

Dolomía y Dolomita: un abordaje desde las perspectivas geológica, cerámica y refractaria

Dolostone and Dolomite: an approach from geological, ceramic and refractory perspectives

Luis. C. Resio [0000-0001-9561-6382]

Universidad Nacional de Mar del Plata. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) CONICET,
Av.Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata. Argentina.

lcresio@chemist.com

CITA EN APA:

Resio, L. (2023). Dolomía y dolomita: un abordaje desde las perspectivas geológica, cerámica y refractaria. *Tesla Revista Científica*, 3(2), e237. <https://doi.org/10.55204/trc.v3i2.e237>

Recibido: 2023-08-15

Revisado: 2023-08-21 al 2023-09-10

Corregido: 2023-09-18

Aceptado: 2023-09-24

Publicado: 2023-10-03

TESLA

Revista Científica
ISSN: 2796-9320



Los contenidos de este artículo están bajo una licencia de Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

Los autores conservan los derechos morales y patrimoniales de sus obras.

Resumen

En el presente trabajo de revisión se propone llevar adelante un análisis de la bibliografía relacionada al mineral dolomítico. El estado del arte de las dolomías indica al presente un uso creciente como material refractario debido a la alternativa más económica que representa en comparación con otros materiales como lo es el óxido de magnesio. La importancia de la dolomía aparte de su aplicación en la industria siderúrgica radica en que se ha expandido a otros campos industriales como lo es la producción de catalizadores, soportes de catalizadores, y materiales de depuración de efluentes industriales. La revisión se ha llevado a cabo extrayendo la síntesis de trabajos de investigación desde 1924 al presente, desde tres perspectivas: geológica, cerámica y refractaria, puesto que las revisiones de dolomía sólo analizan los aspectos refractario o geológico en forma separada. Dado este marco, se hace necesario un documento que agrupe las áreas mencionadas.

Palabras Clave: dolomía, dolomita, diagénesis, dolomitización, refractarios, siderurgia, catalizadores, depuración de efluentes.

Abstract.

In the present review work, a bibliographical analysis related to dolomitic mineral has been carried out. The state of the art of dolostones currently indicates a growing use as a refractory material due to this mineral being more economic than other refractory materials such as magnesium oxide. Currently, the dolostones also are used in the manufacture of catalysts, catalyst supports and industrial effluent treatment materials. The review has been carried out taking into account research works from 1924 to the present, from three perspectives: geological, ceramic and refractory, because of all dolostone reviews only analyze the refractory or geological aspects separately. For this reason, it is necessary a paper that gathers all the aforementioned characteristics.

Keywords: dolostone, dolomite, diagenesis, dolomitization, refractories, iron and steel industry, catalysts, effluent treatment.

1. INTRODUCCIÓN

El mineral dolomita es un carbonato doble de calcio y magnesio de fórmula química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Richmond, 2004). La dolomita, puede originarse naturalmente de dos formas: dolomita primaria y secundaria (Richmond, 2004). La primera ha sido formada a partir de la precipitación directa de soluciones ricas en iones carbonato, magnesio y calcio. La dolomita secundaria, por su parte, se ha

formado por la impregnación de caliza con soluciones ricas en magnesio. Esto último, es lo que se conoce como dolomita de reemplazo (Warren, 2000).

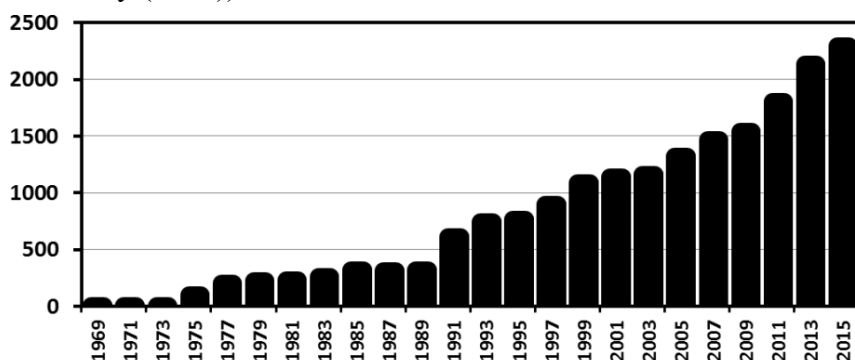
En términos numéricos, se considera que la dolomita es más abundante que la magnesita ($MgCO_3$) (Richmond, 2004) y la mayoría de los depósitos de esta roca ocurren en secuencias de rocas sedimentarias o su equivalente metamórfico, el mármol dolomítico.

En el recorrido bibliográfico que se abarca en este trabajo se ha observado un grado de imprecisión en los términos empleados, circunstancia que ha motivado la presentación de un trabajo en el cual se sistematice nominalmente el mineral y su roca. Esto se considera importante dado que ciertos autores exponen que la dolomita es una mezcla de carbonatos de calcio y magnesio (Badapalli et al., 2022; Carter y Norton, 2007; Darweesh, 2001; Diwan et al., 2020; Gupta y De, 2016; Hossain et al., 2011; Huamayalli y Luna, 1993; Mahadevan, 1945; Shahraki et al., 2009; Yener et al., 2007; Yeprem et al., 2004). En realidad la dolomita es una sustancia con identidad propia con una determinada estructura cristalina, diferente de la calcita y magnesita (Britton et al., 1952). La dolomita es un carbonato doble.

Otra observación hecha en el recorrido bibliográfico, es que los términos, “dolomita” y “doloma” se utilizan de manera ambigua (Barsi et al., 2020 a, b; Chen et al., 2000; Fang et al., 1999; Ghasemi-Kahrizangi et al., 2017d; Ghasemi-Kahrizangi et al., 2016 b; Ghosh y Tripathi, 2012; Niesyt y Psiuk, 2017; Olszak-Humienik y Jablonski, 2015; Othman, 2003; Soltan et al., 2014), incluso hablando de materiales dolomíticos o materiales de magnesia (MgO) calcia (CaO) de manera indistinta, lo cual constituye una dificultad para la interpretación y análisis en los distintos campos de aplicación.

La investigación en dolomía de aplicación tecnológica se muestra en ascenso, como puede observarse en la **Figura 1**, donde se aprecia el número de publicaciones producidas por año (Pokrovsky, 2017).

Figura 1. Número de artículos científicos que tratan sobre investigación en dolomía (Extraído de Pokrovsky (2017)).



Debido al uso refractario por antonomasia, el hablar de dolomía implica referirse de manera casi unívoca a la industria metalúrgica. Los recubrimientos de hornos de acería en la etapa primaria, hacen uso de ladrillos o monolíticos de magnesia, los cuales han desplazado a la dolomía (Richmond, 2004); la etapa secundaria siderúrgica hace uso de ésta, sumando los recubrimientos de hornos cementeros, el reemplazo de los ladrillos de óxido de magnesio-óxido cromo (Qiu et al., 2016; Zhang et al., 2013), la capacidad de procesar aceros de alta pureza (Peng et al., 2009), y debido a la alternativa más económica y

la mayor disponibilidad que representa en comparación con otros materiales refractarios como lo es el óxido de magnesio (Lee y Rainforth, 1994; Richmond, 2004).

A la aplicación refractaria de la dolomía desde 1878, se suman aplicaciones novedosas como la depuración de efluentes (Diwan et al., 2020; Pehlivan et al., 2009) o el uso como soporte de (Xu et al., 2021)/o catalizador (Islam, 2020).

La abundancia de materias primas será cada vez más crítica en el futuro (Sugita, 2008), por lo que el escenario mundial en lo que a materia prima se refiere, demanda el desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento sustentable de los recursos. En el año 2019 el suministro de magnesio metálico fue asegurado en un 87 % por China. Por lo tanto, el magnesio ha sido clasificado como materia prima crítica por la EU y USA (Semmeq et al., 2021). Debido a la relación numérica más favorable de la dolomía respecto de su homólogo magnesita, la exploración de dolomía de bajo contenido de sílice ha ganado gran énfasis debido al crecimiento de los mercados del acero, aleaciones de hierro-manganeso y sector refractario (Badapalli et al., 2022).

El objetivo de este trabajo es dar una visión panorámica de la dolomía, precisando los términos conceptuales y su importancia tecnológica desde tres perspectivas: geológica, cerámica y refractaria. Se hace necesario un planteo que agrupe estos aspectos ya que, el hablar de dolomía sólo abarca el plano refractario o geológico, y no se encuentra un documento que reúna todos los aspectos que hacen al estudio de esta materia prima que lleva más de 100 años de investigación científica (Rodríguez-Navarro et al., 2012) con interrogantes aún no resueltos (Pina et al., 2022).

2. PARTE I: ENFOQUE GEOLÓGICO

2.1. Dolomía o dolomita: hacia la sistematización de las definiciones

La dolomía debe su nombre a Déodat Gratet de Dolomieu (1759-1801), un geólogo que describió la presencia de exposiciones de rocas calcáreas en los Alpes meridionales del noreste de Italia (Warren, 2000). El término dolomía (del inglés: dolomite; del francés: dolomie), fue aplicado por primera vez a ciertas rocas carbonáticas de los Alpes tiroleses. Dado que el término en inglés es “dolomite”, término que también se emplea para un mineral, se propugna su abandono como término para designar a una roca (Shrock, 1948), proponiéndose el término “dolostone” (“dolostona” en castellano) o “roca dolomítica” como sustituto (Pettijohn, 1976). Sin embargo, el término “roca dolomítica” sufrió altibajos a través de los años, principalmente porque la designación de dolomía para la roca, posee prioridad histórica. Incluso, los autores de diversos artículos expresan de manera indistinta a la roca y al mineral utilizando la palabra “dolomita” (Richmond, 2004). En este trabajo se utilizó el término dolomía para la roca y dolomita para el mineral (Luna, 2019).

La dolomita puede precipitar directamente de soluciones que contienen iones magnesio, calcio y carbonato para formar cemento o sedimento no litificado. No obstante, la mayor parte de la dolomita se forma mediante la alteración química de la roca carbonatada o del sedimento precursor, principalmente caliza o lodos calcáreos. Estos carbonatos tienden a ser inestables y están compuestos fundamentalmente

por calcita o su polimorfo termodinámicamente más inestable, la aragonita. Si estos materiales precursores se exponen a fluidos ricos en contenido de magnesio es probable que una porción de los iones de calcio sea reemplazada por iones de magnesio para formar un carbonato más estable de calcio y magnesio denominado dolomita (Al-Awadi et al., 2009).

Las dolomías son variedades de caliza que contienen más del 50% de carbonato (CO_3^{2-}), y de éste, más de la mitad está constituido por dolomita, de hecho un 75% de la roca está constituida por dolomita (Al-Awadi et al., 2009).

La dolomita es un mineral, que cristaliza en el sistema trigonal y comúnmente se presenta en cristales rombododecaédricos, incoloros, blancos, de color rosa o amarillo, son frecuentes los agregados de cristales curvos, presenta clivaje perfecto, dureza 3,4 a 4 (escala de Mohs), peso específico 2,85-2,95 g/cm^3 ; brillo vítreo a perlado; en fragmentos, es difícilmente atacable por el ácido clorhídrico diluido en frío, en cambio, lo es sin dificultad en ácido clorhídrico caliente, con la producción de efervescencia (Figura 2).

Figura 2. (De izquierda a derecha). Dolomita. Aspecto macroscópico del mineral puro. Dolomía. Aspecto macroscópico de la roca. (Extraído de GeologíaWeb (2020)). Red de dolomita. Estructura ideal de una dolomita estequiométrica consistente de capas de carbonato separadas por capas alternantes de iones de calcio y magnesio. (Extraído de Warren (2000)).



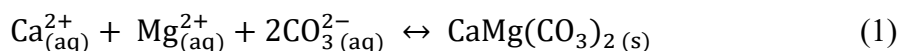
La dolomita no es simplemente una asociación de magnesio, calcio y carbonato. Por el contrario, se trata de un mineral metaestable, de dudoso linaje, con una composición química y una estructura atómica variables. Durante un lapso determinado de tiempo geológico, puede existir de una forma determinada para pasar luego a un estado más estable cuando su equilibrio se perturba, principalmente a través de los cambios producidos en la presión, la temperatura o la química. Los cristales pueden incluso aumentar de tamaño, por lo cual sus primeras generaciones tal vez sean transformadas subsiguientemente en formas cada vez más estables. El contenido de magnesio de los carbonatos sedimentarios parece mostrar una tendencia secular. Las rocas carbonáticas más antiguas tienen mayor contenido de óxido de magnesio que las de tiempos geológicos más próximos (o lo que se llama, rocas modernas) (Luna, 2019).

2.2. Dolomita primaria y secundaria

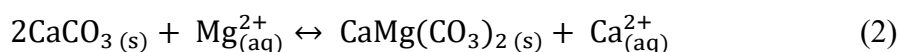
Según cómo se forma, se han planteado distinciones importantes pero confusas entre diversos tipos de dolomita. El modo de origen de una dolomita es un concepto importante que puede relacionarse con su orientación general y su extensión areal en el subsuelo. La dolomita primaria consta de partículas

que se formaron primero como dolomita mediante la precipitación directa del agua de mar u otra solución acuosa. Este proceso genera sedimentos dolomíticos no litificados. No todos los precipitados caen dentro de la clasificación de “primaria”. Esta dolomita precipita de soluciones acuosas en forma de cemento que rellena poros. Las dolomitas secundarias se forman a través del reemplazo de CaCO_3 por $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Actualmente, la expresión “de reemplazo” (“replacive”) o alguna variación de la misma, parece estar “eclipsando” al término “secundaria” (Al-Awadi et al., 2009). Por consiguiente, la precipitación es responsable tanto de la dolomita primaria como del cemento que rellena poros. Por otro lado, la dolomitización forma dolomita secundaria. Una vez más, como se ha planteado al comienzo de este trabajo, el uso del lenguaje plantea ambigüedades ya que muchos utilizan el término “dolomitización” en forma general para describir el proceso en el que los iones de magnesio reemplazan a los iones de calcio o ambientes en los que la precipitación conduce a la formación de sedimentos no litificados o cementos que rellenan poros. Algunos especialistas consideran que ese uso otorga demasiada amplitud. Para ellos, el término dolomitización no debería aplicarse a la cementación de la dolomita o a casos en los que el fluido hidrotermal conduce a la recristalización de las dolomitas preexistentes y lo reservan exclusivamente para la reacción de reemplazo o secundaria.

Por otro lado, el agua de mar es la única fuente abundante de iones magnesio capaz de formar grandes cantidades de dolomita sedimentaria. Ésta contiene 1250 ppm de magnesio y 411 ppm de calcio, dando una relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ de 3,14 en peso o una relación molar de 5,2 (Warren, 2000). Por su lado, el agua meteórica contiene cantidades variables de ambos iones, y considerablemente en menor cantidad; un agua de río típica tiene una relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ de 0,44, correspondiendo a los valores de 4 ppm de magnesio y 15 ppm de calcio. Las aguas subterráneas, por su parte, presentan una relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ que son típicamente más bajas que las de agua de mar, usualmente en el rango de 0,04 a 1,8. De cualquier forma, sea cual fuere el agua de precipitación, la reacción química que debe darse para la dolomita primaria, es la siguiente (**Ecuación 1**):



Como se definió previamente, la dolomitización (dolomita secundaria), se puede formar por la interacción de agua rica en magnesio con una roca de carbonato de calcio (“limestone”). Suponiendo que sea agua de mar, la reacción es (**Ecuación 2**):



Se ha demostrado que el agua de mar puede permanecer sobresaturada con respecto a la dolomita por largos períodos sin que haya precipitación, argumentando que esto es debido a la fuerza relativa del enlace electrostático de los iones de magnesio con el agua. Por lo tanto aunque hay una sobresaturación teórica del agua de mar, en la práctica los iones carbonato no pueden superar la capa de hidratación enlazada a la capa de iones magnesio. Después de muchos años de llevar a cabo experimentos insatisfactorios para precipitar dolomita a 25° C, los científicos arribaron a la siguiente conclusión: el llamado “problema de la dolomita”, es uno de tipo cinético. De hecho, Land (1998) declara que la

dolomita debería formarse en todas partes a partir del agua de mar, especialmente en ambientes superficiales cálidos. Sin embargo, concluye con la siguiente pregunta: “¿por qué la dolomita no es un precipitado moderno más común?” A este respecto, en un trabajo reciente, Pina et al. (2017) explican que el primer intento por sintetizar dolomita en condiciones ambiente se realizó en 1850 por un científico llamado Forchhammer, mezclando agua de mar con bicarbonato de calcio hasta temperaturas de 50 °C, sin éxito. Luego de esto, durante más de 150 años los experimentos de síntesis de dolomita en condiciones ambiente han resultado insatisfactorios. La mayoría de los datos recabados en relación a la mecánica de formación de la dolomita, se han obtenido a partir de experimentos llevados a cabo hasta temperaturas de 200 °C, circunstancia que está lejos de emular las condiciones fisicoquímicas de los ambientes sedimentarios (hasta 80 °C y presión atmosférica). Otra alternativa para estimar la mecánica de formación, es sintetizar carbonatos dobles de estructura símil dolomita, en condiciones ambiente.

