fibrosa y con tamaño de partícula inferior al milímetro. Previamente a su estudio, ambos residuos fueron sometidos a sucesivas etapas de fraccionado, molienda y tamizado hasta un tamaño de partícula inferior a 500 μm .

Como se ha comentado anteriormente, un estudio previo había demostrado que la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en el residuo Ni-Mo es 6,8, superior a la relación estequiométrica de la mullita ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2,5$). Por tanto, para promover una mayor formación de mullita a partir del residuo Ni-Mo, es necesario un aporte adicional de sílice. Por ello, en esta investigación se ha estudiado una composición formada por 82% residuo Ni-Mo y 18% CCA, con la que se consigue una relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2,5$.

El estudio comenzó con la optimización del proceso de síntesis con el fin de establecer la temperatura y tiempo de reacción que permitieran obtener una elevada cristalinidad en el producto y un alto contenido en mullita. Para ello, se prepararon composiciones de 1,5000 g de residuo Ni-Mo y 0,3517 g de CCA que se homogeneizaron durante 2 min en un agitador Vortex. Las mezclas se cargaron en crisoles de alúmina (22 mm de diámetro y 25 mm de altura) y se sometieron a tratamientos térmicos a temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 y 1450 $^{\circ}\text{C}$, manteniendo la muestra durante un tiempo de 5, 10, 20, 40 y 60 min a cada temperatura. Los crisoles se introdujeron en el horno precalentado a la temperatura fijada y tras el tiempo de permanencia, se sacaron del horno y se enfriaron al aire. El estudio se realizó en un horno de fusión eléctrico Thermoconcept HT0417 Interbil con 4 resistencias de wolframio situadas en sus laterales.

Durante el tratamiento térmico, la formación de mullita tiene lugar por la siguiente reacción en estado sólido (1).



Para determinar el porcentaje de cristalinidad y el porcentaje de las diferentes fases cristalinas desarrolladas (calculado de forma semicuantitativa), los productos cerámicos resultantes de los tratamientos térmicos se caracterizaron por DRX en polvo.

Una vez optimizadas las variables de procesamiento, se procedió a determinar algunas propiedades tecnológicas de interés de los materiales cerámicos obtenidos. Para ello, se preparó la composición 82% residuo Ni-Mo + 18% CCA (120 g) y se homogeneizó durante 5 min en un molino planetario Turbula, utilizando bolas de alúmina como medio de mezclado. El polvo resultante se humedeció con agua destilada (6% en peso) y se conformó por prensado uniaxial a 40 MPa en una prensa hidráulica Nannetti. Se moldearon 10 probetas rectangulares (5,4 cm x 1,8 cm y 0,5 cm de grosor) de 6 g y 10 paralelepípedos de base cuadrada (0,8 cm x 0,6 cm de grosor) de 1 g. Después de secar en un horno a 110 °C, las 20 probetas se sinterizaron en un horno de cocción rápida (*fast firing*) Isuni con resistencias en espiral en la parte superior e inferior del equipo, siguiendo el ciclo de cocción mostrado en la *Figura 2*. Las probetas así obtenidas se utilizaron para determinar sus coeficientes de dilatación lineal y volumétrico, densidad y sus propiedades mecánicas.

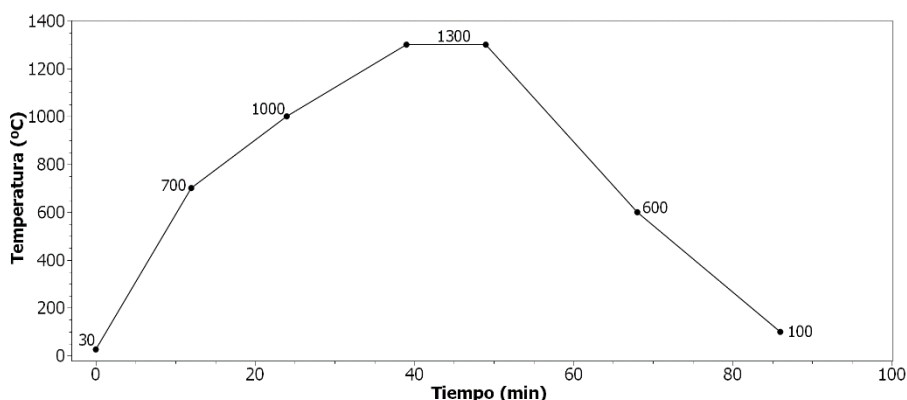


Figura 2: Ciclo de cocción rápida empleado en la sinterización de las probetas.

Con el objetivo de evaluar un proceso más sostenible para la obtención de materiales cerámicos basados en mullita, se realizó un ensayo de síntesis en una instalación de energía solar concentrada, mostrada en la *Ilustración 1*. La instalación está equipada con un heliostato de 160 cm x 160 cm, que refleja los rayos solares hacia una lente y está dotado de un sistema de control conectado a una cámara que lo sitúa en la posición y ángulo adecuados para que la radiación que llegue a la lente sea máxima. La lente de Fresnel de 120 cm x 120 cm concentra toda la radiación procedente del heliostato en un punto focal, de 0,785 cm², situado a 98 cm de la lente. Este punto se sitúa dentro de un horno tubular con una elevación de 66 cm, con orificios a los laterales y en la zona posterior para poder introducir 3 termopares tipo N que monitorizan la temperatura alcanzada. Dependiendo de la temperatura que se requiera, se cuenta con 2 ventanas que regulan la cantidad de radiación que incide sobre la lente.

Para la síntesis con ESC, se cargó 1 g de la composición 82% residuo Ni-Mo + 18% CCA en una navetilla de combustión. El horno se situó en una posición tal que permitía a los tres termopares registrar una temperatura similar. La navetilla se posicionó en el interior del horno justo en el punto focal. Para la realización del ensayo, las ventanas se abrieron gradualmente de forma que se consiguió una velocidad de calentamiento

de $80\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Cuando el termopar situado junto a la muestra alcanzó los 1350°C , las ventanas de la lente se cerraron, dejando que la muestra enfriara libremente.

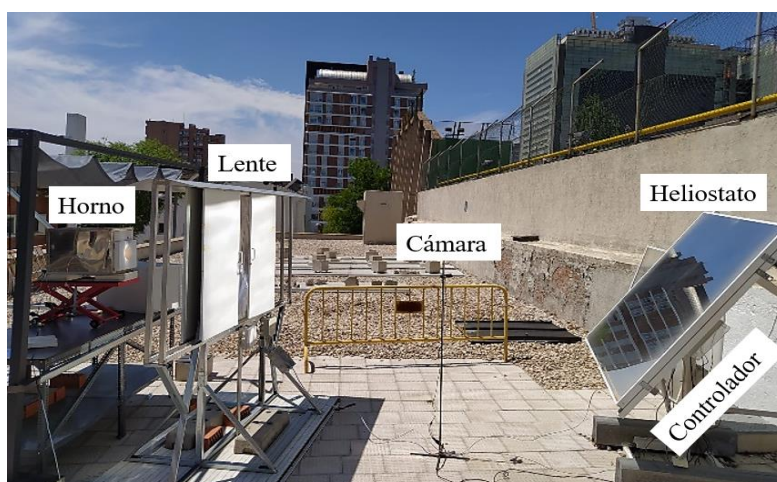


Ilustración 1: Instalación de energía solar concentrada utilizada.

5. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

La composición química de los residuos fue determinada por fluorescencia de rayos X (FRX) por dispersión de longitudes de onda en un espectrómetro Bruker S8 Tiger, determinando previamente la pérdida por calcinación de las muestras a 1000°C durante 1h.

La naturaleza amorfa o cristalina, así como la caracterización mineralógica de los residuos y de los materiales cerámicos obtenidos después del tratamiento térmico, tanto en horno eléctrico como en la instalación solar, fue estudiada por medio de difracción de rayos X en polvo (DRX). Las muestras, previamente molidas en un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula $< 63\text{ }\mu\text{m}$, fueron analizadas con radiación CuK_{α} en un difractómetro Bruker D8 Advance operando a 30 mA y 50 kV, realizando un barrido entre $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ con una velocidad de $0.5^{\circ} \text{ min}^{-1}$. Para identificar cada una de las fases cristalinas presentes, los difractogramas se trataron con el software Diffrac Plus 13.0, que utiliza la base de datos *Powder Diffraction Datafile* (PDF).

La morfología y el análisis elemental de los residuos y la microestructura de los cristales desarrollados durante el tratamiento térmico fue examinada por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y espectroscopía de dispersión de energía (FESEM-EDS) en un microscopio Hitachi S4800 operando a 20 kV. Las observaciones se realizaron sobre muestras en polvo depositadas sobre un portamuestras metálico y recubiertas posteriormente con grafito.

El estudio de la estabilidad térmica de los residuos, la cinética de cristalización y el crecimiento cristalino que tiene lugar durante el proceso de cristalización que, por tratamiento térmico, experimenta el residuo Ni-Mo, se llevó a cabo mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG). Para ello, se registraron las curvas de ATD/TG en un equipo TA Instruments SDT Q600. Se calentaron muestras de $\sim 5\text{ mg}$ desde temperatura ambiente hasta 1400°C a velocidades de 5, 10, 15, 20, 30 y $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo un flujo constante de aire, en crisoles de platino y con Al_2O_3 calcinada como material de referencia. Todas las curvas de ATD fueron normalizadas respecto al peso de la muestra.

La densidad de las probetas sinterizadas fue determinada por el método de Arquímedes empleando una balanza hidrostática Kern770 equipada con el kit YDK 01-0D.

Las propiedades mecánicas de las probetas sinterizadas se determinaron mediante ensayos de flexión a tres puntos y de compresión, siguiendo las normas UNE-EN-843-1 y UNE-EN-993-5 respectivamente, en una prensa hidráulica Servosis ME-402 dotada con el software de control PCD-2K. En ambos casos, la velocidad de carga se fijó de manera que la rotura se produjera entre 5-15 s de iniciarse la carga. En los ensayos de flexión, la separación entre rodillos fue de 3 cm.

6. MÉTODOS

6.1 Estudio de la cinética de cristalización global mediante ATD

Las bases teóricas que permiten interpretar los resultados de ATD están fundamentadas en la teoría de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)²¹, la cual describe la evolución de la fracción cristalina (x) respecto al tiempo (t) durante una transformación de fase bajo condiciones isotérmicas.

$$x = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (1)$$

donde x es el volumen de fracción cristalizada a una temperatura T en un tiempo t ; n es el exponente de Avrami, el cual es una constante adimensional que indica las dimensiones de cristalización de la reacción, el tipo de proceso de nucleación²² y si el crecimiento está controlado entre caras (interfase) o por difusión; y k es la constante de velocidad de reacción, cuya dependencia con la temperatura se puede describir a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

donde k_0 es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura isotérmica en kelvin.

Tomando logaritmos en la ecuación (1) y reorganizando se obtiene la expresión:

$$-\ln(1 - x) = (kt)^n \quad (3)$$

Si se toman de nuevo logaritmos se obtiene:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln k + n \ln t \quad (4)$$

La representación de $\ln[-\ln(1 - x)]$ frente a $\ln t$ de la ecuación (4) a una temperatura dada permite obtener los parámetros n y k a partir de un ajuste por mínimos cuadrados. La energía de activación, E_a , y el factor de frecuencia, k_0 , pueden ser determinados mediante la ecuación (2) por medio de un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos obtenidos al representar $\ln K$ frente a $1/T$. Estas ecuaciones presentan resultados de E_a y k_0 fiables, siempre y cuando estos parámetros sean constantes durante el proceso y las medidas se hayan realizado en intervalos pequeños de temperatura. No obstante, con mayores intervalos de temperatura las transformaciones que se dan son dependientes del proceso de nucleación y del crecimiento cristalino los cuales tienen una dependencia mucho más compleja con la temperatura²³.