2.3. Aspectos estructurales de la dolomita

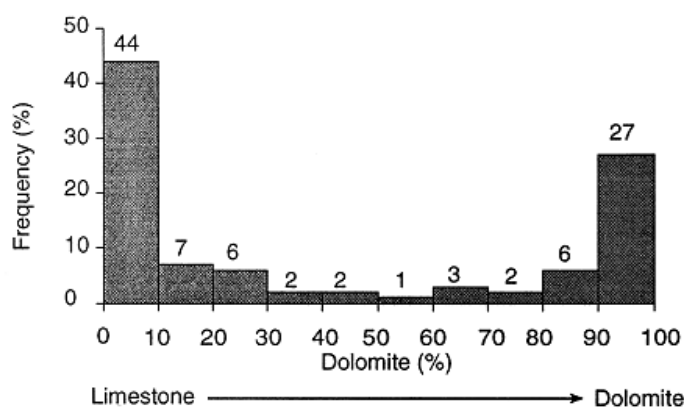
Así como hay dolomita primaria y secundaria, dentro de esta clasificación, se pueden encontrar dolomitas muy variables, tanto química como estructuralmente, tal cual lo demuestra Reeder (1981) en su estudio con el uso de la técnica TEM. Muy pocas, o casi ninguna dolomita presenta estructura verdaderamente estequiométrica, en rigor de verdad la fórmula química que mejor representa la dolomita es $\text{Ca}_{(1+x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$. Estudios de TEM muestran que las dolomitas antiguas del postpaleozoico tienden a ser estructuras del tipo laminar regular, más apreciablemente que en las dolomitas de la era del holoceno (Warren, 2000). Se ha interpretado la microestructura laminar de la dolomita sedimentaria en términos de variaciones composicionales caracterizadas por la incorporación de exceso de calcio en sitios de la red que deberían estar ocupados por magnesio. Por lo tanto, el término dolomita describe una serie de minerales que engloban todo un rango de composición química y características estructurales. No hay una única dolomita, sino muchas, cada una con diferentes propiedades termoquímicas que dependerán del grado de ordenamiento y la no estequiometría que presenta la red cristalina. Las diferencias en energía libre de formación (ΔG_f) debidas al orden-desorden de la red, se pueden medir: podría haber una diferencia de más de 1,3 Kcal/mol (en condiciones estándar) entre una dolomita “ordenada” y una “desordenada” (Warren, 2000). Esta información se traduce de uno a medio orden de magnitud en las constantes de solubilidad de estas dolomitas. Las fases completamente desordenadas (a menudo llamadas “protodolomitas”) son las más solubles y las menos estables. Las variaciones en la energía libre y la solubilidad se pueden también interpretar como que la dolomita puede re-cristalizar hasta alcanzar una estructura más estable (Hardie, 1987; Land, 1980, 1985). Muchos investigadores están de acuerdo en que la dolomita madura o envejece siguiendo un paradigma químico llamado “regla de Ostwald” o “maduración de Ostwald” (Warren, 2000). La regla de Ostwald enuncia que la transformación de una fase mineral inestable a una estable requiere (en condiciones de superficie terrestre) una o más fases intermedias. Experimentalmente se ha demostrado que la regla de Ostwald opera durante la formación de la dolomita. Se encontró en un experimento de laboratorio llevado a cabo a elevada temperatura que la

velocidad de dolomitización se incrementa con la temperatura, el área superficial reactiva, la solubilidad de los reactivos, la fuerza iónica (salinidad), y la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} de la solución (Warren, 2000). Los trabajos de laboratorio desde 1980 hasta 2000 han mostrado que las dolomías sedimentarias son metaestables. La química de la dolomitización es un proceso iterativo de disolución-re-precipitación, mientras que la dolomita sedimentaria retiene algún grado de permeabilidad y con un suministro de iones magnesio, una nueva dolomitización puede ocurrir. A gran escala, las fases metaestables se pueden disolver en un área y reprecipitar en otra causando un incremento de la porosidad u oclusión en la porosidad. Esto significa que los datos geoquímicos son probablemente reconfigurados varias veces durante la evolución diagenética del material.

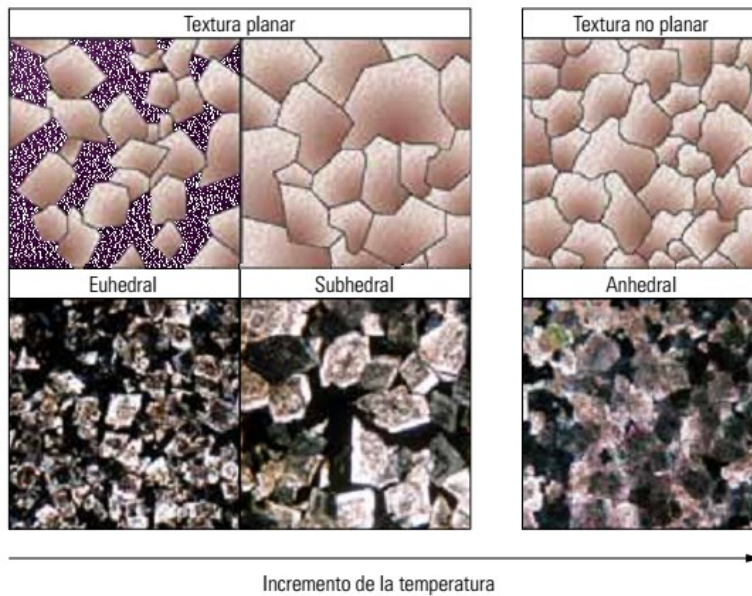
2.4. La roca dolomítica: la dolomía

Las rocas carbonatadas antiguas están mayoritariamente compuestas de dos minerales: calcita (un polimorfo del $CaCO_3$) y dolomita, con algo de fases no carbonáticas. Cuando un carbonato es dominado por calcita, se denomina piedra caliza o sencillamente caliza; cuando es dominado por dolomita, es llamado dolomía. En Estados Unidos, el término “dolostone” es a veces usado para describir la dolomía. Composicionalmente, las rocas carbonatadas están compuestas mayoritariamente de calcita o dolomita; una mezcla equimolar es atípica (**Figura 3**) (Warren, 2000).

Figura 3. Porcentajes computados de calcita y dolomita para 1148 análisis de rocas carbonáticas de USA (Extraído de Warren (2000))



Los primeros intentos en clasificar la gran diversidad de dolomía, basándose en textura fueron realizados por Friedman (1965) quien propuso los términos anhedral, subhedral, euhedral como términos de uso extensivo en la descripción de carbonatos. Más tarde se modificó este sistema basando el análisis en los conceptos de borde de cristal y distribución de tamaño de cristal. La distribución de tamaño puede ser clasificada como unimodal o polimodal y la forma de los bordes de grano se clasifican como planar y no planar (Sibley y Gregg, 1987) (**Figura 4**). La calidad de un yacimiento dolomítico se caracteriza por su textura, donde la interrelación de la forma de los cristales y el tamaño, la orientación y el empaque de granos dentro de una roca también puede afectar la calidad de un yacimiento (teniendo incluso, implicancias en el campo petrolero). Los esquemas de clasificación textural ayudan a los geólogos a inferir los procesos que controlaron la nucleación y el crecimiento de los cristales (Al-Awadi et al., 2009).

Figura 4. Texturas de las dolomías (Extraído de Al-Awadi et al. (2009)).

La dolomía puede dividirse en una textura planar (modelo idiotópico) y una textura no planar (modelo xenotópico) (extremo superior). La textura planar se subdivide a su vez en euhedral y subhedral. La dolomía euhedral (planar-e) se caracteriza por la presencia de caras cristalinas bien desarrolladas con bordes netos, en las que el área existente entre los cristales es porosa o está rellena con otro mineral. Los granos de dolomía subhedral (planar-s) siguen siendo planares pero menos claros que los granos planares-e y muestran bordes comprometidos entre los cristales. La dolomía no planar está compuesta por granos anhedrales que carecen de caras cristalinas bien desarrolladas. Estos granos anhedrales se encuentran estrechamente empacados con bordes cristalinos curvos, lobulados, dentados o de otro modo irregulares. Algunos ejemplos reales de estas texturas son captados en micrografías de secciones delgadas pulidas, obtenidas a través de un microscopio petrográfico bajo luz polarizada. La dolomía euhedral (extremo inferior izquierdo) de un yacimiento de edad Cretácico de Medio Oriente exhibe caras bien desarrolladas, asociadas con la porosidad intercrystalina. La dolomía subhedral (extremo inferior central) fue obtenida de un yacimiento Triásico del norte de la Plataforma de Arabia. La dolomía anhedral de un yacimiento Jurásico de la Cuenca de Arabia (extremo inferior derecho) muestra una carencia de caras cristalinas y cristales entrelazados que destruyen la porosidad (Al-Awadi et al., 2009).

2.5. Modelos de dolomitización: un intento por explicar la formación de la dolomía

El origen de las dolomías ha sido muy discutido. Al presente de esta revisión, los trabajos de investigación más recientes consultados, siguen afirmando esta proposición (Awais, 2021; Pina et al., 2022).

La mayoría de las dolomías ciertamente son calizas reemplazadas con una porosidad que se atribuye a la eliminación selectiva de los componentes calcínicos (Luna, 2019). Aunque claramente establecido el origen por reemplazo de muchas dolomías, tal vez la mayoría, no está claro el tiempo de reemplazo de ninguna. Puede tener lugar en el ambiente de sedimentación y antes de ser sepultada, pero

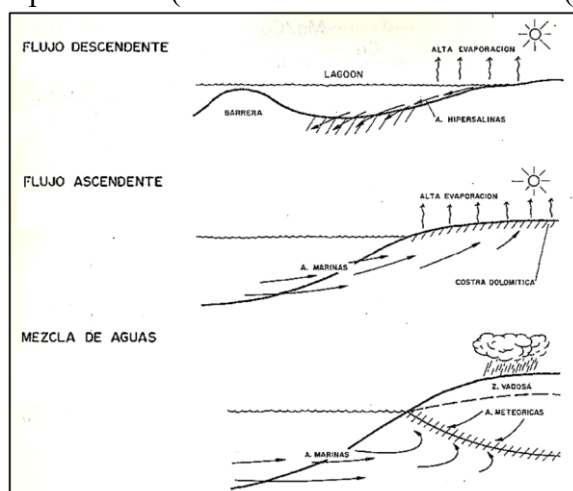
también puede ser después de ser sepultada y antes del ascenso. Presumiblemente, una dolomitización anterior resulta de la reacción del sedimento del carbonato de calcio y el agua de mar portadora de magnesio. Reemplazo posterior sería el producto de la reacción de la caliza y otras salmueras singénicas portadoras de magnesio o aguas meteóricas circulantes. Otro hecho notorio, es que cuanto más antigua es la roca, parece tanto más rica en magnesio.

En las últimas décadas han proliferado diferentes modelos que tratan de explicar el origen de las dolomías mediante procesos de dolomitización. La mayoría de estos modelos están basados en el estudio de procesos de dolomitización que se producen actualmente en la naturaleza. Los modelos de dolomitización, se subdividen en:

- Tempranos: relacionados con el ambiente de sedimentación (dolomitización penecontemporánea).
- Tardíos: no relacionados con el ambiente de sedimentación (asociados con ambientes profundos, hidrotermalismo, fracturación, meteorización, etc...).

Las diversas hipótesis o modelos de dolomitización ligados a ambientes de sedimentación están basados en la dinámica y composición de los fluidos dolomitizantes. En la **Figura 5**, de la síntesis Fernández Calvo (1981), se esquematizan los tres tipos más conocidos y aplicados de dolomitización.

Figura 5. Principales teorías sobre circulación de los fluidos en los procesos de dolomitización superficiales (Extraído de Fernández Calvo (1981)).



Hardie (1987), realiza una revisión crítica de los modelos de dolomitización más usuales y concluye que los mismos tienen serios problemas de validez real, al tiempo que plantea la necesidad de reconsiderar las soluciones al problema de la dolomitización. En cualquier caso, un modelo de dolomitización debe dar una explicación satisfactoria a los siguientes puntos (Luna, 2019):

- Origen de los iones Mg^{2+} y su suministro en cantidad y continuidad suficientes.
- Ambiente físicoquímico favorable para la reacción del proceso.
- Mecanismo dinámico que permita: 1°) la circulación de los fluidos dolomitizantes hasta el material a dolomitizar; 2°) la evacuación de estos mismos fluidos una vez realizado el proceso y 3°) que se puedan mantener en contacto un tiempo suficiente el fluido dolomitizante y el material a dolomitizar.

La multitud de modelos de dolomitización que se reconocen en la actualidad, están, moderadamente a bien definidos. Parece evidente que las variantes del modelo de “mezcla de aguas” son

las más aplicables. Esto no quiere decir que este modelo en sí mismo constituya la respuesta al "problema de la dolomita", sólo que muchas dolomitas antiguas pueden haberse formado por la representación de este modelo (Luna, 2019). Lamentablemente, los criterios para elegir entre modelos no son tan definitivos como se podría desear y muchos de estos criterios se han interpretado en más de una forma (Morrow, 1982).

Las restricciones hidrológicas son un punto central en la evolución de las dolomitas. Para que los cristales precipiten o se reequilibren, se necesita un volumen de solución capaz de mantener y suministrar iones magnesio para generar y sostener un sistema sobresaturado. Por ejemplo, para dolomitizar una caliza típica conteniendo 6% de magnesita ($MgCO_3$) con 40% de porosidad, se requiere de agua de mar fluyendo a través de 807 poros presentes en la roca. Si el agua de mar se encuentra diluida por un factor de 10 con agua meteórica se requieren en la roca 8100 poros, mientras que si el agua de mar es derivada de salmuera, sólo 44 poros son suficientes (Warren, 2000). Si la salmuera ha alcanzado el estado de agua madre, sólo 10 a 12 poros son requeridos.

La estabilización progresiva de la dolomía metaestable a elevadas temperaturas resulta en un aumento de tamaño de cristal y una modificación química que es capaz de enmascarar los caracteres originales de la roca (Land, 1985).

Una reducción de la porosidad del modelo teórico a valores comunes en dolomías antiguas requiere compactación química o incluso mayores volúmenes de solución que fluyan a través de la roca.

2.6. Modelos

Figura 6. Reflujo de salmueras en un ambiente evaporítico.



Un reborde (umbral, filón capa, manto) presente en dirección hacia el mar restringe la circulación de las aguas. Parte del agua de mar se evapora, haciendo que se incremente la densidad del agua. Las salmueras densas se sumergen por debajo de los sedimentos, refluyen a través del fondo de la cuenca o de la laguna y dolomitizan cualquier sedimento carbonatado que atraviesan (Extraído de Al-Awadi et al. (2009))

- Modelo de reflujo: en este modelo, la existencia de salmueras enriquecidas en magnesio, respecto al calcio se infiltran en el sedimento carbonatado que forma la base de lagunas gracias a su mayor densidad respecto al agua dulce (Urenda, 2016). En este caso, el agua salada existente en una laguna restringida se evapora para formar una salmuera hipersalina que se hunde en el fondo de la laguna y se filtra a través de los sedimentos calcáreos infrayacentes a medida que fuga, o vuelve al mar por reflujo (**Figura 6**). Conforme se filtra a través de los

poros de la roca infrayacente, el magnesio de la salmuera reemplaza parte del calcio contenido dentro de los componentes aragonita y calcita de la caliza, convirtiéndolo en dolomita.