Con la primera derivada de la ecuación (1) respecto del tiempo se puede obtener la velocidad de cristalización a cada instante de tiempo expresada por la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)nk^n t^{n-1} \quad (5)$$

Para que esta ecuación no sea dependiente del tiempo, se debe sustituir la ecuación (3) en la ecuación (5):

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)nk [-\ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (6)$$

Si se designa la función $f(x)$ como:

$$f(x) = (1-x)n[-\ln(1-x)]^{(n-1)/n} \quad (7)$$

Realizando este cambio en la ecuación (6) y tomando logaritmos

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

La ecuación (8) muestra que existe una relación lineal entre $\ln(dx/dt)$ y el inverso de la temperatura. Como el factor $\ln[k_0 f(x)]$ no es constante y es independiente de la temperatura, Ligerio et al.²⁴ propusieron un método matemático para técnicas isotérmicas, utilizando los resultados obtenidos por ATD. Para ello, hay que realizar una primera aproximación y asumir que la ecuación (8) guarda una tendencia lineal. Si se selecciona el mismo valor de fracción cristalina (x) en cada experimento a distintas velocidades de calentamiento, se puede hacer un ajuste lineal de la representación de $\ln(dx/dt)$ frente a $1/T$ y así se puede calcular el valor de la energía de activación del proceso de cristalización a partir de la pendiente de la recta y el valor de $\ln[k_0 f(x)]$ para cada x determinada en cada velocidad de calentamiento.

Con una representación gráfica de $\ln[k_0 f(x)]$ frente a x se escogen pares de valores de x_1, x_2 en los que el valor de $\ln[k_0 f(x)]$ es constante:

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad (9)$$

Y, por tanto,

$$\begin{aligned} \ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] \\ = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \end{aligned} \quad (10)$$

A partir de la ecuación (11) el exponente de Avrami (n) se puede calcular:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right)}{\ln\left[\frac{(1-x_2)\ln(1-x_2)}{(1-x_1)\ln(1-x_1)}\right]} \quad (11)$$

El factor de Avrami indica el mecanismo de nucleación y de crecimiento cristalino. Además, este exponente proporciona información del patrón de cristalización. De tal manera que, si la cristalización se produce en todo el volumen de las partículas, a partir de un número variable de núcleos, el valor de n puede estar en el intervalo $n = 1-4$; si, por el contrario, la cristalización se produce en todo el volumen de las partículas, pero con un número variable de núcleos, el valor de n puede estar en el intervalo $n = 0.5-3$. Finalmente, si la cristalización comienza en la superficie de las partículas, en valor de n estará comprendido en el intervalo $n = 0.5-1$ ²⁵.

Una vez determinado el factor de Avrami, el factor de frecuencia (k_0) puede ser calculado a partir de la ecuación:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln k_0 + \ln n + \ln(1-x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] \quad (12)$$

Además, la diferencia en la forma de los cristales se puede deducir tomando la relación de tiempos para alcanzar dos grados de transformación fijos. Una forma representativa de este índice es tomando la relación entre los tiempos a los que se alcanza el 75% y el 25% de la transformación²⁶, de modo que:

$$1.48 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 1.69 \quad \text{Crecimiento polihédrico}$$

$$1.69 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 2.20 \quad \text{Crecimiento en placas}$$

$$2.20 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 4.82 \quad \text{Crecimiento lineal}$$

Finalmente, se emplea un tratamiento no isotérmico para calcular la energía de activación y el factor m . El tratamiento de las curvas ATD por este método tiene en cuenta que la temperatura varía linealmente con el tiempo a una determinada velocidad de calentamiento: $T = T_0 + \phi t$, donde T es la temperatura alcanzada después de un tiempo t , T_0 es la temperatura inicial de trabajo y ϕ es la velocidad de calentamiento del ensayo. Como la temperatura es función del tiempo, k también varía con el tiempo, por lo que el método de JMA debe ser modificado con la expresión:

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T-T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \quad (13)$$

Uno de los métodos de análisis cinético por ATD no isotérmicos más extendidos es el método propuesto por Kissinger²⁷, en el que conociendo el pico máximo de la transformación cristalina por ATD (T_p), se puede aplicar la ecuación de Kissinger (14) para determinar la energía de activación E_a :

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (14)$$

La representación gráfica de $\ln(\phi/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ debe guardar una tendencia lineal de cuya pendiente se puede calcular la energía de activación del proceso de cristalización.

Este método considera constante el número de núcleos de cristalización durante el experimento de ATD. No obstante, si el número de núcleos cambia, se debe considerar un nuevo parámetro, tal y como proponen Matusita y Sakka:²⁸

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = - \frac{mE_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (15)$$

donde n es el factor de Avrami y m es un factor numérico que depende de la dimensionalidad del crecimiento cristalino; de tal manera que si $m = n \geq 1$ ocurre una cristalización a gran escala con un número constante de núcleos, o si $m = n - 1$ el número de núcleos aumenta durante el calentamiento y, por último, si $m = n = 1$ el crecimiento cristalino puede darse tanto sobre la superficie de las partículas como en su interior (bulk) con un número constante de núcleos.²⁹

6.2 Estudio de la cinética de cristalización de las fases mullita y corindón mediante DRX

El estudio de la cinética de cristalización individual de las diferentes fases cristalinas que se desarrollan en el proceso de cristalización se ha estudiado tanto en el residuo Ni-Mo como en una composición conteniendo 75% de residuo Ni-Mo + 25% de CCA (composición 75/25). Previamente a la realización del estudio, el residuo Ni-Mo y la composición 75/25 homogeneizada, se calcinaron a 700 °C durante 3 h. Tras ello, se conformaron pastillas de 2 cm de diámetro y 0,3 cm de altura por prensado uniaxial a 40 MPa de 1 g de residuo Ni-Mo de la composición 75/25 previamente calcinados.

Las pastillas se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en el intervalo de temperatura 1150-1430 °C y con velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 30 °C min⁻¹. Una vez

alcanzada la temperatura de ensayo, las pastillas se sacaron inmediatamente del horno y se enfriaron al aire. Los tratamientos se realizaron en un horno eléctrico Termiber que cuenta con 8 resistencias de wolframio situadas en los laterales del horno. Tras el tratamiento térmico, cada pastilla fue molida y analizada por DRX en polvo.

El estudio cinético se realizó a partir de los resultados semicuantitativos de porcentaje de las diferentes fases desarrolladas durante el proceso de cristalización. Para cada uno de los difractogramas, mediante el software Diffrac Plus 13.0 se determinó el porcentaje de cristalinidad de las fases mullita y corindón. Una vez recabados todos los datos, el porcentaje de cristalinidad se transformó en fracción cristalina (x). Para ello, se consideró que, para cada velocidad de calentamiento, al mayor valor de porcentaje de cristalinidad le correspondía un valor $x = 1$. De esta forma se trazaron las curvas de variación de la fracción cristalizada frente a la temperatura y, a partir de ellas, el estudio cinético se llevó a cabo de manera análoga al descrito en el apartado 6.1 para el estudio cinético mediante ATD.

6.3 Propiedades físicas y ensayos mecánicos

Los coeficientes de dilatación lineal (α) y volumétricos (γ) se obtienen a partir de las expresiones (16) y (17), respectivamente. L_0 , V_0 , L_f y V_f son las longitudes y volúmenes de las probetas antes y después del tratamiento térmico, respectivamente. T_0 y T_f son la temperatura inicial y la que se alcanza en el tratamiento térmico (en °C), respectivamente.

$$\alpha = \frac{L_f - L_0}{L_0 \cdot (T_f - T_0)} \quad (16) \quad \gamma = \frac{V_f - V_0}{V_0 \cdot (T_f - T_0)} \quad (17)$$

La densidad (ρ) se calcula según el método de Arquímedes (18), donde w es el peso de la muestra en g; ρ_{fl} es la densidad del agua a la temperatura del laboratorio (0,99707 g/cm³) y G es la flotabilidad (masa de la muestra en g sumergida en agua)

$$\rho = \frac{w \cdot (\rho_{fl} - 0,0012)}{0,99983 \cdot G} \quad (18)$$

La resistencia a la flexión ($\sigma_{flexión}$) y el módulo de flexión ($E_{flexión}$) se obtienen por medio de las expresiones (19) y (20), respectivamente. F es la carga aplicada (N), L es la separación entre los rodillos (0,03m), W es el ancho de la probeta (m), h es el espesor de la misma (m) y δ es la deformación (m).

$$\sigma_{flexión} = \frac{3F \cdot L}{2W \cdot h^2} \quad (19) \quad E_{flexión} = \frac{F \cdot L^3}{4W \cdot h^3 \cdot \delta} \quad (20)$$

La resistencia a la compresión (RC) se calcula según la expresión (21), donde A es el área de la sección transversal del paralelepípedo (m²).

$$RC = \frac{F}{A} \quad (21)$$

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización de los residuos

La *Tabla 1* muestra la composición química de los residuos Ni-Mo y CCA, determinada por FRX. Alúmina y sílice son los componentes mayoritarios en la muestra de Ni-Mo y por este motivo el residuo se propuso

como materia prima secundaria para la síntesis de mullita. El análisis químico del residuo CCA mostró un alto contenido en sílice, por lo que se consideró que sería adecuado para disminuir la relación alúmina/sílice, y por consiguiente para ajustarla a la estequiométrica de la mullita ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2,5$) y así poder aumentar el porcentaje de mullita cristalizada durante el tratamiento térmico.

Tabla 1: Análisis químico (% en peso) de los residuos.

Residuo Ni-Mo		Residuo CCA	
Óxido	%	Óxido	%
Al_2O_3	73,17	SiO_2	73,52
SiO_2	10,73	CO_2	15,69
P_2O_5	6,84	K_2O	3,88
MoO_3	3,73	P_2O_5	1,42
SO_3	3,62	CaO	1,29
CaO	0,87	MgO	1,08
Fe_2O_3	0,53	Fe_2O_3	0,76
MgO	0,15	SO_3	0,60
K_2O	0,12	Na_2O	0,38
Óxidos minoritarios	0,24	Óxidos minoritarios	1,40

El difractograma de los reactivos mostrado en la *Figura 3* indica que el residuo de catalizador presenta un carácter amorfo, al registrar bandas anchas que no corresponden a una fase cristalina concreta. En cambio, el residuo de CCA muestra una fase cristalina que se identifica como cristobalita (SiO_2).

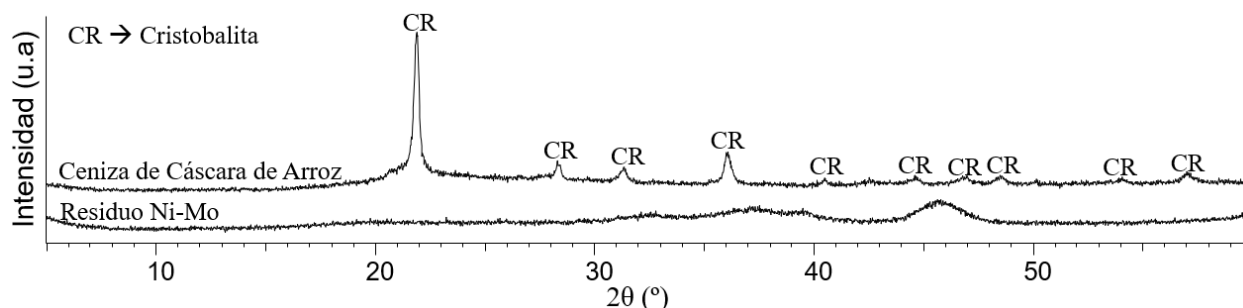


Figura 3: Difractogramas de las materias primas empleadas.