- Modelo de mezcla de aguas marinas y meteóricas: en el origen de estas dolomías la dolomitización se produce en la zona de agua salobre que se forma cuando el agua subterránea dulce se mezcla con el agua de mar. En esta zona, el agua de mar suministra los iones de Mg^{2+} , y la disolución del $CaCO_3$ se produce cuando se mezclan las dos aguas (Al-Awadi et al., 2009).
- Modelo de diagénesis por sepultamiento: las dolomías de sepultamiento se forman en el subsuelo después de la litificación de los sedimentos calcáreos. Estas dolomías pueden precipitar directamente como cemento o bien formarse como reemplazos en los intervalos permeables invadidos por las aguas de cuenca e hidrotermales, cálidas o frías, enriquecidas con magnesio (Al-Awadi et al., 2009).
- Modelo hidrotermal: la dolomitización hidrotermal comúnmente genera dolomías macizas que se localizan alrededor de fallas. La dolomía hidrotermal es formada por las aguas de cuenca profundas a medida que se desplazan hacia arriba, a través de conductos relativamente permeables tales como las fallas y los planos de corrimiento, o incluso zonas situadas debajo de sellos impermeables (Al-Awadi et al., 2009).
- Modelo de mediación microbiana: los microbios se convirtieron en el centro de atención en los barros ricos en sulfato de las lagunas aisladas someras, al descubrirse que la dolomía rica en contenido de calcio precipita en condiciones hipersalinas anóxicas. Las bacterias sulfato reductoras de Lagoa Vermelha, en Brasil, desempeñan un rol importante en la formación de la dolomita primaria en las lagunas de la costa, al este de Río de Janeiro. Allí, los ciclos hidrológicos lagunares varían con la alternancia de las estaciones húmedas y secas. En la estación húmeda, las precipitaciones y el agua subterránea continental elevan los niveles de agua; en la estación seca, el agua de mar recarga la laguna, que se vuelve cada vez más salina a medida que la evaporación se intensifica. Este sistema dinámico ayuda a suministrar los iones necesarios para la precipitación de la dolomita y la actividad microbiana anaeróbica. La precipitación de la dolomita requiere iones de Mg^{2+} , Ca^{2+} y CO_3^{2-} , mientras que un suministro continuo de iones de SO_4^{2-} provee el oxígeno requerido para sustentar la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras. El momento más favorable para la precipitación de la dolomita es la estación seca, en la que la fuente principal de recarga del agua subterránea es el agua de mar que provee los iones necesarios tanto para la precipitación de la dolomita como para la reducción de los sulfatos (Al-Awadi et al., 2009; Warthmann et al., 2000).

3. PARTE II: ENFOQUE CERÁMICO (ENFOQUE QUÍMICO)

3.1. Materiales dolomíticos

En esta sección se pretende dar una visión general de las variables que tendría en cuenta un ceramista a la hora de estudiar un material dolomítico. El adecuado conocimiento de la composición química y mineralógica de una materia prima cerámica puede ayudar en el optimizado de mezclas para productores y para el desarrollo de procesos ambientalmente amigables (Monsif et al., 2019), además de permitir poner a punto procesos tales como conformado, secado y horneado (Hevia, 2012). En el mismo sentido contribuyen el conocimiento del comportamiento térmico, la sinterabilidad del material, su grado de hidratación, entre otros.

3.2. Composición química

Hablando de dolomita, teóricamente, el mineral contiene 30,4% de CaO (o expresado como $CaCO_3$, un 54,3%), 21,9% de MgO (o su expresión equivalente, 45,7% de $MgCO_3$) y 47,9% de CO_2

(Richmond, 2004). Esto es lo que se conoce como dolomita de composición ideal (o dolomita pura) (Arroqui Langer, 1998).

La dolomita usualmente presenta algunas impurezas (minerales accesorios). Estas impurezas típicamente consisten de Si, Al, Fe, expresados como sus correspondientes óxidos (Sadik et al., 2016). También se encuentran Mn, S y P (Richmond, 2004). Los metales Fe, Mn, Pb y Zn acompañan al Mg y Ca en la estructura cristalina; a menudo están presentes en cantidades traza.

Las rocas de composición intermedia entre caliza y dolomía se han denominado de diversas maneras según los porcentajes de calcita y dolomita, conforme la nomenclatura de la **Tabla 1** (Arroqui Langer, 1998):

Tabla 1. Denominación de rocas según el contenido (% m/m) del mineral dolomita (Extraído de Arroqui Langer (1998)).

NOMINACION	% de DOLOMITA	% MgO	% MgCO ₃
CALIZA	0-5	0- 1,1	0-2,3
CALIZA MAGNESIANA	5-10	1,1- 2,1	2,3-4,4
CALIZA DOLOMITICA	10-50	2,1- 10,8	4,4-22,7
DOLOMÍA CALCÍTICA	50-90	10,8- 19,5	22,7-41,0
DOLOMÍA	90-100	19,5- 21,6	41,0-45,4

Otros autores proponen dividir las impurezas asociadas a la dolomita, en dos grupos. El primer grupo incluye calcita y en menor medida magnesita, las cuales durante la cocción presentan reacciones de formación de óxidos, de la misma forma que la dolomita. El segundo grupo incluye óxido e hidróxido férricos (hematita, limonita, etc), arcillas minerales, cuarzo, calcedonia, pirita, clorita, sericita, y a veces zirconia y feldespato. Estas impurezas reaccionan con óxido de calcio libre formando compuestos que, durante la cocción de la dolomía llevan a la transición a la fase líquida, o forman silicatos altamente refractarios (Karklit, 1997).

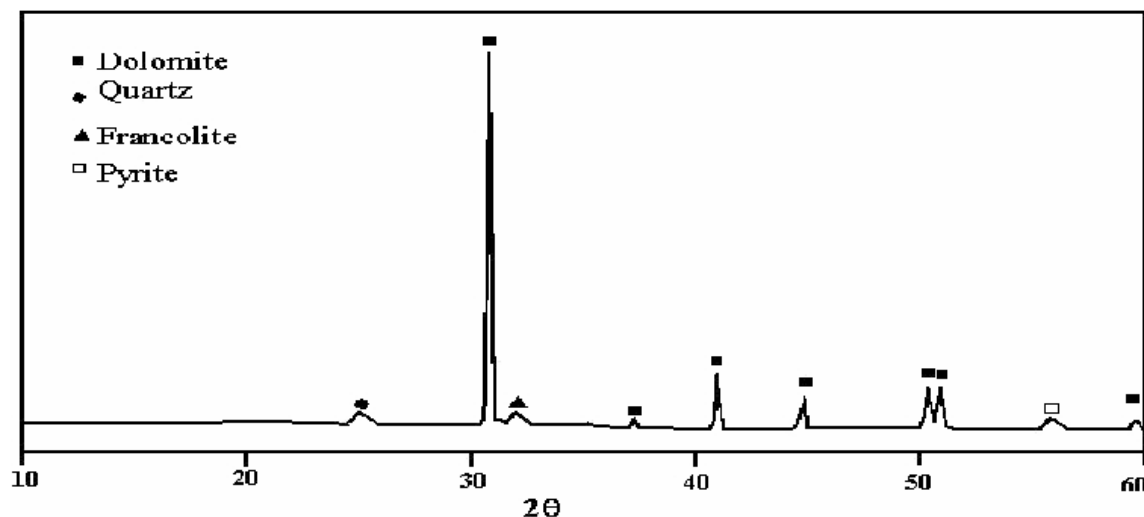
3.3. Composición mineralógica

La composición mineralógica con la que un ceramista puede encontrarse, en términos generales, al analizar una dolomía es: antigorita ((Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄), calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), pirita (FeS₂), y dolomita (el mineral mayoritario) (Sadik et al., 2016). Dependiendo del origen de la dolomía, de la historia geoquímica y del proceso diagenético de la roca, se podrán encontrar más o menos fases minerales. Por ejemplo, para una dolomía, un difractograma representativo puede ser el siguiente (**Figura 7**) (Rashad y Baioumy, 2005):

Antes de concluir esta sección, es importante remarcar lo siguiente. Al hablar de impurezas, es decir, las sustancias minerales (y no minerales) asociadas al mineral mayoritario, todo en su conjunto constituyendo la roca, algunos autores han optado por informarlas de manera elemental (Diwan et al., 2020) y otros (la amplia mayoría) en forma de óxido. Sin embargo, a la hora de informar las fases mineralógicas secundarias, se están registrando las impurezas pero con su identidad química correspondiente. De esta forma, si el investigador reporta como impurezas Al₂O₃, SiO₂ y Fe₂O₃, está reportando Al, Si y Fe expresados como óxidos. Si de otra forma, reporta corindón, cuarzo y hematita,

está reportando como impurezas esas fases mineralógicas de fórmula homónima.

Figura 7. Difractograma de rayos X de una dolomía de origen egipcio.



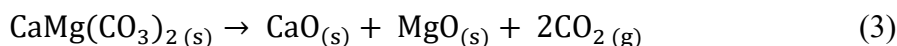
El análisis indica la presencia de dolomita, francolita, cuarzo y pirita. La difracción de 100 % de intensidad para identificar el mineral dolomítico se encuentra en la posición $2\theta \approx 31^\circ$ (Extraído de Rashad y Baioumy (2005)).

3.4. Comportamiento térmico

La cocción de la dolomita a distintas temperaturas produce materiales de varias composiciones que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones (Darweesh, 2001). La cocción hasta 750°C , produce una mezcla de gran reactividad química que consiste en MgO , MgCO_3 y CaCO_3 . A $800\text{-}850^\circ\text{C}$, los productos incluyen MgO , CaO y CaCO_3 . La cocción de la dolomita a 1000°C produce la disociación completa del mineral y los productos finales son esencialmente MgO y CaO , activos. Llevando la dolomita hasta 1500°C se obtienen CaO y MgO inactivos cristalinos.

En lo que respecta al comportamiento térmico de las dolomías, existe una gran variabilidad en los informes sobre los productos de reacción luego de un tratamiento térmico aplicado. La comparación de la información publicada es dificultosa debido a la concentración variable de las impurezas de la dolomía, un amplio rango de condiciones experimentales utilizadas (diferentes atmósferas, presión de CO_2 , masa de muestra, tamaño de partícula, etc) así como también los modelos cinéticos de descomposición térmica que se aplican en los distintos estudios.

Dependiendo de las condiciones experimentales, la descomposición térmica puede proceder en una etapa endotérmica en aire (De Aza et al., 2002; Engler et al., 1989; Fang et al., 2011; Subagjo et al., 2017; Wiedemann y Bayer, 1987), nitrógeno (Bogahawatta et al., 2004; Wiedemann y Bayer, 1987), argón y helio (Smith et al., 1974), o en CO_2 a una presión menor de 150 mm de Hg, de acuerdo a la ecuación (Otsuka, 1986; Santani et al., 2001) (**Ecuación 3**):



La pérdida de masa en estas condiciones es de 47,73 % aproximadamente (McIntosh et al., 1990).

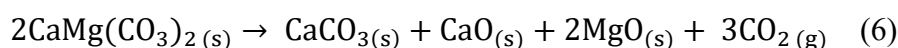
La dolomita sintética, presenta descomposición en dos etapas (Fazeli y Tareen, 1991; Sadik et al., 2016). Por su parte, una dolomita ferrosa, presenta descomposición en una sola etapa en aire, nitrógeno y

oxígeno; en CO₂ se presenta una descomposición en tres etapas (Ptáček et al., 2021). En un proceso en dos etapas, a presión de CO₂ mayor a 150 mm de Hg, la descomposición térmica procede como sigue (**Ecuaciones 4 y 5**) (Bogahawatta et al., 2004; Kristóf-Makó y Juhász, 1999; Santani et al., 2001):

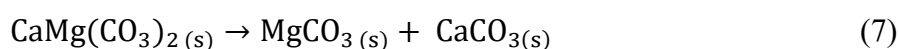


La pérdida de masa es de 23, 87% en la primer etapa y de 43,97% en la segunda (Olszak-Humienik y Jablonski, 2015). Esta etapa es reversible.

Mediante estudios de XRD de dolomía en aire se concluyó que el proceso térmico entre 700 °C y 750 °C es como sigue (**Ecuación 6**):



El siguiente mecanismo ha sido propuesto como la representación más precisa de la descomposición en atmósfera de CO₂, con la disociación primaria en carbonatos individuales seguido por la descomposición inmediata de la magnesita a magnesita (**Ecuaciones 7 y 8**) (Dollimore et al., 1994):



Sin embargo, la magnesita es difícil de aislar. Se ha sugerido que en la etapa inicial, tanto la calcia como la magnesita son formadas. Se ha propuesto que la primer etapa de la descomposición de la dolomita en atmósfera de CO₂ ocurre por la formación de una magnesita inestable la cual se descompone inmediatamente a magnesita y calcita (dolomita a “medio calcinar”, “half burnt dolomite”) (Haul y Markus, 1952). La segunda etapa de descomposición de la dolomita, involucra la descomposición reversible de la calcita a calcia, la cual es altamente reactiva.

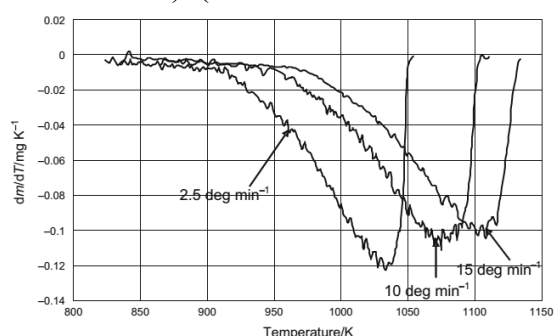
Se ha sugerido que una molienda muy severa de la dolomía causa una distorsión cristalina inducida mecánicamente, produciendo una dolomita con Mg tipo I, y otra con Mg tipo II (Caceres y Attiogbe, 1997). La descomposición del mineral con Mg tipo II toma lugar a aproximadamente a 620 °C y el tipo I a 720 °C. Además, la dolomía tratada mecánicamente con deformación cristalina descompone en dos etapas a alta o baja presión de CO₂ (Kök y Smykatz-Kloss, 2008).

Se ha sugerido que en el vacío, la pérdida del CO₂ se produce en la interfaz de avance por la descomposición directa de la dolomita que conduce a la formación de una mezcla CaO y MgO, la cual subsiguientemente rompe en cristalitos de CaO y MgO o por la ruptura de la dolomita en cristales de calcita y magnesita los cuales luego descomponen en óxidos. Debido a que la proporción de MgCO₃ y CaCO₃ difiere en las distintas especies de dolomitas, la temperatura de disociación y la velocidad de descomposición son también diferentes y difíciles de predecir. A su vez, las impurezas asociadas a la dolomita pueden funcionar como catalizadores debido a su influencia en la estructura cristalina.

Olszak-Humienik y Jablonski (2015) desarrollaron estudios de comportamiento térmico con técnicas TG, DTA y DTG. Utilizaron una muestra de dolomía de 20 mg con un tamaño de partícula entre

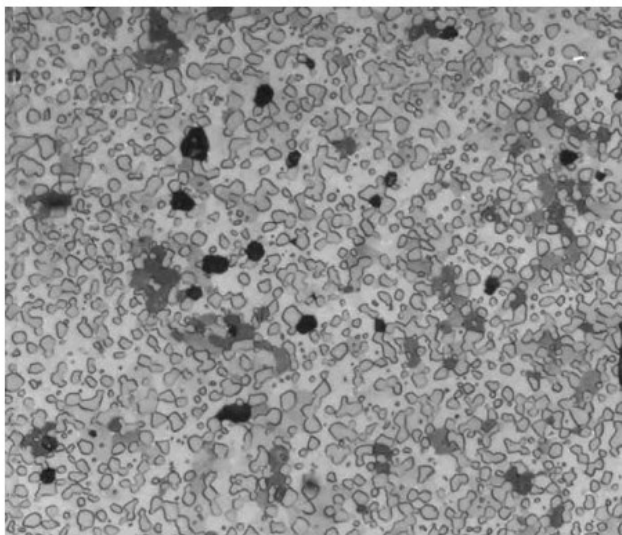
0-250 micras en un rango de 25 a 1000 °C en atmósfera de aire. A su vez, esta metodología se acopló con análisis XRD para estudiar los distintos productos de calcinación. Otros autores han sumado el uso de la técnica FT-IR (Gunasekaran y Anbalagan, 2007a, b; Shahraki et al., 2009) aduciendo que ésta presenta mayor sensibilidad para la detección de los carbonatos (Lavati et al., 2015). Olszak-Humienik y Jablonski (2015) declaran que a 650 °C en atmósfera de aire en un proceso isotérmico la descomposición completa de la dolomita toma 7 h 25 min. Y la pérdida de masa observada es de 47,73% (muy cercano al valor teórico de la dolomita). Este mismo trabajo reporta las curvas de TG para dolomía seca mostrando una pérdida de masa en una sola etapa asociada con la remoción de CO₂ en una corrida no isotérmica en aire. En el gráfico DTG también se observa un solo pico (endotérmico) afirmando el proceso en una sola etapa. A una velocidad de calentamiento de 15 °/min, la descomposición de la dolomita inicia a 550 °C y finaliza a 861 °C. A continuación se muestra el gráfico DTG (**Figura 8**).

Figura 8. Curvas DTG para la descomposición no isotérmica de dolomía (a distintas velocidades de calentamiento). (Extraído de Olszak-Humienik y Jablonski (2015)).



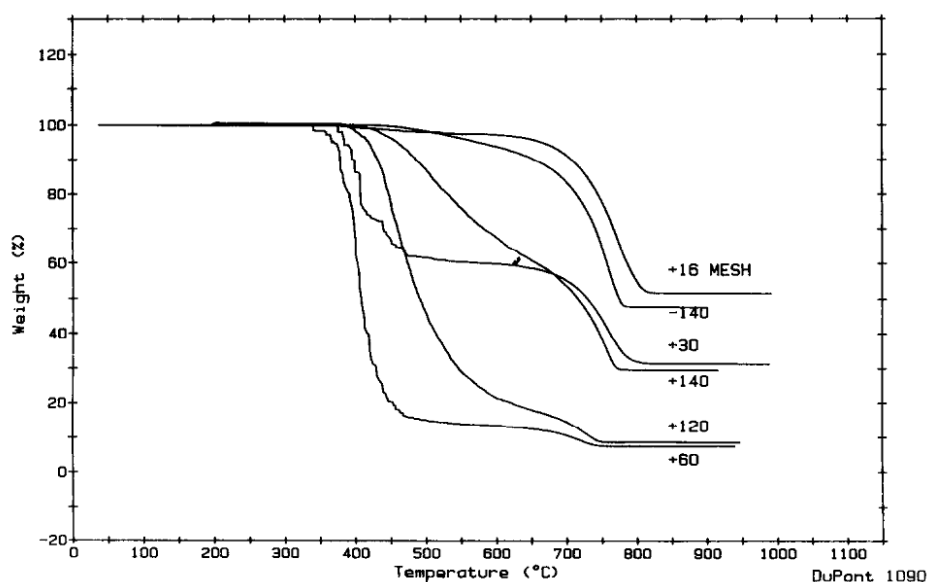
Los productos sólidos finales (en tratamiento isotérmico/no isotérmico) de descomposición, son calcia y magnesia. Esto se presenta en forma de mezcla pulverulenta, denominada doloma (Kashaninia et al., 2011). Debido a que esta mezcla presenta partículas muy porosas, suele realizarse un tratamiento térmico adicional de calcinación a 1500-1700 °C. Este tratamiento agresivo le permite al material contraer y ser menos reactivo que la doloma. Este producto resultante se denomina dolomita calcinada a muerte (“burnt calcined dolomite”) (Cardarelli, 2008). La microestructura consiste de una matriz de calcia con cristales embebidos de magnesia (escrito como CaO•MgO), como puede apreciarse en la siguiente micrografía (**Figura 9**):

Figura 9. Microestructura de una doloma calcinada a muerte. Las zonas de color negro representan MgO (Extraído de Richmond (2004)).



McCauley et al. (1991) reportaron dolomías con la siguiente distribución de tamaño de partícula, en mm: 1,70; 1,18; 0,600; 0,250; 0,150; 0,106; 0,075. De cada distribución de tamaño se tomaron muestras de 28 mg y fueron ensayadas por TG. La velocidad de calentamiento varió de 2 a 100 °C/min. Los ensayos se practicaron en atmósferas de nitrógeno, dióxido de carbono y argón a 50 ml/min. También incluyeron ensayos DTA en muestras de 75 mg a una velocidad de 10 °C/min. Las partículas de tamaño malla +16 (entre 1,18-1,70 mm) y -140 (por debajo de 0,106 mm) muestran curvas de pérdida de peso en una sola etapa. El tamaño +140 exhibió una curva de pérdida de peso indicativa de dos etapas. La pérdida total de peso en este caso fue de 70,60% (**Figura 10**).

Figura 10. Efecto del tamaño de partícula en la respuesta térmica de dolomía (Extraído de McCauley y Johnson (1991))



Para determinar la naturaleza de las dos etapas indicadas por las curvas TG, las muestras de cada tamaño fueron calentadas a 500, 600, 700 °C a una velocidad de 10 °C/min y mantenidas durante 10 minutos a estas temperaturas y luego examinadas por XRD. Se encontró que la dolomita no descompone uniformemente sino que, en su lugar, primero descompone en una mezcla de magnesia, calcita y dolomita. También se observó que el tamaño de partícula no tiene, esencialmente, efecto sobre las fases presentes después de un tratamiento térmico. Las temperaturas de reacción de pérdida de peso

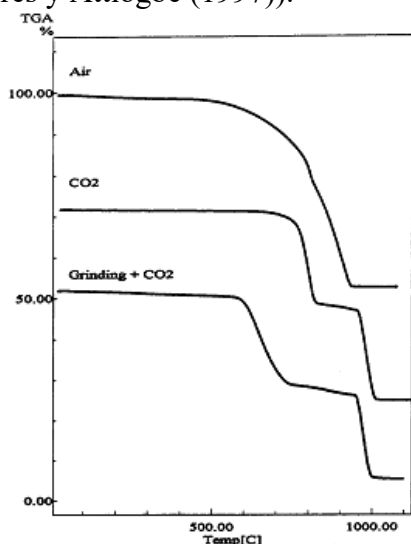
normalmente disminuyen a medida que el tamaño de partícula se hace más fino. Este fenómeno se observa en la **Figura 10** para los tamaños +16, +30, +60. Para los tamaños +120 y -140 la tendencia es inversa.

Caceres y Attiogbe (1997) realizaron experimentos sobre dolomía mostrando las curvas TG y DTA sujetas a distintos parámetros (atmósfera circundante, granulometría, etc) (**Figura 11**).

La muestra de dolomía presentó granulometría de 400 y 106 micras, tratadas no isotérmicamente en atmósferas de aire y CO₂. Se puede observar que el inicio de la pérdida de masa que marca el comienzo de la descomposición, inicia a menor temperatura en aire que en atmósfera de CO₂, indicando que este último causa una estabilización térmica del carbonato. Esta estabilización térmica da lugar a la formación de una meseta de temperatura de aproximadamente 120 °C marcada por el final de la descomposición de MgCO₃ y el comienzo de la descomposición de CaCO₃. Esta meseta de temperatura permite que el MgCO₃ sea descompuesto sin la descomposición de CaCO₃ el cual no es observado en aire, para lo cual se deduce que la descomposición de dolomita es un proceso continuo.

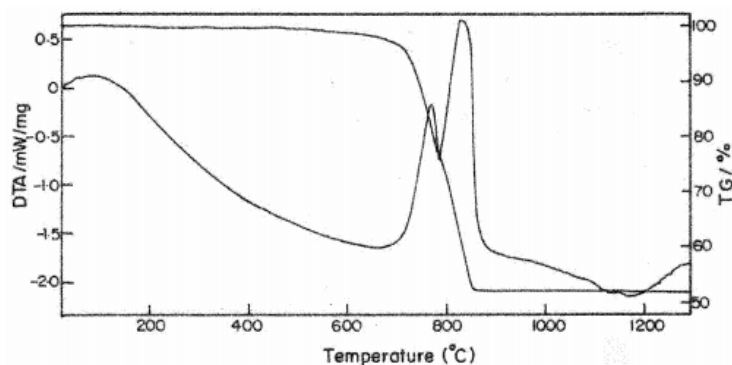
Las curvas DTA muestran una sola señal endotérmica de la descomposición de dolomita en aire, mientras que en atmósfera de CO₂ el pico endotérmico se divide en dos señales, una a aproximadamente 770 °C correspondiente a la descomposición del MgCO₃ y otra a 915 °C correspondiente a la descomposición del CaCO₃.

Figura 11. Efecto de la atmósfera y granulometría en la respuesta térmica para una dolomía de 400 µm, en atmósferas de aire y CO₂ y en esta última con una reducción de tamaño de 106 µm (Extraído de Caceres y Attiogbe (1997)).



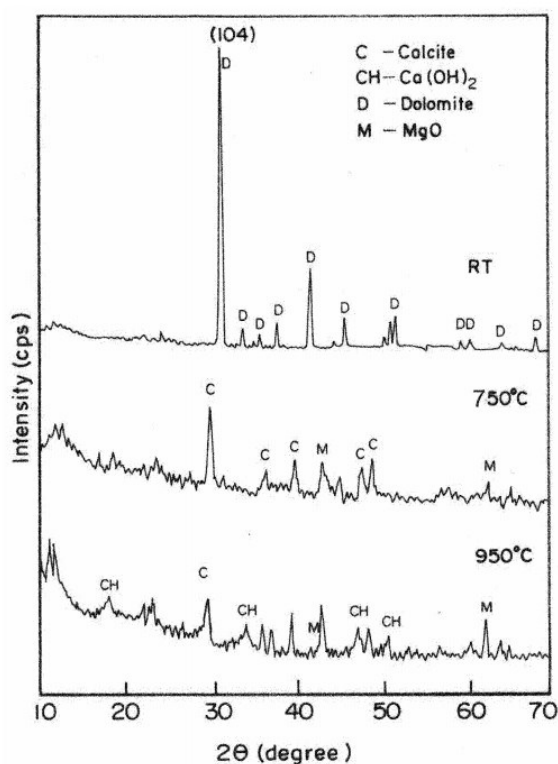
Gunasekaran y Anbalagan (2007 b) analizaron la cinética de descomposición de la dolomía y las transiciones de fase (2007a) a varias temperaturas aplicando técnicas DTA, TG, FTIR, XRD. Analizaron dolomía la cual fue triturada a un tamaño de $1,2 \cdot 10^{-3}$ micras. El análisis térmico fue realizado con un calentamiento continuo de 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, en atmósfera de N₂ a 90 cm³/min en una muestra de 53,37 mg con alúmina como material de referencia. La **Figura 12** muestra las curvas TGA-DTA para la dolomía estudiada.

Figura 12. Curvas TGA-DTA de dolomía (Extraído de Gunasekaran y Anbalagan (2007b)).



La curva DTA muestra dos picos endotérmicos a 772,6°C y 834°C. El pico de temperatura más bajo representa la descomposición de la estructura de la dolomita, liberando CO₂ a partir del ión carbonato asociado con parte de magnesio de la estructura acompañado por la formación de calcita y óxido de magnesio. El pico de temperatura más elevado representa la descomposición de calcita con la evolución de CO₂. La curva TG dio una pérdida de peso de 1,33% por debajo de 600 °C y entre 600 y 850 °C la pérdida fue de 46,6%. Entre 100-120 °C se atribuye una pérdida por agua enlazada. La **Figura 13** representa el patrón XRD de la muestra después de varios tratamientos térmicos.

Figura 13. Patrón de XRD de dolomía a distintas temperaturas de tratamiento. (Extraído de Gunasekaran y Anbalagan (2007b))



Se puede apreciar que, a temperatura ambiente, la difracción principal de la dolomita es visible, a 950 °C, desaparece.

Rodríguez-Navarro et al. (2012) demuestran que una calcinación llevada a cabo en un horno TGA y una mufla, generan termogramas diferentes e incluso, las pérdidas por calcinación también difieren. En el primer caso se aprecia una descomposición en una etapa, y en el segundo, en dos, circunstancia que se atribuye a la cantidad de masa que se emplea en cada experimento, generando distintas contrapresiones de

CO₂ y fenómenos difusivos diferentes en cada caso.

En conclusión, las variables experimentales cambian las formas de las curvas termogravimétricas: un incremento en la velocidad de calentamiento causa un aumento en la temperatura de aparición del pico y un incremento en la altura del pico. Por otra parte, un aumento en la masa de muestra causa el ensanchamiento del pico y éste tiende a dividirse debido a la contrapresión de los productos volátiles formados en la descomposición (Samtani et al., 2002).

3.5. Sinterabilidad

La dolomía de alta pureza es difícil de sinterizar a un valor de alta densidad y usualmente se requieren métodos diseñados para lograrlo (Richmond, 2004). La sinterabilidad de la dolomita está determinada principalmente por procesos que ocurren en fase sólida e involucran cambios en la red cristalina de la sustancia. Sin embargo, el material natural, la dolomía, contiene no sólo el mineral mayoritario, sino también impurezas. Estas impurezas pueden reaccionar con el CaO libre y entre sí para formar nuevos compuestos, lo cual produce una transición a la fase líquida durante la cocción (ejemplos de fases líquidas formadas son: braunmillerita de fórmula $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ con un punto de fusión de 1415 °C, y el aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y la ferrita dicálcica ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) los cuales funden incongruentemente a 1535 y 1440 °C respectivamente, o formar silicatos altamente refractarios como el silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) el cual descompone en silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) y calcia (CaO) a 1900 °C, y el silicato dicálcico propiamente dicho, con un punto de fusión de 2130 °C (Karklit, 1997). Las impurezas forman fase vítrea, y el proceso predominante en el sinterizado de la dolomía es un sinterizado en fase sólida acompañado por un sinterizado en fase líquida cuya participación en el proceso está determinado por la cantidad y composición de las impurezas (Fonseca et al., 1986). En la cocción y enfriamiento de este material, los compuestos cristalinos mencionados, junto con la calcia y la periclase (MgO) predominantes comprenden un material de calcia-periclase con una pequeña cantidad de fase vítrea solidificada residual. Aparte de la composición química y mineralógica de la dolomía, los factores estructurales como el tamaño de cristal, la densidad y la resistencia mecánica de la dolomía pueden afectar el proceso de sinterizado. De hecho, el mejor sinterizado se puede esperar en una roca compacta, la cual requiere menor energía para acercar las partículas y un material de grano fino, dado que la estructura más ordenada de los cristales grandes resulta en una energía superficial más baja (Karklit, 1997). Por lo tanto, el grado de sinterizado de las dolomías a elevadas temperaturas depende de un gran número de factores. El contenido total de impurezas, y especialmente, el contenido de Fe y Al, tienen importancia predominante en el sinterizado. Algunos autores exponen que una de las causas principales de la baja sinterabilidad de la dolomía es una elevada porosidad. Savchenko et al. (1985) demostraron que esta proposición no siempre es verdadera, sino que el tamaño de partícula juega un rol preponderante (**Tabla 2**).

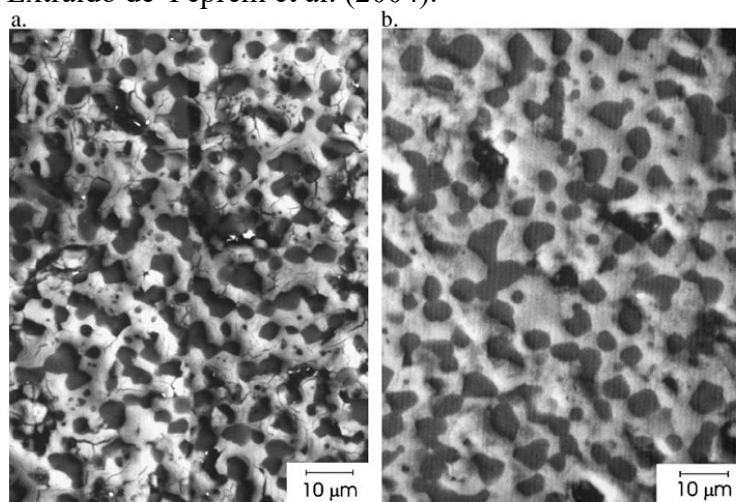
Tabla 2. Sinterizado de dolomías de procedencias diferentes de distintos tamaños de partícula. (Nota de autor: en la tabla dice “size of crystals”, lo cual traducido al castellano es “tamaño de cristal”; en realidad es tamaño de partícula que, muchos autores, lo toman de manera indistinta) (Extraído de Savchenko et al.

(1985)).