Las curvas ATD/TG de ambos residuos que se presentan en la *Figura 4*, muestran que durante el tratamiento térmico el residuo Ni-Mo (Fig. 4a) pierde un 14% de su masa y el residuo CCA (Fig. 4b) pierde el 17%. Esta pérdida de peso se debe, en primer lugar, a la pérdida de agua ocluida, que se corresponde con el pico endotérmico de la curva ATD a temperaturas inferiores a 200 °C y principalmente, a la descomposición de materia orgánica en el intervalo de 300-700 °C, tal y como muestran los picos exotérmicos en ambas curvas³⁰. En el caso del residuo Ni-Mo la descomposición de la materia orgánica se produce en dos pasos con máximos a 330 y 480 °C, mientras que para el residuo CCA este efecto se observa como un único pico centrado a 420 °C.

Además, en la curva ATD del residuo Ni-Mo, se observa un pico exotérmico (T_p) centrado a 1250 °C que no lleva asociado pérdida de masa, lo que indica la formación de una fase cristalina.

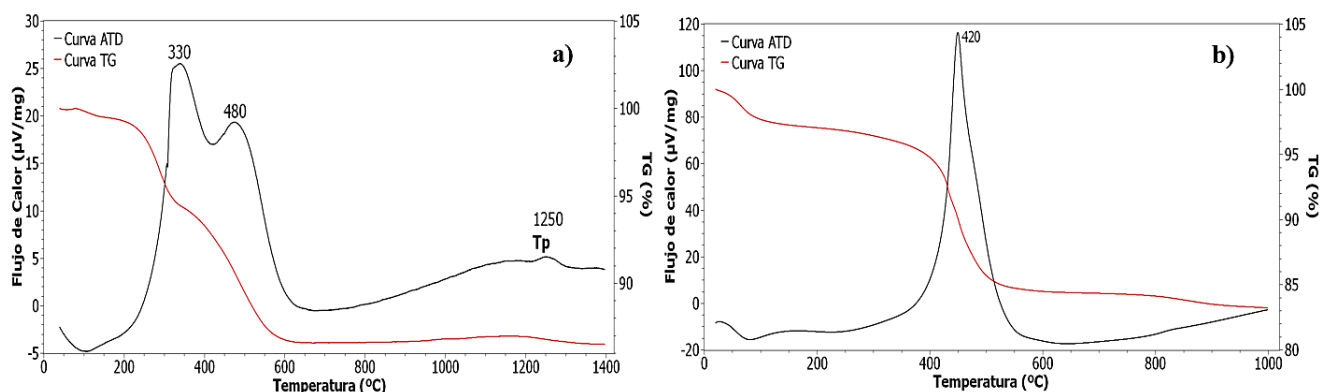


Figura 4: Curvas ATD/TG del residuo de catalizador Ni-Mo a) y de las cenizas de cáscara de arroz b).

La Figura 5 muestra las micrografías obtenidas por FESEM de los residuos empleados en este estudio. Se aprecia que el residuo Ni-Mo (Fig. 5a) está formado por agregados de nanopartículas (<100 nm), mientras que el residuo CCA (Fig. 5b) presenta una morfología fibrosa y con mayor tamaño de partícula.

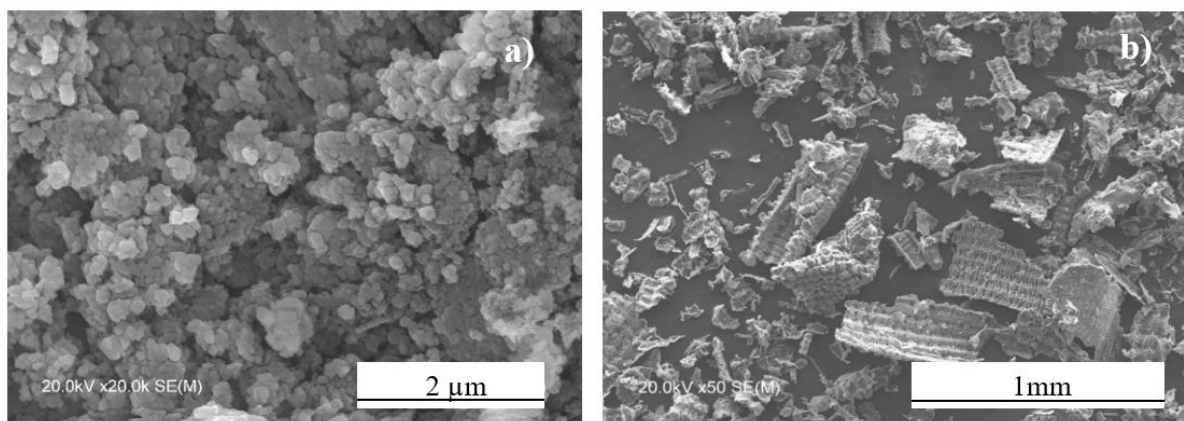


Figura 5: Micrografías FESEM de los residuos Ni-Mo a) y CCA b).

7.2 Optimización de las variables de procesado para la síntesis de mullita

Muestras de la composición 82% residuo Ni-Mo + 18% CCA, con la que se consigue una relación Al/Si = 2,5, se sometieron a tratamientos térmicos en el intervalo 1200-1450 °C, con tiempos de permanencia entre 5-60 min. A modo de ejemplo, la Figura 6 muestra los difractogramas de los materiales cerámicos sintetizados durante 60 min, en los que se detectan la formación de tres fases cristalinas: mullita, corindón (Al₂O₃) y fosfato de aluminio (AlPO₄). Se observa que la intensidad de los picos asociados a mullita aumenta con la temperatura, a la vez que disminuye la del fosfato de aluminio y corindón. En los difractogramas no se identifican los picos de cristobalita, presente inicialmente en el residuo CCA, lo que indica que ha reaccionado completamente durante el proceso de síntesis.

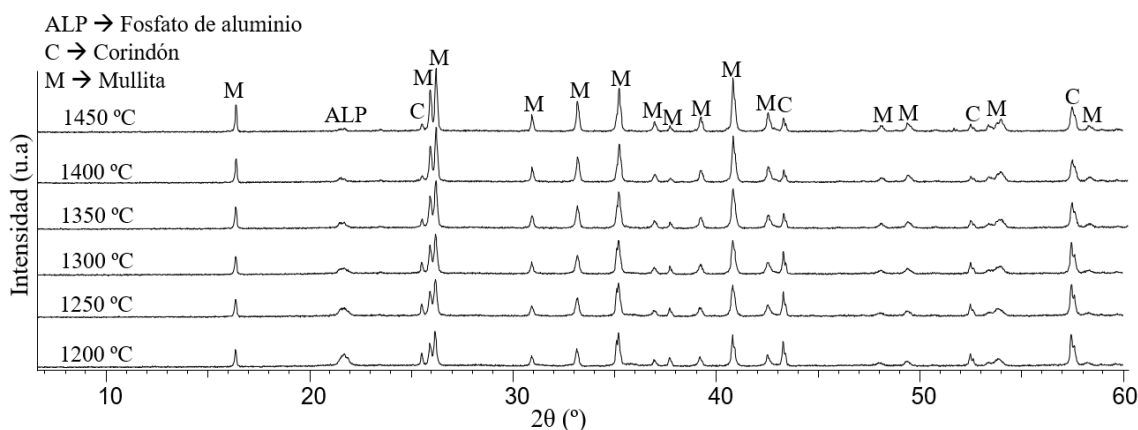


Figura 6: Difractogramas de los materiales obtenidos mediante tratamiento térmico de la composición 82% residuo Ni-Mo + 18% CCA a diferentes temperaturas durante un tiempo de 60 min.

Con los datos de porcentaje de cristalinidad (porcentaje de fases con orden cristalino) y porcentaje de mullita semicuantitativos recabados de los difractogramas de las diferentes síntesis, se han creado los gráficos 3-D mostrados en la *Figura 7*. Se observa que en todas las síntesis se alcanza un porcentaje de cristalinidad elevado, superior al 60% y que, al aumentar la temperatura y el tiempo de permanencia, la cristalinidad del producto aumenta. En relación con la mullita, su desarrollo también se encuentra favorecido a elevadas temperatura y tiempos de tratamiento largos. De estos gráficos se deduce que las condiciones óptimas que permiten obtener un porcentaje de cristalinidad y un porcentaje de mullita máximos, se dan a una temperatura de 1450 °C y un tiempo de síntesis de 60 min. Bajo estas condiciones se consigue un porcentaje de cristalinidad del 84,5% y un porcentaje de mullita del 56,7%, tal y como se muestra en la *Figura 7*. No obstante, desde el punto de vista industrial, la síntesis de mullita con estas condiciones requeriría altos consumos de energía, por lo que no sería un proceso sostenible. Con una temperatura de 1300 °C y un tiempo de permanencia de 10 min, se consigue obtener un porcentaje de cristalinidad y de mullita del 75,8% y 48,4%, respectivamente. Estas condiciones son más sostenibles y adecuadas si se quiere realizar en un futuro un escalado industrial del proceso. De la misma manera, al considerar CCA como fuente adicional de sílice se aumenta la cantidad de mullita generada en un 25% respecto a los estudios previos a este trabajo.

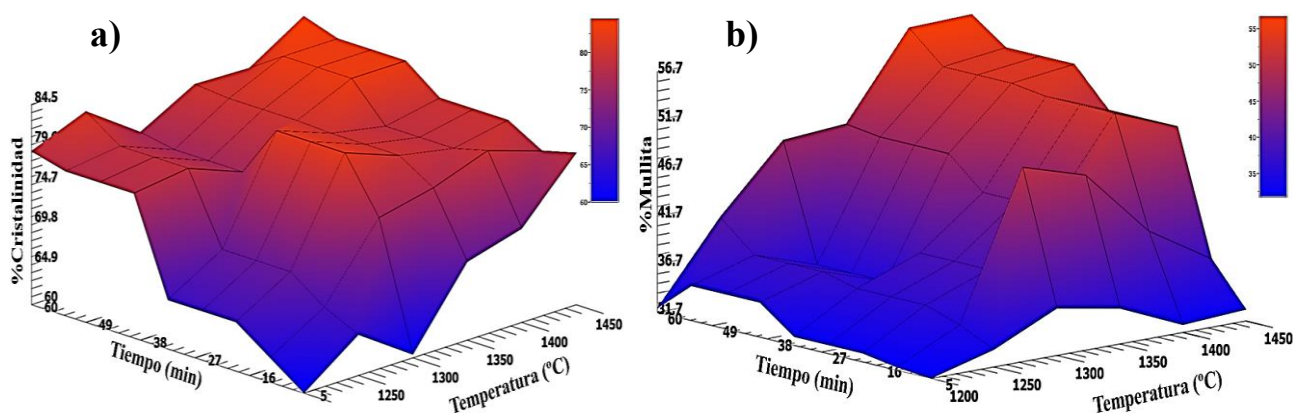


Figura 7: Gráficos 3-D de las síntesis realizadas, donde en el plano XY se encuentran los ejes de temperatura y tiempo y en el eje z se representa el %cristalinidad del producto a) y el %mullita b).

La micrografía obtenida por FESEM de la *Figura 8* muestra una estructura cristalina formada por cristales tridimensionales con diversa morfología y tamaño. El análisis elemental realizado por EDS confirma que aluminio, silicio y fósforo son los componentes mayoritarios, con una composición que concuerda con la composición teórica esperada a partir de la composición y porcentaje de las materias primas en la mezcla.