Dolostone	Before calcination				After calcination			
					at 1750 °C		at 1850 °C	
	Size of crystals, mm	Open porosity, %	Apparent density, g/cm ³	Calcite mass fraction, %	Open porosity, %	Apparent density, g/cm ³	Open porosity, %	Apparent density, g/cm ³
Kvarkensk	0,4--0,9	1,4	2,80	I--2	41,9	1,98	38,7	2,07
Bosninsk	0,2--0,4	3,1	2,72	3--4	33,1	2,34	26,4	2,52
Lis'egorsk	0,1--0,35	2,9	2,75	8	52,0	1,63	48,4	1,73
Kuzinsk	0,03--0,3	1,7	2,79	5	24,2	2,63	18,6	2,80
Tkvarchel'sk	0,02--0,2	9,2	2,55	5	12,4	2,93	7,8	3,08

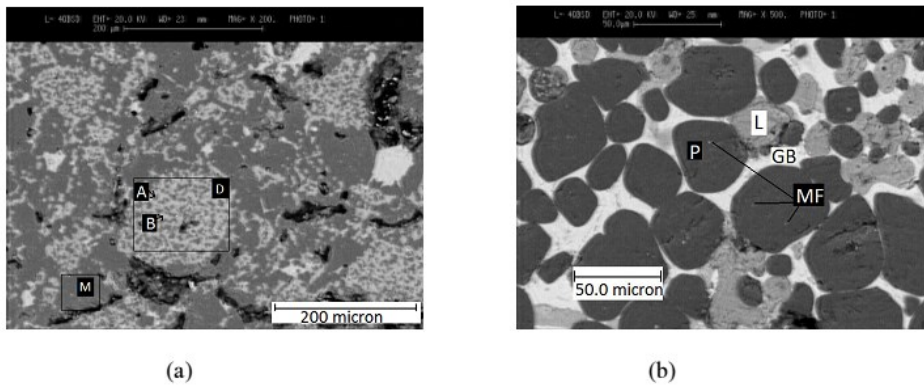
De los experimentos realizados por estos investigadores, se observó que, a menor tamaño de partícula en el material de partida, se logra, luego del sinterizado, un producto de mayor densidad aparente. Además, agregan que de todos los métodos conocidos de sinterización para dolomías, el más efectivo es la calcinación en dos etapas de las materias primas: calcinación de la dolomía a 980-1310 °C, seguido de una hidratación, prensado del material resultante en briquetas a 30 MPa, y una segunda calcinación a 1600-1700 °C. Un planteo operativo similar proponen Borisov y Nikolaev (1972). Por otra parte, se proponen métodos de sinterizado del cuerpo cerámico en verde prensado, a 1650 °C durante 3 horas, enriquecido con nanopartículas de Fe₂O₃, Al₂O₃ y Cr₂O₃ (Ghasemi-Kahrizangi et al., 2017d). Este esquema de formulación favorece la aparición de fase líquida contribuyendo a la densificación de las muestras. Yeprem et al. (2004) ensayaron un sinterizado por mecanismo de fase líquida. Llevaron a cabo el sinterizado en dolomía “as received” y en dolomía aditivada con óxido férrico. En la **Figura 14** se aprecia el efecto del aditivo sobre el crecimiento de grano de MgO (gris oscuro):

Figura 14. a) Dolomía “as received” (1700 °C, 2 h); b) con adición de 0,5 % de Fe₂O₃ (1700 °C, 2 h) Extraído de Yeprem et al. (2004).



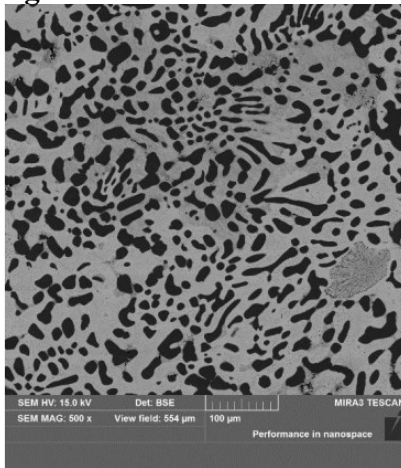
Los autores concluyeron que la adición de óxido férrico favorece la densificación por sinterizado en fase líquida, y el crecimiento de grano de MgO, aunque éste último, muestra algo de contenido de hierro, derivando en la formación de magnesio-wustita. Sobre los bordes de grano se encuentran fases depositadas tales como ferrita dicálcica (C₂F), aluminoferrita tetracálcica (C₄AF), entre otras. Resultados similares obtuvieron Kashaninia et al. (2011). En la **Figura 15** se aprecia cómo la adición de óxido férrico incrementa la sinterización por mecanismo en fase líquida (**Figura 15b**):

Figura 15. Sinterizado de dolomía a 1750 °C, 3 h. En la figura b, se aprecia la formación de fase vítrea rodeando los granos (Extraído de Kashaninia et al. (2011)).



Niesyt y Psiuk (2017) propusieron un método para mejorar el sinterizado, fusionando previamente la dolomía, luego, el material se tritura a un tamaño de 3 mm, se compacta y se sinteriza de manera habitual en horno de gas a 1720 °C durante 4 horas. Estos autores expusieron que la primer ventaja de fusionar previamente la dolomía, resulta en una microestructura del tipo eutéctica y compacta, como se aprecia en la **Figura 16**:

Figura 16. Microestructura de clínker de dolomía fusionado (Extraído de Niesyt y Psiuk (2017)).



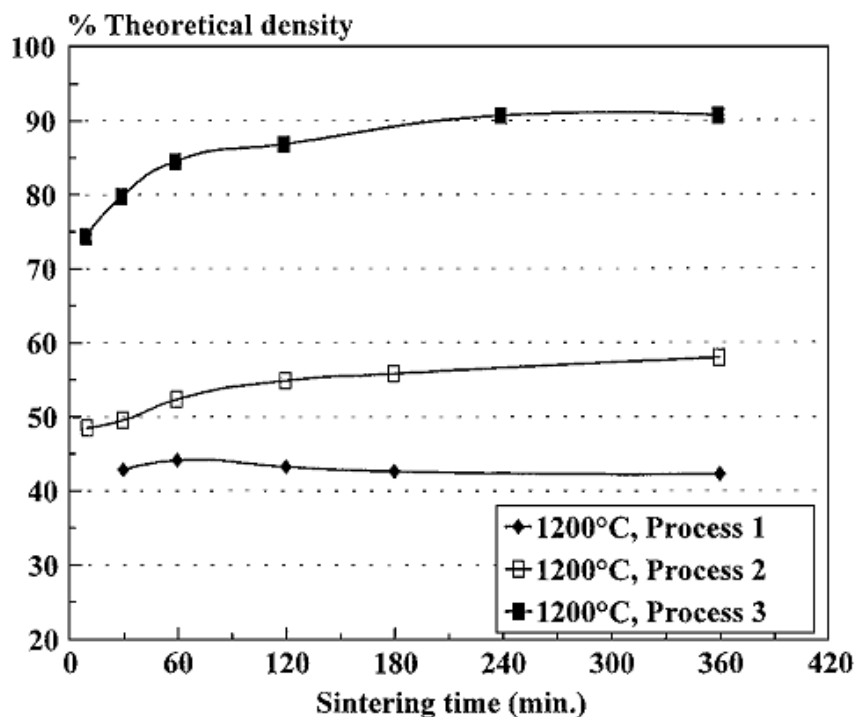
De esta forma, el problema de baja sinterabilidad de las dolomías, puede ser resuelto, siempre y cuando, éstas contengan bajo porcentaje de impurezas.

Harabi y Achour (1999) analizaron el sinterizado de la dolomía mediante tres técnicas posibles:

1. Calcinación-prensado-sinterizado (método clásico).
2. Calcinación-hidratación parcial-calcinación-sinterizado.
3. Calcinación-hidratación total-calcinación-sinterizado.

Tomando como vías de tratamiento las técnicas 2 y 3, el procesamiento consistió en activar y minimizar el tamaño promedio de partícula de los polvos de doloma antes del sinterizado. La **Figura 17** muestra la densificación de muestras de dolomía según la ruta de procesamiento elegida:

Figura 17. Sinterizado de dolomía (proceso 1); doloma con hidratación parcial (proceso 2); doloma con hidratación total (proceso 3). (Extraído de Harabi y Achour (1999))



La hidratación de los polvos conlleva una modificación en la morfología original de las partículas de doloma (se obtienen hidróxidos), influyendo en la temperatura de sinterizado, ya que se logra una sinterización a un valor de 1200 °C. En el caso del proceso 1, sólo se lograría una adecuada sinterización a 1600 °C. Yeprem (2007) investigó el efecto de la adición de óxido férrico en dolomía. En los experimentos desarrollados, dolomía con una distribución de tamaño de entre 3-6 mm y óxido férrico (45 µm; 0,5-1,5% en peso) fueron mezclados y sinterizados en un rango de tiempo de 2-6 horas entre 1600-1700 °C. Luego se midió la densidad aparente de la doloma obtenida. En la **Tabla 3** se aprecian los resultados:

Tabla 3. Variación de densidad y porosidad aparentes de acuerdo a las condiciones de sinterizado de las dolomas (Extraído de Yeprem (2007)).

Sintering conditions of dolomas	Bulk density (g/cm ³) ^a	Apparent porosity (%)
Natural and with iron oxide		
1600 °C/2 h, natural	1.57 ± 0.01	56.04 ± 0.34
1600 °C/2 h, 0.5% iron oxide	1.56 ± 0.01	55.01 ± 0.33
1600 °C/2 h, 1% iron oxide	1.57 ± 0.07	56.57 ± 1.17
1600 °C/2 h, 1.5% iron oxide	1.57 ± 0.01	55.24 ± 0.34
1650 °C/2 h, natural	2.00 ± 0.01	42.92 ± 0.26
1700 °C/2 h, natural	2.10 ± 0.01	36.65 ± 2.23
1600 °C/4 h, 0.5% iron oxide	2.95 ± 0.01	19.71 ± 9.63
1600 °C/6 h, 0.5% iron oxide	2.95 ± 0.03	8.62 ± 0.63
1600 °C/6 h, 1.5% iron oxide	3.10 ± 0.10	8.24 ± 3.91
1650 °C/2 h, 0.5% iron oxide	2.82 ± 0.13	23.01 ± 9.85
1650 °C/4 h, 0.5% iron oxide	3.02 ± 0.04	13.14 ± 7.38
1650 °C/4 h, 1.5% iron oxide	3.17 ± 0.12	6.05 ± 3.61
1650 °C/6 h, 0.5% iron oxide	3.17 ± 0.01	3.72 ± 0.08
1700 °C/2 h, 0.5% iron oxide	2.83 ± 0.00	15.38 ± 0.22
1700 °C/2 h, 1% iron oxide	3.13 ± 0.02	2.60 ± 2.49

^a Standard deviation estimated for 10 measurements.

Se puede observar que la adición no resultó efectiva a 1600 °C/2h, condición en la cual el sinterizado ocurre parcialmente. Sin embargo, en otras condiciones, se observó un incremento notorio en la densidad aparente. El autor concluyó que las condiciones óptimas y económicas de sinterizado

corresponden a un tiempo de 4-6 horas, 1650 °C y un 0,5% de aditivo. Por último, agregó que esta materia prima, en estas condiciones, es apta para la producción de ladrillos refractarios (tema a desarrollar subsiguientemente).

3.6. Hidratación de la doloma

No se pretende que el título de este apartado resulte confuso al lector. No es la dolomía el material que pueda sufrir hidratación, de hecho, si así fuera, no se podría encontrar a la roca como un material sólido compacto, como de hecho se encuentra en la mayoría de los casos, en la naturaleza. La dolomía calcinada es el material que presenta serios problemas de hidratación. En esta sección se pretende analizar el fenómeno y por qué se lo considera un problema parcialmente resuelto al presente.

3.7. El fenómeno de la hidratación

Cuando una pieza cerámica porosa se somete a la acción del agua líquida o del vapor a distintas presiones, sorbe agua y se expande (Verdusch, 1965).

Debido a que la dolomía presenta, fundamentalmente, uso refractario, en cualquier discusión sobre hidratación, se apunta al problema de los materiales de aplicación refractaria. Un aspecto a tener en cuenta es que en la bibliografía no se halla un acuerdo en relación a las fases propensas de hidratación. La amplia mayoría de los autores expresan que el problema es el CaO libre en la doloma; otros, que ambas fases (CaO y MgO) son las responsables de este comportamiento (Dehsheikh et al., 2019; Dehsheish et al., 2018; Farshad y Karamian, 2017). De hecho, se expone que la energía de enlace Ca-O es menor que Mg-O, dando como resultado una interacción química más fuerte por parte del CaO, en detrimento de las posibles transformaciones que pueda sufrir el MgO (Dehsheikh et al., 2019). Por su parte, se ha observado que la descomposición completa de la dolomita a 1100 °C puede absorber rápidamente agua atmosférica produciendo Ca(OH)_2 . En cambio, el hidróxido de magnesio no se detecta, indicando que la elevada temperatura usada para la descomposición inhibió la formación de este último (Caceres y Attiogbe, 1997). Se espera que el MgO producido por descomposición parcial de dolomita a temperaturas por debajo de 800 °C será químicamente activo y capaz de absorber agua del ambiente circundante, resultando en la inmediata formación de Mg(OH)_2 estable. Tomando como referencia esto último y lo que se ha indagado en la mayoría de los artículos, se centrará la atención en el CaO.

La porción de CaO libre en la doloma puede reaccionar con la humedad atmosférica, lo cual puede causar la pulverización y desintegración del material. El grado de hidratación bajo ciertas condiciones de tiempo, temperatura y humedad relativa, es dependiente de la cantidad de óxido de calcio libre y las impurezas contenidas en el material y la densidad de grano alcanzada durante la calcinación a muerte.

La degradación de la doloma por hidratación en condiciones de almacenamiento, ocurre, esencialmente, de dos formas: (1) formación de Ca(OH)_2 sobre la superficie de los granos y (2) la ruptura de los agregados en partículas más pequeñas.

Dentro de la gran gama de virtudes de la doloma, la resistencia a la hidratación es la limitante principal.

3.8. Propuestas de solución al problema de la hidratación

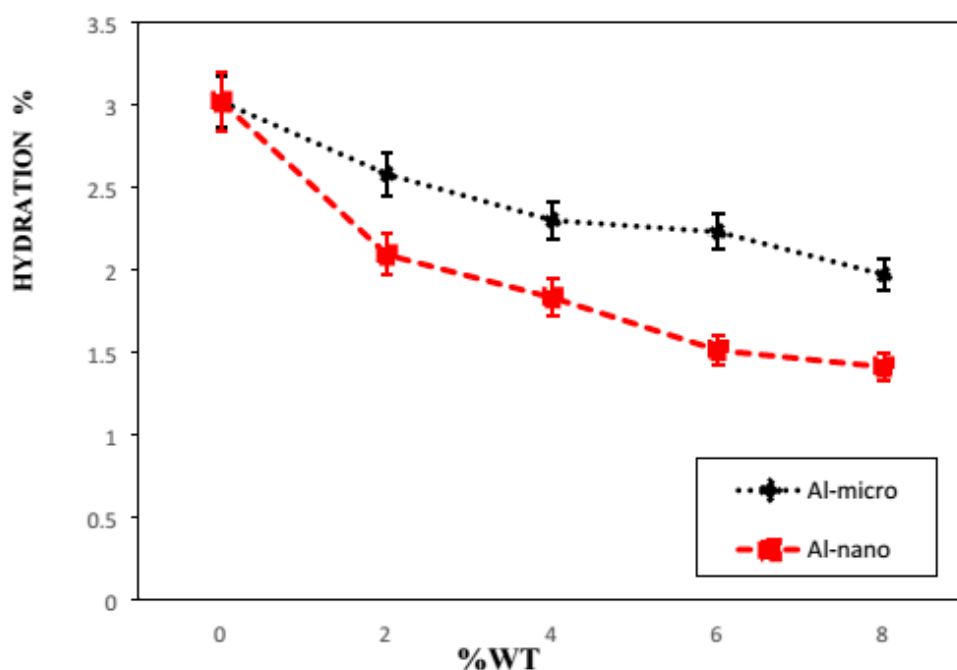
Numerosos investigadores han propuesto métodos diversos para optimizar esta variable.

Chen et al. (2007b) en un estudio de materiales de CaO, sugirieron una calcinación a 700 °C en atmósfera de CO₂. Los resultados mostraron que, si la porosidad del material es baja, el tratamiento optimiza de manera notoria la resistencia a la hidratación del material. Rabah y Ewais (2009) expusieron que la impregnación de la doloma con alquitrán, mejora la resistencia a la hidratación (las muestras superan los 45 días de prueba).

Pirogov et al. (1963) propusieron un método llamado “método granular” en el cual se sugiere no pulverizar el clínker de doloma una vez extraído del horno. Como se explicó en la sección de sinterabilidad, los sesquióxidos reaccionan con el óxido de calcio libre de la doloma, dando compuestos cristalinos fungibles. Éstos, recubren y protegen a los granos de calcia de la humedad, formando “films”. Por esta razón, si se tritura el clínker de doloma, se destruyen estos “films” protectores, reduciendo la resistencia a la hidratación. Para ello se sugiere no realizar una molienda fina en el clínker, sino, mantener un tamaño de partícula entre 2-5 mm que luego será mezclado con otros componentes. Un estudio similar, pero formulando pellets, propusieron Suvorov et al. (2005).

Kashaninia et al. (2011) propusieron una formulación de refractarios de doloma, enriqueciendo la mezcla con el agregado de magnesia. De esta forma disminuyeron la concentración de calcia en las mezclas preparadas. Así se obtuvieron resultados favorables de resistencia a la hidratación para las muestras más ricas en magnesia. Shahraki et al. (2017) formularon refractarios de magnesia-doloma enriquecidos con nano y micropartículas de alúmina. Los mejores resultados se obtuvieron con nanopartículas, como se observa en la **Figura 18**:

Figura 18. Resistencia a la hidratación de muestras conteniendo alúmina micro y nano particulada (Extraído de Shahraki et al. (2017)).