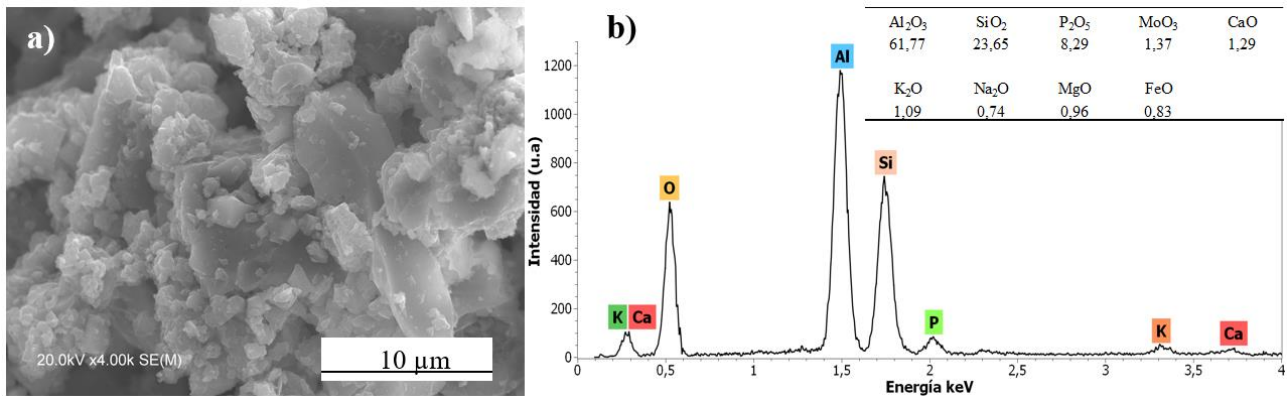


Figura 8: Imagen FESEM a) y espectro EDX b) del producto sintetizado a 1300 °C durante 10 min.

7.3 Efecto del exceso de sílice en la generación de mullita

Con el objetivo de aumentar el contenido en mullita se consideró añadir una cantidad de CCA superior a la necesaria para ajustar la relación Al₂O₃/SiO₂ a la cantidad estequiométrica (18% de CCA). Para ello se preparó la composición residuo Ni-Mo + 25% CCA y se efectuaron síntesis a 1450 °C con tiempos de permanencia de 20, 40 y 60 min. La *Tabla 2* muestra los resultados obtenidos en estos ensayos, observando que, como era de esperar, los porcentajes de cristalinidad y mullita aumentan al hacerlo el tiempo de tratamiento. Con esta composición se consigue aumentar la cantidad de mullita en un 12 % con respecto a los ensayos efectuados en el apartado 7.2.

Tabla 2: Síntesis de mullita a 1450 °C empleando un 25% de CCA.

Tiempo de permanencia (min)	%Cristalinidad	%Mullita	%Corindón	%AlPO ₄
20	74,6	54,5	19,1	1,0
40	77,5	58,0	18,7	0,8
60	80,8	63,7	16,3	0,8

7.4 Síntesis de mullita con energía solar concentrada

Bajo las condiciones descritas en el apartado 4, se ha conseguido sintetizar con éxito mullita por medio de ESC. La *Figura 9* muestra el difractograma del producto sintetizado, obteniendo un porcentaje de cristalinidad y de mullita del 75,9 % y 54,6 %, respectivamente. Además, la presencia de cristobalita en el producto indica que ha quedado una cantidad de CCA sin reaccionar. De la comparación entre las síntesis de mullita empleando ESC y horno de fusión mostrada en la *Figura 10* se deduce que, por medio de ESC se consigue alcanzar la temperatura de síntesis en un menor tiempo que el horno de fusión (17,3 min frente a 45 min respectivamente), logrando una síntesis de mullita mucho más sostenible y rápida.

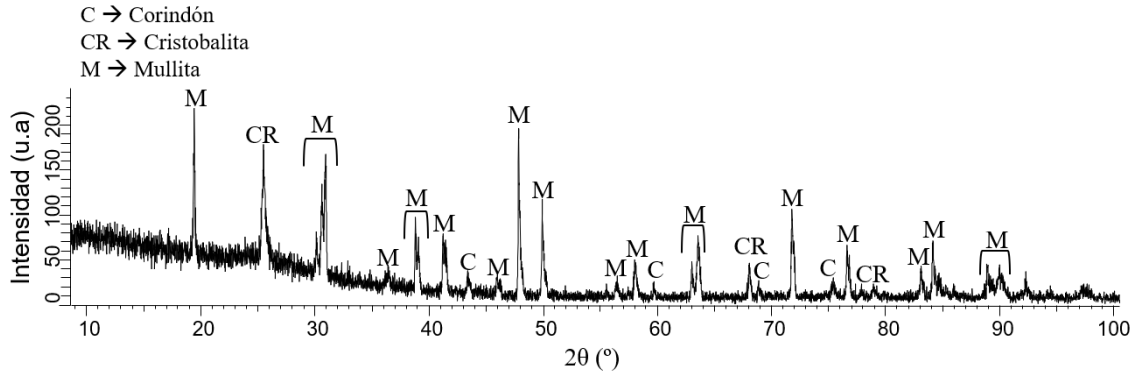


Figura 9: Difractograma del producto obtenido al someter la muestra Ni-Mo + 18% CCA a 1350 °C con una velocidad de calentamiento de 80 °C min⁻¹.

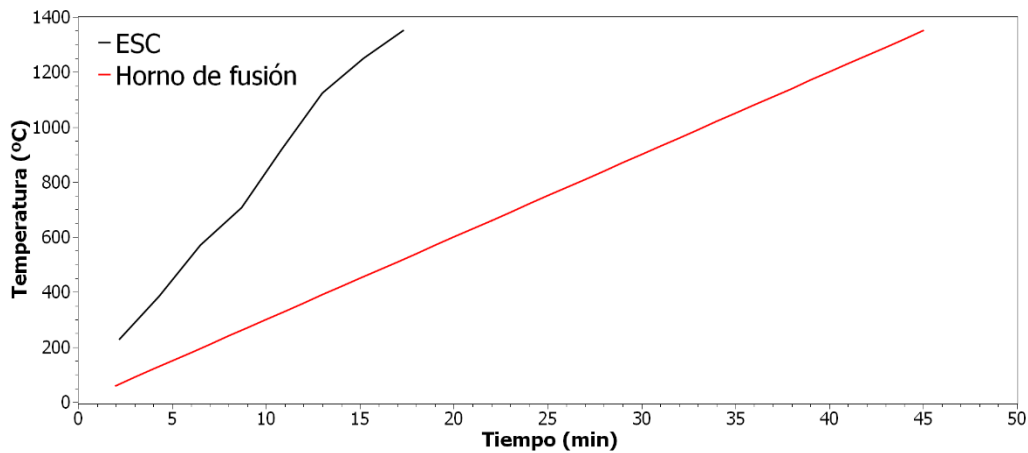


Figura 10: Comparación entre las velocidades de calentamiento empleando ESC (80 °C min⁻¹) y horno de fusión (30 °C min⁻¹).

7.5 Cinética de cristalización del residuo Ni-Mo mediante ATD

Tal y como se ha explicado en el apartado 6.1, a partir del pico exotérmico correspondiente a la cristalización del residuo Ni-Mo en las curvas de ATD recogidas a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20, 30 y 40 °C min⁻¹), se puede determinar la cinética de cristalización del mismo empleando tratamiento isotérmicos y no isotérmicos. En la *Figura 11* se representa la evolución del pico de cristalización en las curvas de ATD. Se observa como el pico exotérmico se define y se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que la velocidad de calentamiento aumenta. Este comportamiento es habitual y se relaciona con el hecho de que la transferencia de calor se dificulta según se aumenta la velocidad de calentamiento. En consecuencia, se requerirá mucha más energía para que las etapas de nucleación y crecimiento cristalino puedan ocurrir. Por tanto, el proceso de cristalización del residuo Ni-Mo tendrá lugar a mayor temperatura, a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento²³.

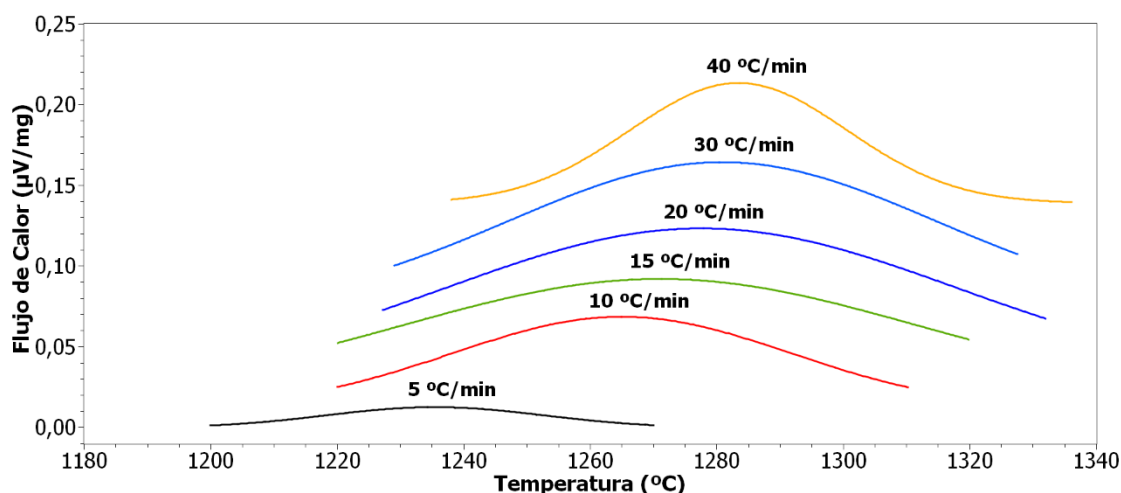


Figura 11: Curvas ATD del residuo Ni-Mo a diferentes velocidades de calentamiento.

En la *Figura 12* se representa la variación de la fracción cristalizada con la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento. Para cada velocidad de calentamiento, la fracción cristalina (x) se ha determinado a partir de las áreas parciales y del área total bajo el pico exotérmico.

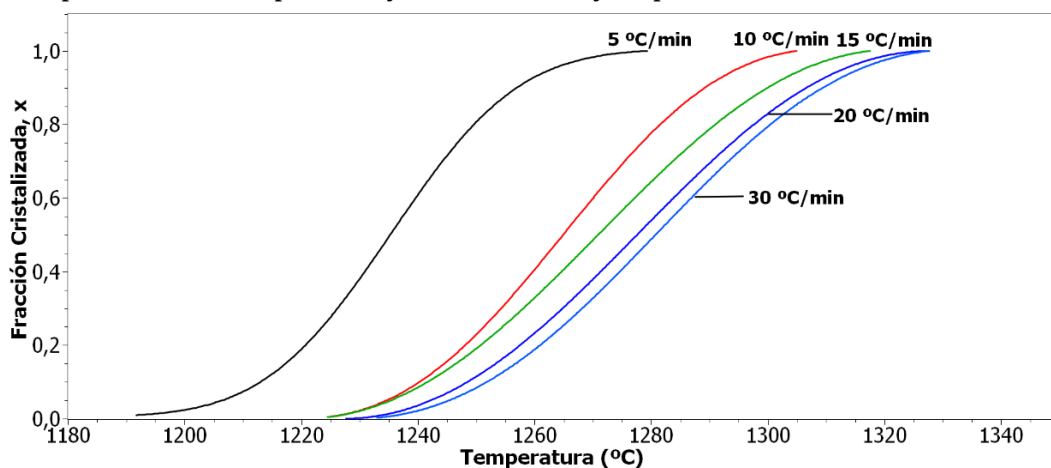


Figura 12: Variación de la fracción cristalizada con la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento.

En la *Figura 13* se muestra la velocidad de cristalización a cada instante (dx/dt) frente al tiempo. Como cabe esperar, la velocidad de cristalización aumenta de manera proporcional con la velocidad de calentamiento, lo cual se ve reflejado en la anchura de las curvas. Esto se debe a que la formación del mayor número de núcleos se da a velocidades de calentamiento lentas, ya que la reacción se mantiene más tiempo en el intervalo de temperatura donde ocurre la nucleación³¹.

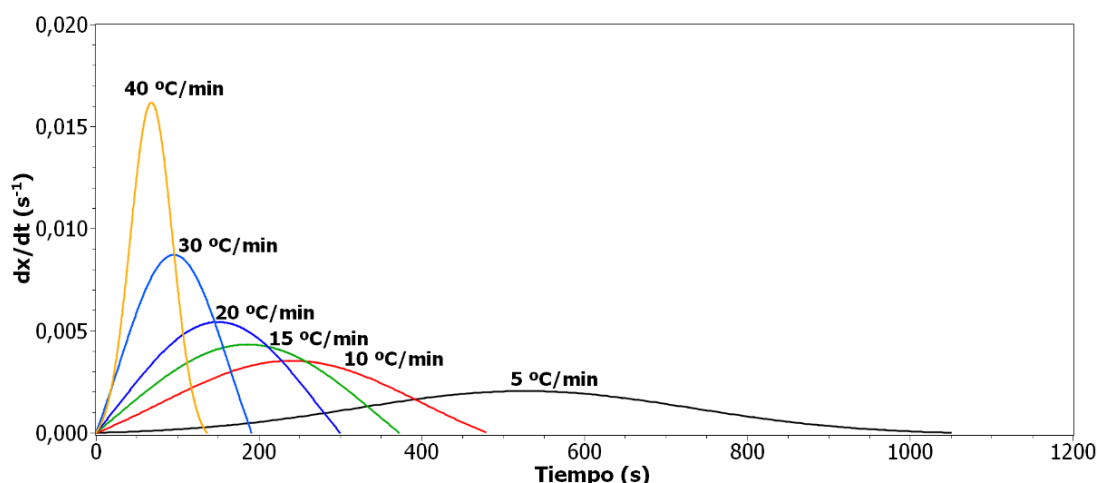


Figura 13: Velocidad de crecimiento cristalino a diferentes velocidades de calentamiento.

La dependencia del logaritmo de la velocidad de cristalización en cada instante t ($\ln(dx/dt)$) con el inverso de la temperatura ($1/T$) se muestra en la *Figura 14*. En este caso es posible seleccionar un rango de fracciones cristalinicas en el que $\ln(dx/dt)$ se ajusta a una línea recta con el inverso de la temperatura. El rango establecido fue $0,43 < x < 0,67$ donde el coeficiente de correlación (r) es próximo a 0,95.

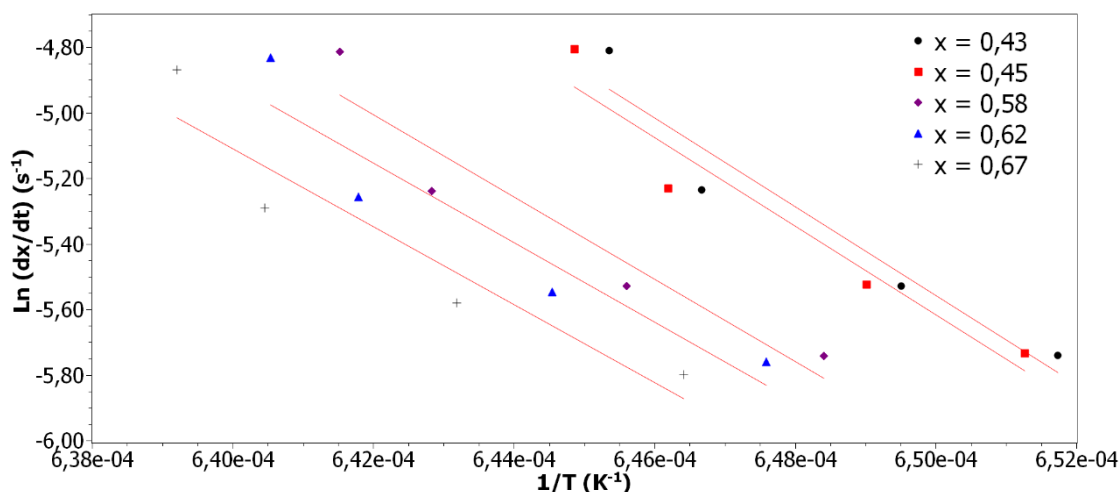


Figura 14: Representación del $\ln(dx/dt)$ frente a $1/T$ con un mismo valor de fracción cristalizada (x) y a diferentes velocidades de calentamiento.

La E_a se puede calcular a partir de la pendiente de la recta utilizando la ecuación (8). Los valores de E_a calculados para las diferentes fracciones cristalizadas se muestran en la *Tabla 3*. Con estos valores se puede establecer que la E_a asociada al proceso de cristalización presenta un valor medio de $(1059 \pm 63) \text{ kJ mol}^{-1}$. En el proceso de cristalización del residuo Ni-Mo, la mullita es una de las principales fases cristalinicas que se desarrolla (*Figura 6*). En la literatura existen diversos estudios sobre la cinética de cristalización de mullita en diferentes materiales, tales como gres porcelánico y geles, que reportan valores de E_a en el intervalo 599-990 kJ mol^{-1} ^{25,32,33}. La diferencia entre la E_a calculada en el presente estudio y la reportada por la literatura se debe en gran medida al precursor utilizado. En este caso, se utiliza un residuo de catalizador el cual, al someterlo al tratamiento térmico, no sólo genera mullita, sino que en el mismo proceso cristalino se produce el desarrollo simultáneo de corindón y fosfato de aluminio, cada uno con una E_a diferente pero presentes también en el pico exotérmico de ATD. Además, al ser un material amorfo, los átomos deben ser reorganizados en una red cristalina, lo cual requiere un aporte adicional de energía. También, los resultados de la *Tabla 3* muestran que

la E_a disminuye al aumentar la fracción cristalizada, lo que indica que el proceso de cristalización en el residuo Ni-Mo transcurre en 2 fases. En una primera etapa, se forman pequeños núcleos cristalinos, y posteriormente, en una segunda etapa se produce el crecimiento de estos cristales. En consecuencia, el proceso de cristalización no solo consta de una única E_a , sino que existe una E_a que representa cada estado del proceso (nucleación y crecimiento cristalino). Como la E_a decrece con el aumento de la fracción cristalizada, indica que una vez se han formado una cantidad suficiente de núcleos, el crecimiento de los cristales se ve promovido, mientras que la formación de nuevos núcleos es inhibida³⁴.

Tabla 3: Valores de energía de activación para las diferentes fracciones cristalinas.

Fracción Cristalizada	r	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,43	0,964	1127
0,45	0,964	1123
0,58	0,954	1042
0,62	0,947	1011
0,67	0,946	990

Una vez se conoce la E_a media, el valor de $\ln [k_0f(x)]$ puede ser calculado, ya que corresponde a la ordenada en el origen de la recta (8). La *Figura 15* muestra la representación de $\ln [k_0f(x)]$ frente a x a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹. Se obtienen gráficos similares para las diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15, 20, 30 y 40 °C min⁻¹). Con cada representación se seleccionan 10 pares x_1 y x_2 que satisfacen la condición $\ln [k_0f(x_1)] = \ln [k_0f(x_2)]$ y a partir de la ecuación (11) se determina la media del exponente de Avrami (n) en cada velocidad de calentamiento, tal y como se muestra en la *Tabla 4*. El exponente de Avrami medio es $1,16 \pm 0,09$, el cual es muy cercano a $n = 1$. De acuerdo con Pérez-Maqueda et al.³⁵ el valor $n = 1$ corresponde a una nucleación instantánea, en la que antes del crecimiento cristalino se produce la saturación de sitios capaces de nucleación. No obstante, se pueden dar diferentes tipos de crecimiento y geometría cristalina. Así, el valor $n = 1$ puede corresponder al crecimiento de cristales bidimensionales a través de un mecanismo de cristalización superficial controlado por difusión; pero también a un mecanismo de cristalización en volumen, en el que tiene lugar el desarrollo de cristales tanto por un crecimiento unidimensional controlado en los bordes de fase como a un crecimiento bidimensional controlado por difusión.

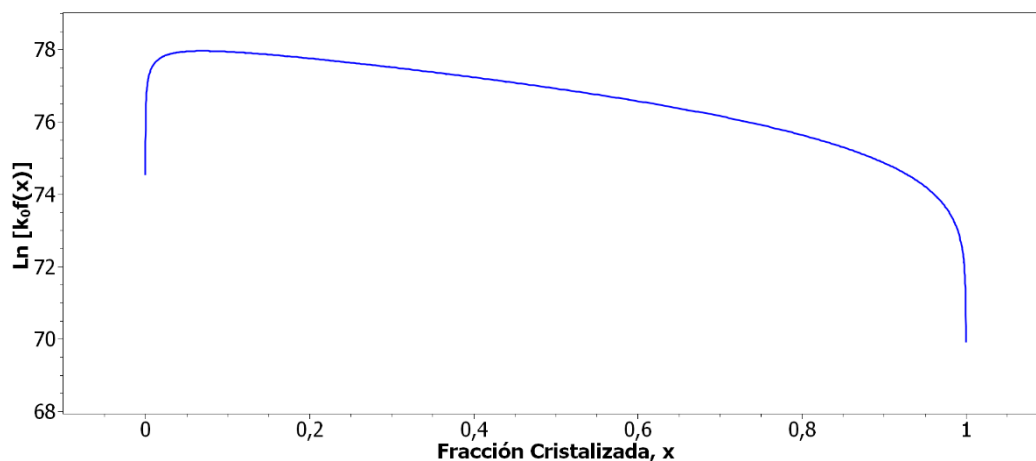


Figura 15: Representación de $\ln [k_0f(x_1)]$ frente a la fracción cristalizada (x) de la mullita a 20 °C min⁻¹.

El factor de Avrami permite calcular el factor de frecuencia (k_0) utilizando la ecuación (12), mostrándose estos resultados en la *Tabla 4*. La media de k_0 obtenida a partir de cada velocidad de calentamiento fue de $(8 \pm 3) \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$. En la *Tabla 4* también se muestra el cociente $t_{0,75}/t_{0,25}$, que alcanza un valor medio de 1,79, indicando un crecimiento bidimensional de los cristales (morfología en forma de placas).

Tabla 4: Factor de Avrami (n), factor de frecuencia (k_0) y $t_{0,75}/t_{0,25}$ calculados a diferentes velocidades de calentamiento.

Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n	$k_0 (\text{s}^{-1})$	$t_{0,75}/t_{0,25}$
5	1,26	$1,38 \times 10^{34}$	1,43
10	1,14	$6,09 \times 10^{33}$	1,86
15	1,09	$6,11 \times 10^{33}$	1,94
20	1,10	$5,63 \times 10^{33}$	1,95
30	1,10	$7,17 \times 10^{33}$	1,89
40	1,27	$8,64 \times 10^{33}$	1,64

El crecimiento bidimensional de los cristales se ha confirmado mediante análisis por FESEM. La *Figura 16* muestra la microestructura del residuo Ni-Mo calentado hasta 1300°C con una velocidad de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Se pueden observar cristales con forma de placas, que concuerda con el crecimiento en dos dimensiones determinado en el estudio cinético.