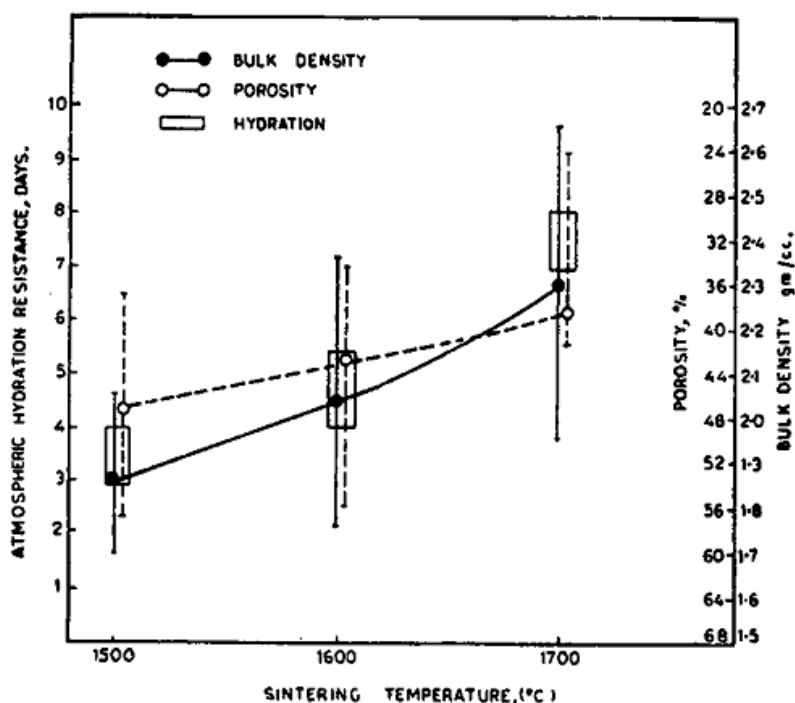


Ray et al. (1979) realizaron una serie de experimentos en dolomías de origen indio de distintas

canteras. Trabajaron con tres configuraciones experimentales. En la primera, la dolomía presentó tres fracciones de tamaño de partícula que los autores calificaron como “gruesa”, “media” y “fina”. La fracción gruesa con un tamaño de 0,1-0,5 mm; la media entre 0,05-0,15 mm; la fina entre 0,01-0,1 mm. Estas fracciones fueron trituradas a tamaño de malla -40 BS, prensadas en muestras cilíndricas de 25x25 mm y cocidas a distintas temperaturas de entre 1000-1750 °C.

En la segunda configuración experimental, dolomía con un tamaño de partícula entre 5-25 mm fue sinterizada a varias temperaturas en horno de laboratorio. En la tercera, se ensaya la resistencia a la hidratación sobre el producto sinterizado salido del horno. Los ensayos de hidratación se llevaron a cabo en condiciones atmosféricas o en olla de vapor a presión. Entre otros hallazgos, encontraron que la dolomía con un rango de tamaño entre 20-25 mm presentó una mayor densidad aparente (menor porosidad) y una mayor resistencia a la hidratación con el incremento en la temperatura de sinterizado, según puede apreciarse en la **Figura 19**:

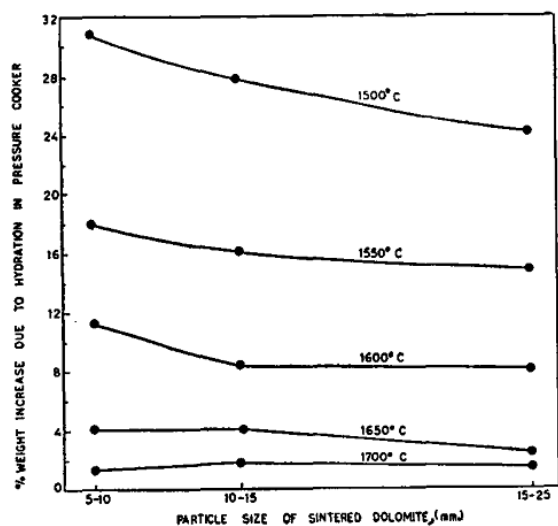
Figura 19. Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la densidad aparente y la resistencia a la hidratación (Extraído de Ray et al. (1979)).



Es bien sabido que a medida que el tamaño de partícula disminuye la relación área superficial/volumen de partícula, se incrementa. Asumiendo que la hidratación de la dolomía es controlada por las superficies expuestas a la atmósfera, las partículas más grandes de dolomía tendrán menos relación área superficial/volumen que las partículas más pequeñas y mostrarán menos susceptibilidad a la hidratación. Por lo tanto las partículas más grandes se hidratarán menos. A partir de esto, se ensayaron dolomías sinterizadas en un horno de laboratorio en un rango de 1500-1700 °C, en diferentes tamaños de partícula (5-10, 10-15, 15-25 mm) y, colocadas luego, en olla de vapor, revelando que las partículas más grandes mostraron menor hidratación. Estos resultados fueron graficados en la **Figura 20**:

Figura 20. Tendencia de hidratación para distintos tamaños de partícula, distintas temperaturas, a un

tiempo de sinterizado de 2 h (Extraído de Ray et al. (1979)).



Por último, ha sido reportado el tratamiento superficial contra la hidratación, con sustancias tales como ácidos, fosfatos, aceite de máquina, siliconas y fundentes (Li et al., 2008) y la utilización de óxidos como aditivos, los cuales han dado buenos resultados: V_2O_5 (Ghosh et al., 2004); CuO (Ghosh et al., 2001); $FeTiO_3$ (Othman et al., 2001); La_2O_3 (Ghoneim et al., 1989, 1990); TiO_2 (Farshad y Karamian, 2017; Ghasemi-Kahrizsanghi et al., 2018); ZrO_2 (Chen et al., 2007; Ghasemi-Kahrizsanghi et al., 2016b; Kahrizsanghi et al., 2016); Fe_2O_3 (Dehsheish et al., 2018; G Kahrizsanghi et al., 2016; Ghasemi-Kahrizsanghi et al., 2016a; Kahrizsanghi et al., 2016; Kashaninia et al., 2011; Lee et al., 2012; Qiu et al., 2015; Qiu et al., 2016); SiO_2 (Dehsheikh y Ghasemi-Kahrizsanghi, 2017; Dehsheikh et al., 2019).

Hasta lo consultado en la presente revisión, no se han encontrado documentos con soluciones definitivas o ciertamente exitosas al problema. Lo más novedoso son aditivos nano-particulados.

3.9. Química, física y aplicaciones dependientes desde esta perspectiva

Se finaliza el enfoque cerámico de esta revisión, haciendo hincapié en la problemática que, desde la perspectiva de este trabajo, es fundamental: el perfil químico de la dolomía. A continuación se expondrán aquellas aplicaciones que en un grado variable dependen o se ven afectadas por la composición química de la roca, para luego desarrollar sucintamente los usos donde las propiedades físicas son más significativas, en productos cerámicos y de uso general.

3.9.1. Aplicaciones de la dolomía donde las propiedades químicas son importantes

La dolomía es utilizada fundamentalmente como sustituto de refractarios.

Por otro lado, el carbonato de magnesio encuentra una amplia utilización en tuberías y revestimientos de calderas, y por lo general como aislante del calor, pero también es utilizado en farmacia, en la producción de caucho, como constituyente de ciertas pinturas, barnices, vidrios, tintas de impresión, cosméticos, sal de mesa, pasta dental, y otras comodities. Algunos países producen este carbonato a partir de dolomía. También se utiliza dolomía en la formulación de licores ácidos para la industria del papel, producción de cal, fundente para alto horno, fundente para producción de vidrios, producción de CO_2 , acondicionador y fertilizante de suelos, rellenedor (“filler”) de pinturas, producción

de piezas de porcelana y alfarería y endurecedores en la fabricación de artículos de caucho blando (Hatmaker, 1931; Luna, 2019).

3.9.2. Aplicaciones de la dolomía donde las propiedades físicas son importantes

Los requerimientos para una piedra de construcción dependen principalmente de aspectos físicos más que químicos. Usualmente cualquier roca carbonática que tenga las características físicas adecuadas tales como homogeneidad estructural, alta densidad, baja porosidad, y buen aspecto de color, servirá como piedra de construcción, sin tener en consideración los porcentajes químicos. Sin embargo, algunos autores sostienen que la dolomía es mejor que la caliza rica en magnesio debido a diferencias en solubilidad entre el carbonato de calcio y el de magnesio. Los gases sulfurosos de la atmósfera pueden causar cristales de sulfato de calcio y magnesio los cuales con su crecimiento pueden destruir la roca. Las dolomías encuentran también aplicación como grava usada como agregado de hormigón, piedra de carretera y balasto de ferrocarril. Usos minoritarios de la dolomía pueden ser: piedra utilizada para bordillos, baldosas, pavimentos, escombros, estuco, piedra artificial, lechos filtrantes, arena de aves y piedra litográfica.

3.9.3. Aspectos a tener en cuenta de la composición química de las dolomías

Distintos investigadores reportan un amplio rango composicional de dolomías para variados usos. La aplicación de la dolomía, depende de sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y termodinámicas (Olszak-Humienik y Jablonski, 2015). Las composiciones que pueden ser óptimas para ciertas aplicaciones no son determinantes, por ejemplo, se han reportado dolomías naturales de Marruecos con composiciones de 36,11% de $MgCO_3$ y 57,80% $CaCO_3$, con un contenido de impurezas de 4,58% en peso, y este perfil es considerado indicador de una dolomía relativamente pura (Sadik et al., 2016). Sin embargo, de todos los usos que tiene la dolomía, el refractario es el más importante (Acosta y González, 2018), y éste, depende de su contenido de MgO (Biswas y Sarkar, 2020; Colby, 1941; Richmond, 2004; Schallis, 1942; Sen, 1966). En la **Tabla 4** se presenta un compendio de aplicaciones de la dolomía. Se ha establecido como criterio, establecer dos bloques: “refractario” y “usos generales”. Luego de una detallada evaluación de la misma, se establecen algunas conclusiones en lo que respecta al uso refractario principalmente, y a los usos generales después, desde una perspectiva química. Se incluyen observaciones de interés del trabajo citado.

Tabla 4. Trabajos de investigación en campo refractario y usos generales, tomados desde 1961 a 2022.

Equipo de investigación	Año de publicación	Título del trabajo	Perfil químico	Observaciones
Refractario				
Rao et al. (1961)	1961	Indian dolomites : some aspects of complete stabilisation.	Dolomía proveniente de India. MgO: 19,30-21,86% CaO: 30,50-31,50% Impurezas totales: 1,54-7,41%	Las adiciones deliberadas de serpentina, cuarzo, esquistos magnesiano de talco, saxonita, permitieron reaccionar el CaO libre para la formación de fases minerales refractarias estables (β -silicato dicálcico y silicato tricálcico).
Dolgina y Markevich (1963)	1963	Stabilized magnesite-dolomite brick in the lining of converters.	-----	Los autores no informan el perfil químico de la dolomía utilizada. Pero el valor de este trabajo reside en la formulación que plantearon: dolomía + magnesita + arena + fosforita. Con esto, formularon mezclas refractarias para fabricar ladrillos que se colocan en la parte cilíndrica de los convertidores de oxígeno. Los ladrillos presentaron

Antonov et al. (1965)	1965	Stabilized dolomite brick in the checkers of an open hearth regenerator.	-----	prestaciones similares a los de magnesia-espinela. No se informa el perfil químico de la dolomía utilizada, pero se explica que las adiciones deliberadas de arena de cuarzo y harina de fosforita, permiten obtener un ladrillo refractario con 92,1% de fase refractaria y un 7,9% de fases fungibles y no refractarias.
Sen (1966)	1966	Some empirical methods of evaluating the suitability of raw dolomite for use in steel melting furnaces.	Dolomía proveniente de India. MgO: 17,10-21,70% CaO: 24,40-31,81% Impurezas totales: 1,51-21,41%	En este trabajo se estableció un índice de calidad para el uso de la dolomía (recubrimiento de hornos metalúrgicos o fundente). Se considera que una dolomía con un 18% de MgO es una roca de baja calidad. Se utiliza una escala cualimétrica de cinco letras: A, B, C, D, E. Las rocas de tipo A y B (20-21% MgO) son adecuadas para la fabricación de productos refractarios semi-estabilizados con alquitrán. Las rocas C, D, E (16-19% MgO) son adecuadas para la fabricación de productos refractarios completamente estabilizados con alquitrán y como fundente de alto horno.
Mamykin e Ivanova (1971)	1971	Sintering dolomite and limestone as a function of their industrial processing and calcium fluoride additions.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 20,59% CaO: 32,51% Impurezas totales: 0,18%	La dolomía con la que se trabajó tiene buen perfil químico. Lo interesante del trabajo es que propone la adición de CaF ₂ dando como resultado mejoras notables en la resistencia a la hidratación de las briquetas formuladas.
Bron et al. (1972)	1972	Dense powder from beneficiated dolomites for producing tar-bonded dolomite refractories.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 15,13-19,46% CaO: 30,90-37,38% Impurezas totales: 1,24-4,67%	Los autores expusieron que se pueden formular ladrillos doloma-carbono con una beneficiación previa de las dolomías (purificación por flotación), molienda y pelletizado de las materias primas. Después de la purificación, se obtuvieron valores de MgO de 19,58-19,96 % para las materias primas estudiadas.
Savchenko et al. (1985)	1985	Dolomite tar-impregnated refractories with a ceramic bond.	Dolomía proveniente de Rusia: MgO: 19,1-21,9% CaO: 29,3-34,6% Impurezas totales: 0,12-1,74%	El trabajo plantea que la difícil sinterización de la dolomía no se debe a la elevada porosidad que presentan estas rocas, sino, al tamaño de partícula del material de partida. De hecho, la mejor densificación se obtuvo en la dolomía de 19% de MgO, con un tamaño de partícula entre 0,02-0,2 mm.
Behera y Nayak (1996).	1996	Effect of granulometry and graphite addition on the properties and performance of pitch bonded dolomite bricks.	Dolomía proveniente de India: MgO: 19,0-21,0% CaO: 28,1-32,0% Impurezas totales: 2,8-5,5 %	En esta investigación se ensayaron dolomías con distintas distribuciones de tamaño de partícula. Los investigadores encontraron que una adecuada selección de distribuciones de tamaño, más el agregado de brea e incluso, grafito, permitieron llegar a un número de ciclos de calentamiento, en convertidor LD, de 240. Obsérvese el contenido significativo de impurezas.
Antonov et al. (1996)	1996	Use of metallurgical slags in the technology of dolomite refractories.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 14,3-21,6% CaO: 29,7-41,9% Impurezas totales: 1,07-11,83%	En este trabajo se propuso la estabilización de los refractarios de dolomía, enriqueciendo la mezcla refractaria con escoria. De esta forma, exponen, se favorece la formación de fases de alta refractariedad (silicatos dicálcico y tricálcico). Sin embargo, si bien las probetas obtenidas mostraron un rango de aplicación, la temperatura de ablandamiento no superó los 1450 °C. Por esta razón, concluyen, la mejor manera de estabilizar los refractarios de dolomía, es mediante la adición deliberada de periclase.
Gerashchuk et al. (1996)	1996	Production of an experimental batch of stabilized dolomite-periclase refractories.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 17,19% CaO: 32,85% Impurezas totales: 1,74%	Se formularon probetas de prueba y ladrillos refractarios de dolomía enriquecidos con mineral de cromo de desecho. La resistencia mecánica lograda en estos ladrillos fue la misma que para los ladrillos convencionales de periclase-cromita.
Antonov et al. (1997c)	1997	Laboratory study of the technology of stabilized dolomite products.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 19,5% CaO: 33,5% Impurezas totales: 1,07%	Se formularon probetas refractarias de dolomía cuyo contenido de MgO se incrementa con adiciones de dunita, talcomagnesita y desechos minerales de cromo. Las probetas mostraron muy buena resistencia a la corrosión por escoria. Sin embargo, las propiedades evaluadas mejoran aún más, si el agregado de MgO es a partir de un polvo de magnesia comercial.
Antonov et al. (1997a)	1997	Stabilized dolomite-periclase articles.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 17,8% CaO: 33,7% Impurezas totales: 3,61%	En esta investigación se fabricaron ladrillos de dolomía enriquecidos con magnesia. Las propiedades finales obtenidas fueron cotejables a los refractarios de cromita, excepto por la menor temperatura de ablandamiento (100-150 °C por debajo).
Antonov et al. (1997b)	1997	Use of dolomite dust for manufacturing stabilized dolomite refractories.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 17,83-19,23% CaO: 31,82-32,40% Impurezas totales: 1,91-	Las dolomías utilizadas en este trabajo están por debajo del porcentaje sugerido de magnesia para uso refractario. Sin embargo, se realizaron distintas adiciones (polvo de dolomía de un efuyente industrial, arena de cuarzo, magnesia). En algunos