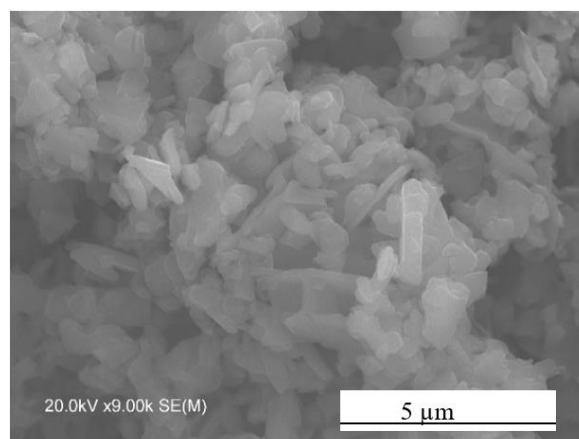


Figura 16: Imagen FESEM de la microestructura del residuo Ni-Mo calentado hasta 1300°C con una velocidad de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Los métodos no isotérmicos propuestos por Kissinger y Matusita permiten determinar el factor m y la E_a del proceso de cristalización del residuo Ni-Mo suponiendo una dependencia lineal de la temperatura con el tiempo. La *Figura 17* muestra las representaciones de $\ln(\phi/T_p^2)$ y $\ln(\phi^n/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ de acuerdo con las ecuaciones de Kissinger (14) y Matusita (15), respectivamente. A partir de la pendiente de la recta descrita por la ecuación de Kissinger, se obtiene la E_a del tratamiento no isotérmico con un valor de 743 kJ mol^{-1} , el cual concuerda con el valor de 1059 kJ mol^{-1} estimado por el método de Ligerio y está dentro del intervalo $599\text{-}990 \text{ kJ/mol}$ reportado en la literatura en estudios cinéticos de cristalización de mullita en diferentes materiales^{25,32}. Finalmente, a partir de la pendiente de la recta descrita por Matusita y empleando la E_a calculada por el método de Kissinger, se puede calcular el parámetro m , el cual muestra un valor de 1,16, coincidente con el valor determinado para el factor n . Por tanto, se ha definido que $n = m \approx 1$ y teniendo en cuenta la morfología bidimensional de los cristales, este valor puede corresponder tanto a un mecanismo de cristalización superficial

controlado por reacción en la interfase, como a un mecanismo de cristalización en volumen controlado por difusión a partir de un número constante de núcleos. Probablemente, éste último sea el mecanismo predominante en la cristalización del residuo Ni-Mo, ya que es el mecanismo usual en cerámicas basadas en mullita³⁶. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en el proceso de cristalización del residuo Ni-Mo no sólo tiene lugar el desarrollo de cristales de mullita, sino que éstos crecen junto con corindón y fosfato de aluminio y, por tanto, los resultados del estudio cinético indican valores promedio del proceso de cristalización global y no de cada una de las fases que en él se desarrollan.

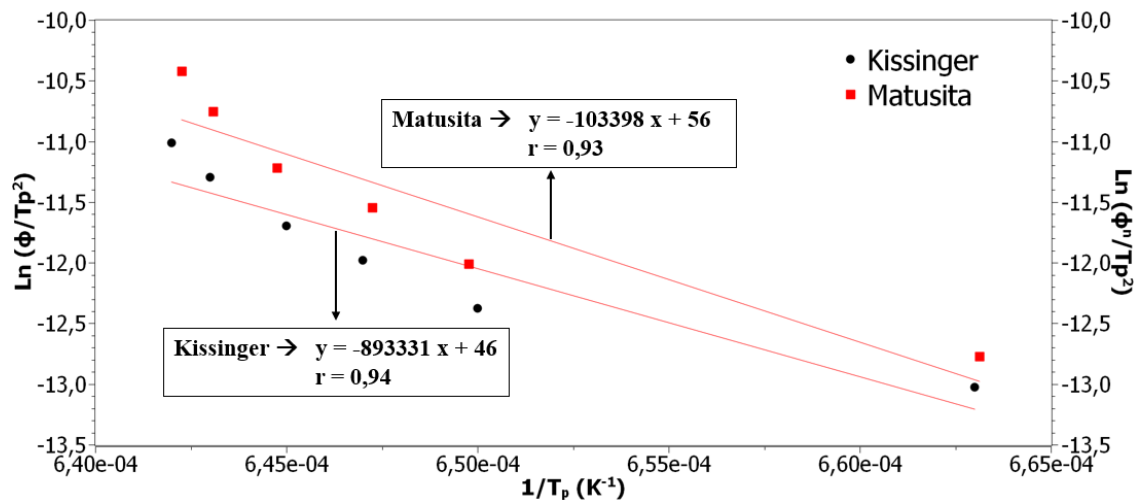


Figura 17: Representaciones de $\ln(\phi/T_p^2)$ y $\ln(\phi^n/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ según las ecuaciones de Kissinger y Matusita respectivamente.

7.6 Cinética de cristalización de las fases mullita y corindón mediante DRX

Para poder determinar estrictamente la cinética de cristalización de la mullita, en este estudio se ha diseñado un nuevo método en el que no se emplea análisis térmico. Como se ha enunciado en el apartado 7.2, la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase mullita son directamente proporcionales a la cantidad de mullita presente en la muestra (Fig. 7). De esta manera, variando la temperatura de reacción (1150-1430 °C) y la velocidad de calentamiento (5, 10, 15, 20 y 30 °C min⁻¹) se puede determinar de manera semicuantitativa la variación de la fracción de mullita desarrollada durante el proceso de cristalización. Como ejemplo, la *Figura 18* muestra la evolución en el desarrollo de fases durante los tratamientos térmicos de las pastillas de residuo Ni-Mo a 15 °C min⁻¹. Se aprecia un cambio evidente en la naturaleza cristalina de la muestra, que pasa de tener una estructura prácticamente amorfa (fracción cristalizada de mullita ≈ 0) a temperaturas por debajo de 1200 °C, a progresivamente ir adquiriendo una estructura cristalina con picos de mayor intensidad hasta llegar a un máximo de temperatura donde la cantidad de mullita obtenida es prácticamente constante (fracción cristalizada de mullita ≈ 1). En algunos tratamientos térmicos, se desarrolla la fase powellita (CaMoO₄), resultado de la combinación del óxido de molibdeno con el óxido de calcio presentes en el residuo Ni-Mo.

A partir de la transformación del porcentaje de cristalinidad en fracción cristalizada (apartado 6.2) se puede hacer la representación de la variación de la fracción cristalizada de mullita (x) frente a la temperatura a cada velocidad de calentamiento, tal y como se observa en la *Figura 19*. Una vez trazadas, las curvas se ajustan a una sigmoide para, de esta forma, contar con un mayor número de datos para el análisis.

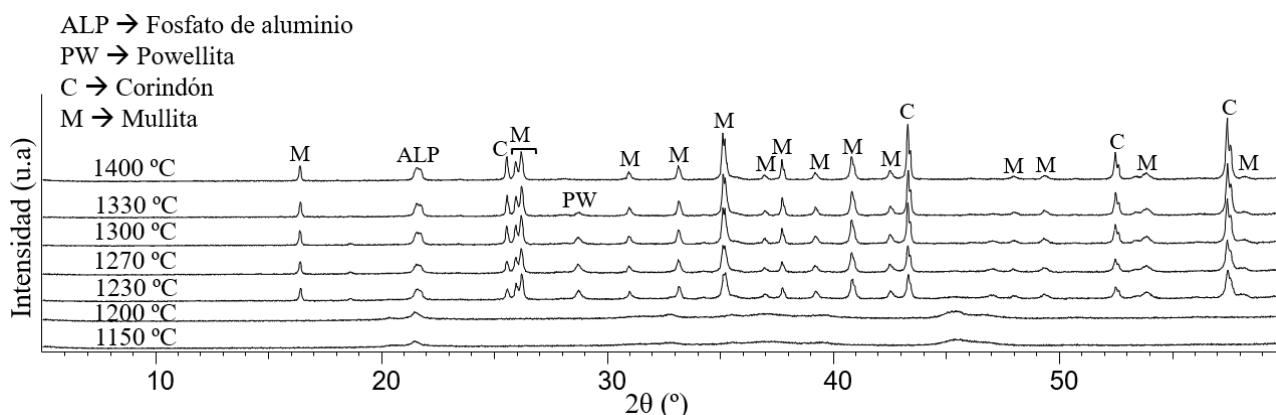


Figura 18: Difractogramas de pastillas del residuo Ni-Mo tras los tratamientos a diferentes temperaturas con una velocidad de calentamiento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

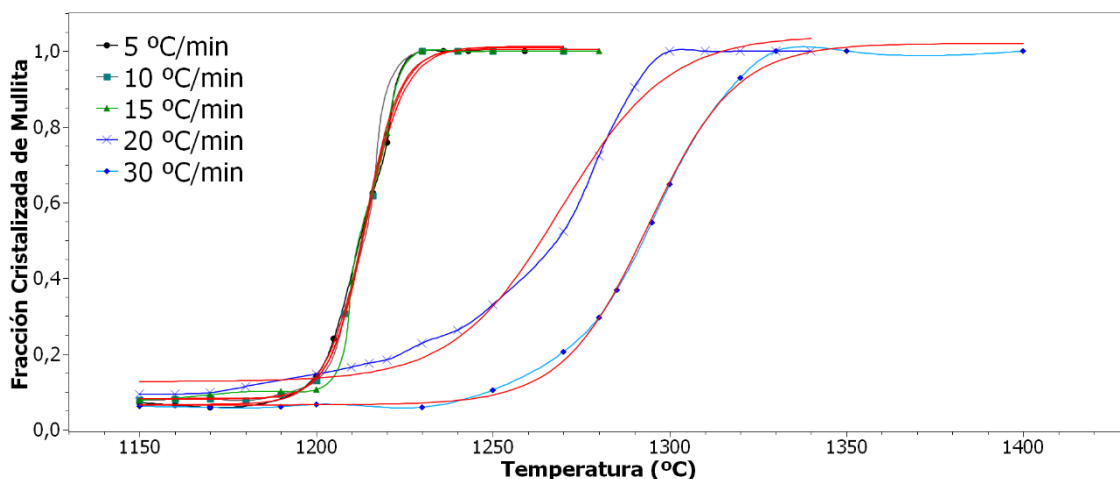


Figura 19: Variación de la fracción cristalizada de mullita con la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento para las muestras de residuo Ni-Mo.