			2,62%	casos, dependiendo de las características del polvo de dolomía, se lograron prestaciones similares a ladrillos comerciales de cromita-periclasa.
Rodríguez y Castro (2001)	2001	Obtención de materiales de magnesia – circonato cálcico – silicato dicálcico por sinterización reactiva de mezclas de dolomita – circón. Estudio del procesamiento.	Dolomía proveniente de España. MgO: 22,05% CaO: 30,29%, Impurezas totales: 0,029 % (sílice + alúmina)	En este trabajo se utilizó para la formulación de refractarios, dolomía de alta pureza, obteniendo la fórmula MgO - CaZrO ₃ - Ca ₂ SiO ₄ . La sinterización reactiva de mezclas de circón-dolomita resultó un método viable e innovador para la obtención de estos materiales.
Ewais et al. (2002)	2002	Attack under load of tempered tar/pitch-bonded Egyptian dolomite by BOF slag.	Dolomía proveniente de Egipto. CaO: 59,40% MgO: 33,44% Impurezas totales: 6,58%	Con el agregado de fuentes de carbono se logró un ladrillo refractario de alta resistencia al ataque por escoria. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Serry et al. (2002)	2002	Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractories industry.	Magnesita dolomítica proveniente de Egipto. MgO: 29,05-40,35% CaO: 6,31-19,64% Impurezas totales: 2,06-4,44%	En esta investigación se trabajó con rocas de buen contenido de magnesia; los estudios revelan que el agregado de MgO y óxido férrico, permiten obtener material para refractarios de MgO-CaO monolíticos.
Antonov et al. (2004)	2004	Stabilized dolomite refractories.	Dolomía proveniente de Ucrania. MgO: 10 - 21% CaO: 21 - 33% Impurezas totales: 0,34 - 21%	Se formularon ladrillos refractarios para cucharas de aceria con dolomías de pureza variable, magnesita y silicatos. Se reportan resultados satisfactorios. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Moorkah y Abolarin (2005)	2005	Investigation of the properties of locally available dolomite for refractory applications.	Dolomía proveniente de Nigeria. MgO: 20,49-21,89% CaO: 29,47-32,89% Impurezas totales: 1,14-14,26%	En este trabajo se evaluó la aptitud refractaria de distintas dolomías provenientes de distintas reservas. Los autores informan de manera poco precisa los rangos químicos óptimos para aplicación de materiales refractarios satisfactorios. Sin embargo, el trabajo aporta datos y conceptos importantes para el refractorista.
Yeprem (2007)	2007	Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma.	Dolomía proveniente de Turquía. CaO: 29,46% MgO: 22,52% Impurezas totales (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)*: 0,34%	Como puede observarse, el contenido total de impurezas es óptimo. Sin embargo la autora expone que la adición de Fe ₂ O ₃ en cantidades deliveradas puede mejorar la resistencia de la dolomía a la hidratación, para su posterior uso como ladrillos refractarios.
Rabah y Ewais (2009)	2009	Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces.	Dolomía proveniente de Egipto. CaO: 59,40% MgO: 33,44% Impurezas totales: 6,58%	En esta investigación se expuso un método de preparación de ladrillos refractarios para horno de cuchara, mediante la técnica de multi-impregnado con fuentes carbonosas. Los ladrillos preparados mediante esta técnica mostraron aceptable densidad y estabilidad química, resistencia a la hidratación, y buenas propiedades mecánicas para su uso en horno de cuchara. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Lavat et al. (2010)	2010	Caracterización de las etapas de cocción de materiales compuestos MgO-CaZrO ₃ -Ca ₂ SiO ₄ obtenidos a partir de dolomitas bonaerenses.	Dolomía proveniente de Argentina. MgO: 17,83% CaO: 29,60%, Impurezas totales: 10,31%	En este trabajo se realizó un estudio de síntesis de un material refractario de fases MgO- CaZrO ₃ -Ca ₂ SiO ₄ . Según informa, la dolomía utilizada posee características mineralógicas, químicas, granulométricas y de superficie específica, que la hacen apta para la fabricación del material refractario MgO- CaZrO ₃ -Ca ₂ SiO ₄ , por reacción en fase sólida con zircón a altas temperaturas.
Hadian y Nazari (2010)	2010	Influence of magnesia addition on hydration of iranian dolomite.	Dolomía proveniente de Irán: MgO: 22,10% CaO: 31,86% Impurezas totales: 1,02%	En esta investigación se trabajó con dolomía de alta pureza. Lo que se destaca es que la adición de MgO mejora propiedades en el producto resultante (resistencia a la hidratación), a valores moderados de MgO (un 20% como máximo).
Kashaninia et al. (2011)	2011	Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 40,12% CaO: 58,1% Impurezas totales: 1,2%	En este trabajo se evaluó la incidencia del agregado de partículas de Fe ₂ O ₃ en la resistencia a la hidratación resultando en una mejora de dicha propiedad por dilución del contenido de CaO.
Ghosh y Tripathi (2012)	2012	Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite.	Dolomía proveniente de la India. CaO: 59,07% MgO: 38,11% Impurezas totales: 2,82%	La adición deliverada de Fe ₂ O ₃ presentó dos efectos, a saber, el crecimiento de grano, y con éste, el incremento en la resistencia a la hidratación. No es un detalle menor, el hecho de que el porcentaje de impurezas sobrepasa el límite ideal.
Lavat et al. (2015)	2015	The firing steps and phases formed in Mg-Zr-Al refractory dolomite-based materials.	Dolomía proveniente de Argentina. MgO: 17,83% CaO: 29,60%, Impurezas totales: 10,31%	Con esta composición propusieron formular un material refractario compuesto, de fórmula CaZrO ₃ -MgAl ₂ O ₄ utilizando dolomía como reactivo químico para la realización de una reacción en estado sólido con el agregado de

				alúmina y zirconia. Según informan, el material compuesto es promisorio para uso en aplicaciones como filtros de alta temperatura y componentes estructurales livianos.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2016b)	2016	Densification and properties of ZrO ₂ nanoparticles added magnesia–doloma refractories.	Dolomía proveniente de Irán. CaO: 57,2% MgO: 37,2% Impurezas totales: 4,48%	En este trabajo se evaluó el efecto de la adición de nano-partículas de ZrO ₂ sobre la densificación y resistencia a la hidratación en refractarios de doloma (MgO•CaO). Estas dos características se vieron incrementadas por la adición de ZrO ₂ . El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
G Kahrizsangi et al. (2016)	2016	Effect of nano-sized Fe ₂ O ₃ on microstructure and hydration resistance of MgO-CaO refractories.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 37,2% CaO: 57,7% Impurezas totales: 4,48%	En este trabajo se analizó el efecto de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ sobre la microestructura y resistencia a la hidratación de refractarios de doloma. La densidad aumentó con el aditivo, la porosidad disminuyó y la resistencia a la hidratación, se incrementó. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
S. Ghasemi Kahrizsangi (2016)	2016	The effect of nano-additives on the hydration resistance of materials synthesized from the MgO•CaO system.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 37,2% CaO: 57,7% Impurezas totales: 4,48%	En este trabajo se evaluó el efecto de iones tri- y tetra-valentes en la resistencia a la hidratación en refractarios de doloma. Ambos dopantes, mejoran la propiedad en estudio. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2017d)	2017	The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks.	Dolomía proveniente de Irán. CaO: 57,2% MgO: 37,2% Impurezas totales: 4,94%	En esta investigación se realizaron adiciones de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , obteniendo mejoras a nivel mecánico y en resistencia a la hidratación de ladrillos para uso refractario. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2017a)	2017	MgO–CaO–Cr ₂ O ₃ composition as a novel refractory brick: Use of Cr ₂ O ₃ nanoparticles.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 37,2% CaO: 57,2% Impurezas totales: 4,94%	En este trabajo se ha estudiado el efecto de la adición de nanopartículas de Cr ₂ O ₃ (hasta un 3% en peso) en las propiedades físicas y mecánicas de refractarios de MgO•CaO, poniendo especial énfasis en la mejora de la resistencia a la hidratación. Los mejores resultados se obtuvieron con una adición del 1,5% en peso de nanopartículas de Cr ₂ O ₃ , lo cual incrementa la densidad aparente (3,41 g/cm ³), la resistencia a la compresión en frío (848 kg/cm ²) y la resistencia a la hidratación (1,5%), y disminuye la porosidad aparente (5,58%), respectivamente. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2017e)	2017	A Review on Recent Advances on Magnesia-Doloma Refractories by Nano-Technology.	-----	Revisión sobre el uso de tecnología de nanopartículas para la mejora de la resistencia a la hidratación de ladrillos de doloma. Si bien no se consignan perfiles químicos, lo interesante del trabajo es que el agregado de impurezas, mejora las propiedades de los materiales, dando viabilidad a la aplicación para ladrillos refractarios.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2017c)	2017	The impact of ZrSiO ₄ nanoparticles addition on the microstructure and properties of dolomite based refractories.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 34,2% CaO: 44,56% Impurezas totales: 21,24%	En este trabajo se evaluó la adición de nanopartículas de ZrSiO ₄ y su efecto sobre propiedades físicas, termo-mecánicas y mecánicas. Los resultados indican que un 2% de dopante ofrece propiedades óptimas. El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Booth (2017)	2017	Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos refractarios del sistema ZrO ₂ -CaO-MgO-SiO ₂ .	Dolomía proveniente de Argentina. Se ensayan dos muestras: Provincia de Buenos Aires: MgO: 21,3% CaO: 31,0% Impurezas totales: 1,4 % Provincia de Neuquén. MgO: 19,3% CaO: 29,0% Impurezas totales: 7,5 %	La mayor densificación fue obtenida en la formulación con la dolomía más impura. En este caso, la mayor densificación se explica por la sinterización en presencia de fase líquida. El cerámico preparado con la mezcla de dolomía de mayor pureza presentó una elevada susceptibilidad a la hidratación que limitaría su aplicación.
Ghasemi-Kahrizsangi et al. (2017b)	2017	Effect of MgAl ₂ O ₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO•CaO refractories.	Dolomía proveniente de Irán: MgO: 37,2% CaO: 57,2% Impurezas totales: 4,94%	En este trabajo lo que se destaca es que la adición de Mg en forma de espinela, mejora propiedades en el producto resultante (resistencia a la hidratación), a valores de MgAl ₂ O ₄ de un 6% como máximo.
Shahraki et al. (2017)	2017	Performance improvement of MgO•CaO refractories by the addition of Nano-sized Al ₂ O ₃ .	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 32,2%	La dolomía presentó un 6,38% de impurezas totales, sin embargo, se adicionó alúmina (una impureza) mejorando las propiedades de los

			CaO: 58% Impurezas totales: 6,38%	materiales refractarios obtenidos (resistencia a la hidratación, resistencia mecánica, densidad, porosidad, etc). El contenido de impurezas es significativo, sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Mohammadihooyeh et al. (2020)	2020	Effect of magnesium-aluminate spinel nano-particles on microstructure and properties behaviors of doloma-containing refractories.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 13,2% CaO: 53,56% Impurezas totales: 11,67%	En este trabajo se evaluó la optimización de la resistencia a la hidratación, la densidad, la porosidad aparente, y la resistencia a la compresión en frío, mediante la adición de nanopartículas de espinela de aluminio-magnesio. Los resultados mostraron que la densidad aumentó junto con la resistencia a la compresión en frío, y la porosidad aparente disminuyó. De todas formas, el trabajo no emite un veredicto en relación al uso refractario.
Díaz Tato (2020)	2020	Efecto de la adición de la espinela hercinita sobre las propiedades de un refractario magnesia – dolomita.	Dolomía proveniente de México. MgO: 17,37% CaO: 42,03% Impurezas totales: 1,14%	Se formularon probetas de aplicación refractaria, en donde, una mayor adición de MgO aumenta de manera considerable la resistencia a la hidratación de la probeta. Adicionalmente, se hicieron dosificaciones de hercinita, en donde las propiedades mejoraron más aún. La finalidad de estos estudios fue analizar la factibilidad de producir ladrillos para hornos cementeros. Es remarcable el bajo contenido de MgO. Sin embargo, se habla de aplicación refractaria.
Ren et al. (2021)	2021	Comparison study of slag corrosion resistance of MgO–MgAl ₂ O ₄ , MgO–CaO and MgO–C refractories under electromagnetic field.	Dolomía proveniente de China. MgO: 72,81 %. CaO: 22,62 %. Impurezas totales: 4,57 %.	En esta investigación, se demostró que, en procesos de metalurgia que requieren de la aplicación de un campo electromagnético para el procesamiento del acero, los refractarios de doloma son una segunda opción a utilizar a los ladrillos refractarios de magnesia, presentando una aceptable resistencia a la corrosión por escoria bajo campo magnético.
Booth et al. (2021)	2021	Dolomite-zirconia reaction sintered bonded coarse magnesia ceramics: effect of the bonding proportion	Dolomía proveniente de Argentina. Se ensayan dos muestras: Provincia de Buenos Aires: MgO: 21,3% CaO: 31,0% Impurezas totales: 1,4 % Provincia de Neuquén. MgO: 19,3% CaO: 29,0% Impurezas totales: 7,5 %	Los materiales dolomíticos empleados en esta investigación, incluso con un contenido de impurezas elevado (Dolomía de Neuquén), se mostraron adecuados como materia prima cerámica refractaria para el recubrimiento de hornos cementeros.
Baudín y Pena (2021)	2021	The main role of the ZrO ₂ –MgO–CaO and ZrO ₂ –MgO–CaO–SiO ₂ systems in the field of refractories	-----	Los autores de este trabajo exponen que, en general, en la práctica refractaria moderna se prefieren los materiales relativamente caros que duran mucho tiempo a los baratos de corta duración. Tomando este planteo de base, la dolomía se propone como reactivo de bajo costo para la formulación de refractarios compuestos.
Badapalli et al. (2022)	2022	Occurrence and structures of dolomites in North Eastern part of Anantapur district, and their use in engineering materials.	Dolomía proveniente de India. MgO: 11,75-13,82 %. CaO: 31,38-32,49 %. Impurezas totales: 14,52-15,86%.	Los autores declaran que las dolomías con estos perfiles químicos pueden utilizarse en: fundentes en la producción de acero, ladrillos refractarios, industria del vidrio. Es un paper de caracterización de materiales. No se aclaran procesos y tratamientos. Se hace hincapié en la investigación de nuevas materias primas en zonas no exploradas.
Usos generales				
Arroqui Langer (1998)	1998	Estudio Genético y del Potencial de Magnesio de las Dolomías de la Formación Zonda (Cámbrico Superior), en la Sierra de Villicum - San Juan.	Dolomía proveniente de Argentina (Formación Zonda, provincia de San Juan). MgO: 18,0% CaCO ₃ : 0,3-11,5% Sílice: 0,5-12%	Estas rocas se utilizan como fundente para la industria siderúrgica. Sin embargo, una exploración más profunda de las formaciones rocosas de la Formación Zonda, dan resultados de 20% MgO y 1% de residuos insolubles, lo cual podría dar viabilidad, según este estudio, al uso de la dolomía para la producción de magnesia cáustica (producto de gran valor agregado).
Kasai et al. (2000)	2000	Influence of properties of fluxing materials on the flow of melt formed in the sintering process.	Dolomía proveniente de: China, Filipinas y Japón. MgO: 14,5-21,6% CaO: 30,3-38,6% Impurezas totales: 0,62-3,09%	En este trabajo se evaluó la acción fundente de dolomía en la sinterización de hematita y goethita. El trabajo no emite un juicio valorativo sobre la eficiencia de los materiales como fundentes, pero reporta que las dolomías más impuras (18,4 y 14,5% de MgO) incrementan la temperatura de aparición de fase líquida con el aumento de tamaño de partícula.
Darweesh (2001)	2001	Building materials from siliceous clay and low grade	Dolomía proveniente de Egipto.	Se formularon mezclas de arcilla y dolomía para la fabricación de ladrillos de construcción, los cuales