Como se aprecia en la *Figura 19*, estas curvas se asemejan a las curvas obtenidas mediante ATD (Fig. 12), por lo que se puede realizar el estudio de la misma manera y calcular la energía de activación (E_a), el factor de frecuencia (k_0), el exponente de Avrami (n) y el cociente $t_{0,75}/t_{0,25}$ para el desarrollo de mullita siguiendo el método isotérmico propuesto por Ligeró et al.²⁴. Como en el proceso de cristalización del residuo Ni-Mo queda un elevado porcentaje de alúmina sin cristalizar y se ha demostrado que la formación de mullita se puede acentuar mediante la adición de sílice, en este apartado también se ha estudiado la cinética de cristalización de mullita en la composición residuo Ni-Mo + 25 % CCA. En la *Tabla 5* se recogen los parámetros cinéticos recabados tras aplicar el tratamiento de datos según el método isotérmico a las muestras Ni-Mo y Ni-Mo + 25% CCA. Los resultados indican que la energía de activación para la formación de mullita es baja para ambas muestras. La cinética de cristalización es 1000 veces más rápida para la muestra con un 25% de CCA, tal y como indica el valor de k_0 . Esto puede ser debido a que el aporte de silicio crea fases líquidas que facilitan la difusión de los reactivos a través de las partículas. Además, al añadir CCA al residuo Ni-Mo, se modifica el mecanismo de cristalización, tal y como muestran los valores del exponente n de Avrami. De acuerdo con

Pérez-Maqueda et al.³⁵, el valor $n = 4$ corresponde a una nucleación constante y homogénea, en la que se desarrolla un crecimiento cristalino tridimensional producido en todo el volumen de los núcleos y controlado por los bordes de fase. El valor de $n = 2,2$, con la desviación estándar que presenta, se puede aproximar a $n = 2,5$. Este valor indica una nucleación constante y homogénea en la que se desarrolla un crecimiento cristalino tridimensional producido en todo el volumen de los núcleos, pero controlado por la difusión a través de los núcleos. Finalmente, valores de $t_{0,75}/t_{0,25}$ cercanos a 1,48 indican un crecimiento tridimensional de los cristales formando poliedros.

Tabla 5: Parámetros cinéticos obtenidos para las muestras de Ni-Mo y Ni-Mo + 25% CCA.

Muestra	E_a (kJ mol ⁻¹)	n	k_0 (s ⁻¹)	$t_{0,75}/t_{0,25}$
Ni-Mo	230 ± 10	$4,1 \pm 0,4$	$(7,4 \pm 0,7) \times 10^5$	1,44
Ni-Mo + 25% CCA	333 ± 17	$2,2 \pm 0,4$	$(6,2 \pm 0,6) \times 10^8$	1,40

Debido a que en los materiales cerámicos derivados del residuo Ni-Mo existe un alto porcentaje de corindón, se ha podido determinar de la misma forma su cinética de cristalización. De esta forma, los valores obtenidos de E_a y k_0 son 580 ± 180 kJ mol⁻¹ y $(2,5 \pm 0,6) \times 10^{17}$ s⁻¹. Por su parte, los valores determinados del factor de Avrami $n = 1,5 \pm 0,2$ y la relación $t_{0,75}/t_{0,25} = 1,60$ indican un crecimiento cristalino en tres dimensiones con un mecanismo de cristalización controlado por difusión y con una nucleación instantánea, en la que antes del crecimiento cristalino se produce la saturación de sitios capaces de nucleación.

La *Figura 20* muestra la micrografía FESEM del residuo Ni-Mo calentado hasta 1300 °C con una velocidad de 15 °C min⁻¹. Se observa que, principalmente, la microestructura está compuesta por cristales cuya morfología corresponde con la definida en la bibliografía para el corindón, caracterizado por un crecimiento de cristales con forma plana y alargada^{37, 38}. En la *Fig. 20* se identifican dos hábitos cristalinos: laminar y tabular. Este resultado confirma los resultados del estudio cinético. Los parámetros cinéticos determinados mediante el estudio por ATD indican un crecimiento bidimensional (cristales laminares), mientras que el estudio de la cinética del corindón mediante DRX indican un crecimiento tridimensional (cristales tabulares). Las observaciones FESEM muestran que ambos tipos de crecimiento cristalino ocurren simultáneamente en el desarrollo de la fase corindón.

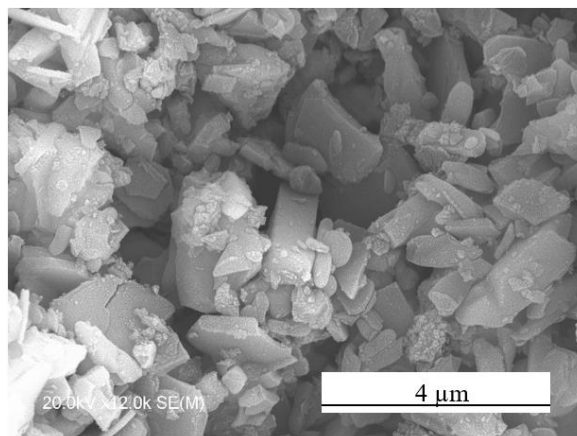


Figura 20: Imagen FESEM de la microestructura del residuo Ni-Mo calentado hasta 1300 °C con una velocidad de 15 °C min⁻¹.

En cuanto a la mullita, esta fase no ha podido ser identificada en las imágenes FESEM. Por una parte, su formación se encuentra cinéticamente más desfavorecida, tal y como queda reflejado en los difractogramas de la *Figura 18*, en los que se observa que, para una velocidad de calentamiento constante, al aumentar la temperatura aumenta en mayor proporción la intensidad de las señales de la fase corindón, que las de la mullita. Al tener el corindón un valor del factor de frecuencia más elevado, su cinética de cristalización es más rápida y se forman un mayor número de cristales de corindón, dificultando la identificación de la mullita. Por otra parte, el límite de resolución analítica de la técnica EDS es de 1 μm y los cristales desarrollados tienen un tamaño inferior (*Fig. 20*), por lo que tampoco es posible discernir entre las fases corindón y mullita mediante análisis EDS.

7.7 Propiedades físicas y ensayos mecánicos

Las propiedades físicas del material cerámico obtenido a partir de la composición del residuo Ni-Mo + 18% CCA tras los tratamientos térmicos aplicados, permiten obtener información acerca de las características del material obtenido, para así poder realizar una comparación con las propiedades de la mullita reportadas por distintos autores. De esta forma, a partir de la expresión (18) se obtuvo un valor de densidad de $2,67 \pm 0,07 \text{ g cm}^{-3}$. Este valor es inferior al esperable en un material denso compuesto principalmente por corindón ($\rho = 3,98 \text{ g cm}^{-3}$)³⁹ y mullita ($3,07 \text{ g cm}^{-3}$)⁴⁰, lo que indica que el material presenta una estructura porosa. De hecho, durante la medida de la densidad, se observó que, al sumergir las probetas en agua, la masa aumentaba gradualmente, lo que confirma la existencia de canales de porosidad abierta.

Con vista a una posible aplicación de estos materiales en el sector industrial y de la construcción, es importante conocer su comportamiento térmico. Es por esto por lo que se han determinado los coeficientes de dilatación lineal (α) y volumétrico (γ) según las expresiones (16) y (17) respectivamente. Los valores de los coeficientes de dilatación lineal y volumétrico obtenidos son $(4,0 \pm 0,9) \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $(11 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ respectivamente. Los coeficientes de dilatación lineal y volumétrico bibliográficos de la mullita varían entre $3,9\text{-}6,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $1,47\text{-}2,29 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente⁴¹. Las diferencias entre las propiedades físicas calculadas y las reportadas por la literatura se deben nuevamente a que, en este trabajo, el material cerámico obtenido no está compuesto exclusivamente de mullita, sino que existen otras fases (corindón y fosfato de aluminio) que hacen que las propiedades del material puedan verse afectadas. Además, en los materiales también existe una cantidad importante de fase amorfa que contribuye al valor final de los coeficientes de dilatación.

Las propiedades mecánicas son evaluadas por medio de los ensayos de flexión y compresión. El ensayo de flexión se emplea para evaluar las propiedades elásticas del material, aplicando una carga y deformando el material sin llegar a romperlo. Por otra parte, el ensayo de compresión se emplea para determinar el comportamiento de un material bajo carga y de esta forma se puede evaluar su integridad y seguridad. La *Figura 21* muestra una de las curvas resistencia-tiempo obtenidas al someter las probetas cocidas de composición residuo Ni-Mo + 18% CCA a los ensayos de flexión a tres puntos y compresión. En la *Tabla 6* se recogen los valores medios obtenidos tras realizar los ensayos mecánicos.

Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales obtenidos son comparables a las de materiales refractarios de sílice-alúmina fabricados a partir de arcillas, que presentan valores de porosidad = 14-21%,

densidad = $2,0-3,5 \text{ g cm}^{-3}$ y resistencia a compresión = $5-9 \text{ MPa}$ ⁴² y que son ampliamente utilizados en diferentes sectores como la industria petroquímica, acería, fundición o fabricación de vidrio, entre otros.

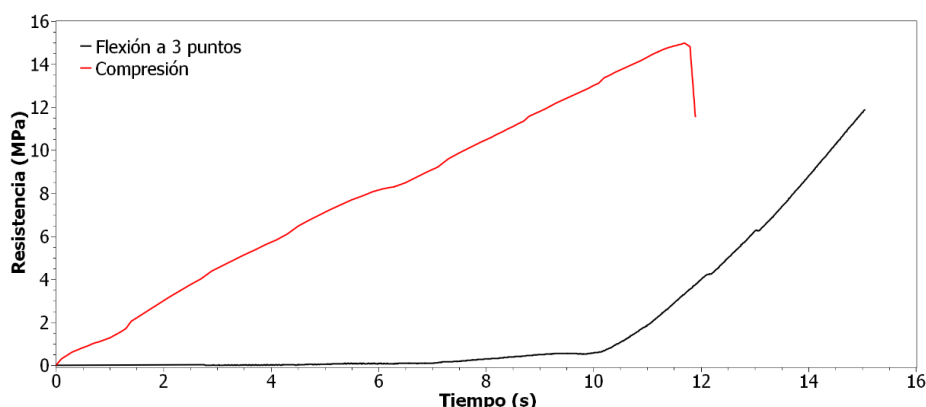


Figura 21: Curvas resistencia-tiempo de los ensayos de flexión y compresión realizados sobre una de las muestras.

Tabla 6: Resultados de los ensayos de flexión y compresión

Ensayo	Carga máxima (N)	Resistencia (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)
Flexión a tres puntos	79 ± 10	13 ± 2	21 ± 3
Compresión	$(5,3 \pm 1,3) \times 10^3$	10 ± 3	----

8. CONCLUSIONES

En este estudio se ha explorado el potencial que tienen los residuos de catalizador Ni-Mo como posibles precursores en la síntesis de materiales cerámicos, pudiéndose extraer las siguientes conclusiones:

- El residuo Ni-Mo contiene un exceso de alúmina, presenta una estructura amorfa y llega a perder el 14% de su masa durante los tratamientos térmicos, presentando un pico exotérmico a $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ que se relaciona con la formación de una fase cristalina.
- El residuo de ceniza de cáscara de arroz (CCA) posee un elevado contenido en sílice (73,52%) por lo que es una buena materia prima para ajustar la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Este residuo contiene cristobalita y pierde el 17% de su masa durante los tratamientos térmicos.
- El producto cerámico obtenido tras los tratamientos térmicos contiene mullita y corindón como fases cristalinas principales, junto con fosfato de aluminio como fase minoritaria. Al aumentar la temperatura, aumenta el contenido en mullita, a la vez que disminuye el contenido en fosfato de aluminio y corindón. El contenido en corindón del producto puede disminuirse en un 36% al añadir una cantidad de CCA superior a la requerida para ajustar la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a la estequiometría de la mullita.
- Las condiciones óptimas de síntesis a partir del residuo Ni-Mo + 18% CCA, se dan a $1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 60 min de permanencia, llegándose a obtener un 84,5% de cristalinidad y un 56,7% de mullita. En general, a medida que se aumenta la temperatura y el tiempo de permanencia, la cristalinidad y la cantidad de mullita presente en el producto es mayor.
- La síntesis de mullita empleando ESC es un proceso viable y sostenible, ya que se alcanza la temperatura necesaria para la obtención de la mullita a elevada velocidad, lo que reduce considerablemente el tiempo

de síntesis. En este estudio concreto, se ha alcanzado una temperatura de 1350°C obteniéndose un material con un porcentaje de cristalinidad y de mullita del 75,9% y 54,6%, respectivamente.

- La cinética de cristalización y el crecimiento cristalino de las fases desarrolladas por tratamiento térmico del residuo Ni-Mo, ha sido estudiada mediante ATD siguiendo el modelo descrito por Johnson-Mehl-Avrami. El método isotérmico propuesto por Ligerio permite deducir una energía de activación y factor de frecuencia de 1059 kJ mol^{-1} y $8 \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El método no isotérmico propuesto por Kissinger proporciona un valor de energía de activación de 743 kJ mol^{-1} . El cociente $t_{0,75}/t_{0,25} = 1,79$ sugiere un desarrollo cristalino en dos dimensiones, con cristales en forma de placas. Los parámetros morfológicos n y m presentan un valor de $n = m \approx 1$, indicando que la cristalización del residuo de catalizador Ni-Mo puede tener lugar tanto a través de mecanismo de cristalización superficial (reacción en la interfase), como a un mecanismo de cristalización en volumen (difusión a partir de un número constante de núcleos).
- La cinética de cristalización y el crecimiento cristalino específico de la mullita a partir del residuo Ni-Mo y Ni-Mo + 25% CCA ha podido ser estudiada mediante DRX empleando métodos isotérmicos. La energía de activación y el factor de frecuencia de la mullita formada durante el tratamiento térmico del residuo Ni-Mo es de 230 kJ mol^{-1} y $7,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por su parte, la energía de activación y factor de frecuencia de la mullita formada a partir de la composición del residuo Ni-Mo + 25% CCA es de 333 kJ mol^{-1} y $6,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El cociente $t_{0,75}/t_{0,25}$ cercano a 1,48 sugiere un desarrollo cristalino en tres dimensiones, que indica un crecimiento de cristales poliédricos, tanto para el residuo Ni-Mo como Ni-Mo + 25% de CCA. No obstante, el factor n indica un mecanismo de cristalización distinto para el desarrollo de mullita en las dos muestras.
- La densidad y los coeficientes de dilatación lineal y volumétrico han podido ser medidos en el material cerámico desarrollado a partir de la composición Ni-Mo + 18% CCA, mostrando valores de $2,67 \text{ g cm}^{-3}$, $4,0 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $11 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente. El material cerámico obtenido a partir de la composición Ni-Mo + 18% CCA presenta una resistencia a la flexión y compresión de 13 y 10 MPa, respectivamente. En base a sus propiedades tecnológicas, estos materiales podrían encontrar aplicación como materiales refractarios en diferentes sectores.

9. CONSIDERACIONES FINALES

Con algunos de los resultados mostrados en este Trabajo Fin de Grado se ha escrito un artículo científico que ha sido enviado para publicación en una revista de alto impacto como es el *Journal of the European Ceramic Society* (if = 6,36). En ese artículo soy el primer autor (ref. JECESOC-S-23-01994). Asimismo, también soy el primer autor de una comunicación que se ha enviado para participar en el congreso *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities* que se celebrará en Coímbra, Portugal entre el 6-8 de septiembre de 2023.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Clews, R. Chapter 5 - Fundamentals of the Petroleum Industry; 2016.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800158-5/00005-0>.
- (2) Chicaiza Ortiz, C. D.; Salazar García, K. V.; Diéguez Santana, K.; Chicaiza Ortiz, Á. F.; Navarrete Villa, V. P.; Zhang, J. Aplicaciones de los catalizadores y su evaluación a través de análisis de ciclo de vida. *CIENCIA UNEMI* 2021, 14 (37), 60–72.
<https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol14iss37.2021pp60-72p>.
- (3) Lapinski, M. P.; Metro, S.; Pujadó, P. R.; Moser, M. Catalytic reforming in petroleum processing. In *Handbook of Petroleum Processing*; Springer International Publishing, 2014; pp 1–25.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05545-9_1-1.
- (4) Stratas Advisors. Catalyst demand growth projected at 1.1% through 2040.
<https://stratasadvisors.com/Insights/2019/030119-Catalyst-Market-Outlook> (accessed 2023-04-05).
- (5) Shafiq, I.; Shafique, S.; Akhter, P.; Yang, W.; Hussain, M. Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A Technical Review. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. Taylor and Francis Ltd. 2022, pp 1–86.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1780824>.
- (6) Lozano, L. A.; Díaz, Y.; Joaquín, Y.; Brito, L. Efecto del pretratamiento sobre la actividad de catalizadores carburados de NiMo y como soportados sobre γ -Al₂O₃ para la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno; 2012; Vol. 27.
- (7) Mokhtari, B.; Akbari, A.; Omidkhah, M. Superior deep desulfurization of real diesel over MoO₃/Silica gel as an efficient catalyst for oxidation of refractory compounds. *Energy and Fuels* 2019, 33 (8), 7276–7286. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01646>.
- (8) Houda, S.; Lancelot, C.; Blanchard, P.; Poinel, L.; Lamonier, C. Ultrasound assisted oxidative desulfurization of marine fuels on MoO₃/Al₂O₃ catalyst. *Catal Today* 2020, 377, 221–228.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.013>.
- (9) Jeon, M. S.; Al-Mutairi, A.; Jung, H. K.; Hong, I. P.; An, J. C.; Park, C. I.; Kim, D. W.; Jeon, Y.; Marafi, A. M.; Ma, X.; Park, J. Il. Molecular characteristics of light cycle oil hydrodesulfurization over silica–alumina-supported NiMo catalysts. *ACS Omega* 2020, 5 (46), 29746–29754.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03543>.
- (10) Morales-Ramírez, A.; Ramírez-López, A.; Carrillo-Romo, F.; Martínez-Romero, G.; Vite-Martinez, P. Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados utilizados en la industria petrolera. *Avances en Ciencia e Ingeniería* 2010, 1 (2), 15–24.
- (11) US. EPA. Identification and listing of hazardous waste: spent catalysts from dual-purpose petroleum hydroprocessing reactors. <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/web/html/catalyst.html> (accessed 05-06-2023).

- (12) Kierczak, J.; Neel, C.; Aleksander-Kwaterczak, U.; Helios-Rybicka, E.; Bril, H.; Puziewicz, J. Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: a combined approach. *Chemosphere* 2008, 73 (5), 776–784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.015>.
- (13) Gil, A.; Korili, S. A. Management and valorization of aluminum saline slags: current status and future trends. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2016, pp 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.12.069>.
- (14) El Bendary, M. M.; Radwan, E. K.; El-Shahat, M. F. Valorization of secondary resources into silica-based adsorbents: preparation, characterization and application in dye removal from wastewater. *Environ Nanotechnol Monit Manag* 2021, 15. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100455>.
- (15) Aksel, C. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials. *Ceram Int* 2002, 183–188.
- (16) Choo, T. F.; Amran Mohd Salleh, M.; Kok, K. Y.; Amin Matori, K. A review on synthesis of mullite ceramics from industrial wastes. *Recycling*. MDPI 2019. <https://doi.org/10.3390/recycling4030039>.
- (17) Schneider, H.; Komarneni, S. *Mullite*; Wiley-VCH, 2005.
- (18) Murray, H. H. Chapter 5 kaolin applications. *Applied Clay Mineralogy* 2006, 2 (C), 85–109. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02005-8](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02005-8).
- (19) Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_trend.html (accessed 05-06-2023).
- (20) Nagrale, S. D.; Hajare, H.; Modak, P. R. Utilization of rice husk ash. *International Journal of Engineering Research* 2012, 2, 1–5.
- (21) Barmak, K. A commentary on: “reaction kinetics in processes of nucleation and growth.” *Metallurgical and Materials Transactions A* 2010, 49 (6). <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9421-1>.
- (22) Harnisch, R.; Lanzenberger, R. Determination of the Avrami exponent by non-isothermal analyses. *J Non Cryst Solids* 1982, 53, 235–245.
- (23) Padilla, I.; López-Delgado, A.; Romero, M. Kinetic study of the transformation of sodalite to nepheline. *Journal of the American Ceramic Society* 2022, 105 (6), 4336–4347. <https://doi.org/10.1111/jace.18365>.
- (24) Ligeró, R. A.; Vazquez, J.; Villares, P.; Jimenez-Garay, R. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. *J Mater Sci* 1991, 26, 211–215.
- (25) Romero, M.; Martín-Márquez, J.; Rincón, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *J Eur Ceram Soc* 2006, 26 (9), 1647–1652. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.235>.
- (26) Avrami, M. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J Chem Phys* 1940, 8 (2), 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>.
- (27) Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem* 1956, 28 (5), 73.

- (28) Matusita, K.; Sakka, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot. *J Non Cryst Solids* 1980, 38, 741–746.
- (29) Cornejo, N.; Pascual, L.; Tamayo, A.; Rubio, F.; Rodríguez, M. A.; Rubio, J. Crystallization mechanism of glass-ceramics prepared from Ni-Cu-Co mining wastes. *J Non Cryst Solids* 2012, 358 (22), 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.07.038>.
- (30) Redaoui, D.; Sahnoune, F.; Heraiz, M.; Saheb, N. Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia. *Ceram Int* 2018, 44 (4), 3649–3657. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.119>.
- (31) Ozturk, A. Crystallization kinetics of fluorophosphate glasses. *J Mater Sci* 1997, 32, 2623–2627.
- (32) Campos, A. L.; Kawachi, E. Y.; Oliveira, T. C.; Thim, G. P. Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seeded and non-seeded gel. *Materials Science and Engineering B* 2005, 122 (3), 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.050>.
- (33) Pérez, J. M.; Rincón, J. M.; Romero, M. Study of mullite formation in porcelain stoneware applying isoconversional and ikp methods. *Ceram Int* 2010, 36 (8), 2329–2335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.001>.
- (34) Silva, R. A.; Teixeira, S. R.; Souza, A. E.; Santos, D. I.; Romero, M.; Rincón, J. M. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. *Appl Clay Sci* 2011, 52 (1–2), 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.019>.
- (35) Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Málek, J. Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non-crystalline solids. *J Non Cryst Solids* 2003, 320 (1–3), 84–91. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00023-1).
- (36) Schneider, H.; Okada, K.; Pask, J. A. Mullite and mullite ceramics; Wiley: Chichester, 1994.
- (37) Huang, J.; Fang, M.; Huang, Z.; Liu, Y.; Yang, J.; Huang, S.; Xu, Y.; Chen, K.; Yi, S.; Zhang, S. Preparation, microstructure, and mechanical properties of spinel-corundum-sialon composite materials from waste fly ash and aluminum dross. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/789867>.
- (38) Tang, H.; Jiang, N.; Yuan, W.; Deng, C.; Zhu, H. Effects of fine composite powders addition on properties of corundum-spinel refractory castables. *Adv Funct Mater* 2018, 555–562. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0110-0_61.
- (39) Ye, N.; Wang, J. Y.; Boughton, R. I.; Hong, M. C. Functional crystals. In *Modern inorganic synthetic chemistry: second edition*; Elsevier Inc., 2017; pp 575–611. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00020-3>.
- (40) Rohan, P.; Neufuss, K.; Matějčíček, J.; Dubský, J.; Prchlík, L.; Holzgartner, C. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. *Ceram Int* 2004, 30 (4), 597–603. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.07.004>.

- (41) Schneider, H.; Schreuer, J.; Hildmann, B. Structure and properties of mullite-a review. *J Eur Ceram Soc* 2008, 28 (2), 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>.
- (42) Biswas, S.; Sarkar, D. Introduction to refractories for iron-and steelmaking. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-43807-4>.