		dolomite rocks.	MgO: 13,73% CaO: 30,49% Impurezas totales: 15,07%	presentaron aceptable resistencia mecánica.
Staszczuk y Pekalska (2003)	2003	Methods of preparation of magnesium organic compounds from natural dolomite.	Dolomía proveniente de Polonia. MgO: 19,36 % CaO: 29,54 % Impurezas totales: 3,63 %	Se propuso el diseño de un método sencillo para la preparación de compuestos orgánicos magnesianos (citrato, acetato, aspartato) a partir de dolomía. Los resultados mostraron una adecuada pureza espectral de los materiales sintetizados.
Lingling y Min (2005)	2004	Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent.	Dolomía proveniente de China. MgO: 20,65% CaO: 29,46% Impurezas totales: 0,75%	Se formuló un agente expansivo para contrarrestar la contracción en mezclas de concreto. La dolomía se presentó como una adecuada fuente de MgO para dicho fin.
Rashad y Baioumy (2005)	2005	Chemical processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulfate heptahydrate.	Dolomía proveniente de Tailandia. MgO: 16,55 % CaO: 29,11 % Impurezas totales: 15,92 %	Se utilizó dolomía como materia prima para la producción de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. El material sintetizado presentó una pureza del 99,2 %.
Ngamcharussrivichai et al. (2007)	2007	Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification.	Dolomía proveniente de Tailandia. MgO: 16,56 % CaO: 31,20 % Impurezas totales: 496 ppm	En este trabajo se demostró que la transesterificación de aceite de palma, puede ser catalizada eficientemente con dolomía.
Pehlivan et al. (2009)	2009	Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder.	Dolomía proveniente de Turquía. MgO: 20,43% CaO: 31,75% Impurezas totales: 0,47%	Los investigadores reportaron un resultado favorable para la remoción de iones Cu^{2+} y Pb^{2+} de soluciones acuosas.
Sánchez Consuegra (2010)	2010	Estudio de la influencia de la dolomita como adición mineral fundente en la producción de materiales cerámicos.	Dolomía proveniente de Cuba MgO: 19,37% CaO: 33,35% Impurezas totales: 1,41%	Se reportó el uso de dolomía proveniente de Cuba, como material fundente para la fabricación de artículos de cerámica cocida. Los resultados informados son satisfactorios.
Yamamoto et al. (2010)	2010	Antibacterial characteristics of $CaCO_3$ -MgO composites.	Dolomía proveniente de Filipinas. MgO: 18,27% CaO: 34,49% Impurezas totales: 0,4%	En este trabajo se formuló un polvo compuesto de calcita y magnesia a partir de la descomposición térmica de dolomía para la fabricación de pasta dentífrica. El polvo formulado permitió una limpieza abrasiva adecuada al mismo tiempo que presentó actividad antibacterial.
Szczerba y Pędzich (2010)	2010	The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution.	Dolomía proveniente de Polonia. MgO: 19,70-21,67% CaO: 31,40-31,70% Impurezas totales: 0,11-1,80 %	En este trabajo se realizó la síntesis de materiales cerámicos de MgO - $CaZrO_3$ a partir de mezclas de dolomía y zirconia. Se obtuvo el material más denso, con la dolomía más impura.
Ghaemi et al. (2011)	2011	Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 21,42% CaO: 74,26% Impurezas totales: 4%	La absorción de los iones se presentó factible y exotérmica.
Mehrabi et al. (2011)	2011	Magnesium production from Asian Abe-Garm dolomite in pidgeon-type reactor.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 13,30-20,56% CaO: 27,70-40,64% Impurezas totales: 0,14-12,04%	Se reportó un estudio petrográfico de dolomías con un perfil químico variable. Formularon una muestra representativa de dolomía que, reaccionando con silicio de hierro en un proceso Pidgeon, produjo magnesio metálico. Los rendimientos informados son satisfactorios.
Fahad et al. (2011)	2011	Characteristics of dolomite from Swabi, Khyber Pakhtunkhwa for its use as a raw material in fertilizer production.	Dolomía proveniente de Pakistán. MgO: 17,080 % CaO: 34,599 % Impurezas totales: 4,44 %	Se evaluaron las características fisicoquímicas de esta dolomía para su uso en la producción de fertilizantes. Los autores consideran que el contenido de magnesio de esta dolomía es lo suficientemente alto para su uso como materia prima en la producción de fertilizantes.
Papadopoulos et al. (2011)	2011	The use of dolomite as foaming agent and its effect on the microstructure of aluminium metal foams—Comparison to titanium hydride.	-----	Se utilizó dolomía como agente espumante y estabilizante en la fabricación de espumas metálicas de aluminio. El trabajo concluye que el uso de dolomía favorece la resistencia mecánica de las espumas mediante el empleo de un mineral de bajo costo.
Ghaemi et al. (2013)	2013	Characterization of Ag (I), Co (II) and Cu (II) removal process from aqueous solutions using dolomite powder.	Dolomía proveniente de Irán. MgO: 21,42% CaO: 74,26% Impurezas totales: 4%	La dolomía presentó un carácter espontáneo de absorción de estos iones a partir de soluciones acuosas.
Sopha y Sumarni (2013)	2013	Effect of dolomite, horse manure and NPK application on plant growth and yield of cauliflower and its residue effect on snap bean cultivation.	Dolomía proveniente de Indonesia. MgO: 18,00 % CaO: 28,00 % Impurezas totales: -----	Se evaluó el efecto de la aplicación de dolomía en el crecimiento y productividad de coliflor y cultivo de frijol. Concluyen que la dolomía permite obtener buenos rindes por hectárea permitiendo disminuir a la

				mitad el uso de estiércol de caballo, con dosificaciones adecuadas de dolomía.
Mangwandi et al. (2014)	2014	Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite.	Dolomía proveniente de Inglaterra. MgO: 9,00% CaCO ₃ : 68,00% SiO ₂ : 9%	La dolomía posee muy buenas propiedades de adsorción de compuestos iónicos a partir de soluciones acuosas. Estos investigadores proponen la recuperación de fosfatos utilizando dolomía, obteniendo resultados óptimos.
Ivanets et al. (2014)	2014	Removal of Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ and Co ²⁺ ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite.	Dolomía proveniente de Bielorusia. MgO: 20,0% CaO: 30,3% Impurezas totales: 2,7%	Los mejores rendimientos de adsorción se dieron con Co ²⁺ y Pb ²⁺ .
Yuan et al. (2015)	2015	Kinetic and thermodynamic studies on the phosphate adsorption removal by dolomite mineral.	Dolomía proveniente de China. MgO: 16,55% CaO: 29,68% SiO ₂ : 5,13%	La dolomía así constituida resultó ser excelente para la remoción de fosfatos siendo a su vez, un material adsorbente de muy bajo costo.
Mubarok y Adi Kurniawan (2015)	2015	Synthesis of magnesia powder from East Java dolomite through leaching, precipitation and calcination.	Dolomía proveniente de Indonesia. MgO: 19,52 % CaO: 62,79 % Impurezas totales: 16,52 %	Se estudió la producción de MgO a partir de dolomía. Se concluye que la dolomía analizada resulta adecuada para sintetizar MgO por lixiviación con ácido clorhídrico.
Luna (2019)	2019	Estudio del potencial de rocas carbonáticas dolomíticas en el Departamento Jáchal, San Juan : la perspectiva de desarrollo a través del corredor bioceánico.	Dolomía proveniente de Argentina (Cerro La Silla, provincia de San Juan). MgO: 19,02% CaCO ₃ : ----- Sílice + residuos insolubles: 2%	Por sus características químicas, estas dolomías tienen potencial para ser usadas como agregado pétreo en la industria de la construcción; uso agropecuario como neutralizador de la acidez del suelo, como fertilizante ya que le aportaría magnesio al suelo favoreciendo el desarrollo de las plantas; en la industria del vidrio y cristalería; en la industria de la pintura, en la fabricación de fritas y esmaltes vítreos y como carga en los plásticos.
Humphries et al. (2019)	2019	Dolomite: a low cost thermochemical energy storage material.	Dolomía proveniente de Australia. Roca 1 (directa de mina): 91,8% en peso dolomita. Roca 2 (comercial): 70,8% en peso dolomita	En este trabajo se estudiaron las propiedades de almacenamiento de energía térmica de la dolomía a partir de tres fuentes: dolomía comercial, directa de mina, sintética. Los resultados más favorables fueron para la dolomía directa de mina (sin beneficio).
Barsi et al. (2020b)	2020	Comparison of dolostone and limestone as filler in blended cements.	Dolomía proveniente de Argentina. MgO: 19,40% CaO: 30,60% Impurezas totales: 5,33%	Los autores exponen que este material es un reemplazo ("filler") viable para las mezclas de cemento Pórtland con hasta un 20% de dolomía.
Barsi et al. (2020a)	2020	Carbonate rocks as fillers in blended cements: Physical and mechanical properties.	Dolomía proveniente de Argentina. MgO: 19,40% CaO: 30,60% Impurezas totales: 5,33%	Ídem anterior.
Diwan et al. (2020)	2020	Adsorptive extraction of uranium (VI) from aqueous phase by dolomite.	Dolomía proveniente de India. C: 17,99%; O: 54,46%; Mg: 8,11%; Ca: 17,37%; Si: 1,68%; Na: 0,12%; Al: 0,28%;	Los resultados obtenidos indican que la dolomía es un material apto para la descontaminación de soluciones acuosas.
Semmeq et al. (2021)	2021	Hydration of magnesite and dolomite minerals: new insights from ab initio molecular dynamics.	-----	En este trabajo, si bien es una investigación teórica computacional, se hace hincapié en el riesgo mundial de suministro de magnesio metálico. La dolomita, se propone como una de las fuentes de magnesio, tratando el mineral mediante un proceso de flotación reversa.

***Nota de autor: algunos autores consideran impurezas totales a la suma de los sesquióxidos. Otros incluyen en la sumatoria, otras impurezas a nivel traza.

A partir de todo lo expuesto, se puede observar que la química para la dolomía de aplicación refractaria, requiere no menos del 20% de MgO. El valor porcentual de las impurezas no es un factor determinante, incluso, con cifras cercanas al doble de lo requerido, se utiliza el material para uso refractario (Antonov et al., 2004; Antonov et al., 1997 a, c; Antonov et al., 1996; Booth, 2017; Díaz Tato, 2020; Ewais et al., 2002; Ghasemi-Kahrizangi et al., 2016 a, b, c; Ghasemi-Kahrizangi et al., 2017a, b, c, d; Lavat et al., 2010, 2015; Mohammadihooyeh et al., 2020; Moorkah y Abolarin, 2005; Rabah y

Ewais, 2009; Rao et al., 1961; Sen, 1966; Serry et al., 2002; Shahraki et al., 2017). En lo que respecta a otros usos, la química se muestra menos restrictiva, ya sea en porcentaje de MgO (se ha reportado un valor del 9 % en peso (Mangwandi et al., 2014) o valores de alrededor 15 % promedio (Antonov et al., 1996; Arroqui Langer, 1998; Barsi et al., 2020 a, b; Darweesh, 2001; Díaz Tato, 2020; Fahad et al., 2011; Humphries et al., 2019; Kasai et al., 2000; Luna, 2019; Mehrabi et al., 2011; Mubarak y Adi Kurniawan, 2015; Ngamcharussrivichai et al., 2007; Rashad y Baioumy, 2005; Sánchez Consuegra, 2010; Sen, 1966; Sopha y Sumarni, 2013; Staszczuk y Pekalska, 2003; Szczerba y Pędzich, 2010; Yamamoto et al., 2010; Yuan et al., 2015)) o en impurezas, dando resultados factibles para la aplicación buscada. Si bien concentraciones de MgO menores al 20 % se ensayan para aplicación refractaria (Antonov et al., 1996, 1997a, b, c, 2004; Booth, 2017; Díaz Tato, 2020; Gerashchuk et al., 1996; Lavat et al., 2010, 2015; Mohammadihooyeh et al., 2020; Rao et al., 1961; Savchenko et al., 1985; Sen, 1966), algunos autores declaran que sus materiales sintetizados pueden tener aplicación refractaria para componentes livianos (Lavat et al., 2015) o exponen limitaciones en los puntos de ablandamiento (Antonov et al., 1965, 1996, 1997 a, b). Este panorama plantea la necesidad para la reformulación y/u optimización de materias primas menos eficientes químicamente. Máxime, teniendo en cuenta que la abundancia de materias primas en el futuro, será crítica (Sugita, 2008). Como expresa Díaz Tato (2020) en su tesis de maestría: *“en tiempos modernos, el mejoramiento de materiales en aplicaciones que se creían obsoletas ha tenido un gran resurgimiento. Esta tendencia no ha sido ajena al área cerámica en especial a los materiales refractarios, por lo que han emergido nuevas técnicas para mejorar los materiales tradicionales”*.

Por último, expresar que la cuestión de la dolomía que podría llamarse de “mala calidad”, es un problema químico, es decir, la ciencia química debe enfocar todo su esfuerzo en el estudio y profundización de las reacciones químicas sean de estado sólido o heterogéneas, y en la optimización de las técnicas de mejoramiento/enriquecimiento de las materias primas existentes que, al presente, muestran aplicabilidad limitada. Y esto debe ser tenido en cuenta porque la dolomita es la materia prima mineral más abundante del mundo para la producción de materiales refractarios (Schulze-Bergkamen et al., 2021) y la más económica (Banerjee y Rankovic, 1982; Vert, 2016).

4. PARTE III: ENFOQUE REFRACTARIO

4.1. Generalidades

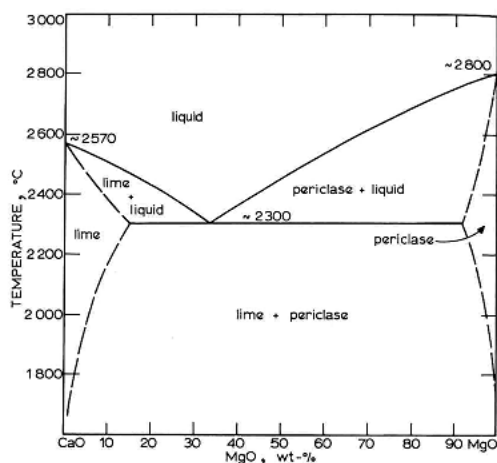
Las elevadas temperaturas normalmente encontradas en los hornos industriales de combustión oscilan entre 1390 a 1650 °C dependiendo el tipo de horno y el proceso involucrado. En algunos casos donde se utiliza agua de enfriamiento, como en la sección de etalaje de los altos hornos, se encuentran temperaturas tan altas como 1930 °C (Pole et al., 1946; Vert, 2016).

La temperatura de las distintas partes de un horno, se ve limitada por las características físicas y químicas del recubrimiento refractario, tales como punto de fusión, expansión, reactividad, resistencia mecánica en caliente, etc.

El mineral dolomita es una materia prima refractaria (Yeprem, 2007) y la doloma es el producto

utilizado para producir los materiales refractarios. El sistema $\text{MgO} \bullet \text{CaO}$ es notable por presentar un punto eutéctico a 2370°C (Kashaninia et al., 2011), como se aprecia en la **Figura 21**:

Figura 21. Sistema $\text{MgO} \bullet \text{CaO}$ (Extraído de Kashaninia et al. (2011)).



La doloma es considerada un material refractario potencial para aplicación metalúrgica debido a la abundancia de dolomía en el planeta, su elevado punto de fusión y su inhibición contra la infiltración profunda por la reacción del óxido de calcio con la escoria ácida. Por otra parte, la doloma presenta CaO , el cual tiene la capacidad de remover impurezas tales como azufre y fósforo en los procesos de metalurgia, dando como resultado un acero fundido limpio (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2017c). De acuerdo a los estudios, una composición en el rango de 60-80 % de magnesia-calcia, puede producir propiedades deseables (Kashaninia et al., 2011). Otros autores exponen que la cantidad total de doloma no debe ser menor al 97,5 %, con un porcentaje de 20% de MgO (mínimo) y un 2,5% de impurezas totales (Biswas y Sarkar, 2020; Richmond, 2004; Schulze-Bergkamen et al., 2021). Los ladrillos de 100 % de doloma pueden deformar/comprimir hasta un 10 % de su longitud sin presentar grietas. Comparativamente, los ladrillos de magnesia, no pueden ser comprimidos más de 1% sin agrietar (Schulze-Bergkamen et al., 2021).

En lo que respecta a la producción de acero inoxidable, la doloma es la opción elegible. En el refinamiento de acero inoxidable las escorias utilizadas son altamente básicas y con elevado contenido de CaO . Esto favorece el uso de refractarios de doloma en lugar de magnesia. Alrededor del 80% de la producción de acero inoxidable del mundo tiene una especificación de carbono menor al 0,05%, lo cual demanda un refractario de bajo contenido de carbono. La dolomía calcinada o de bajo contenido de carbono permite lograr estas especificaciones técnicas. El carbono, por su parte, puede ser usado en los materiales refractarios de dos formas: como un aditivo o ligante (alquitrán, brea de petróleo, resina); en este caso se habla de materiales refractarios que contienen carbono (“carbon-containing refractory materials”); también el carbono puede constituir un agregado del material refractario, en este caso se habla de materiales refractarios basados en carbono (“carbon-based refractory materials”) (Ewais, 2004; Thethwayo y Steenkamp, 2020). La adición de carbono en forma de grafito a los refractarios tipo óxido-C, incrementa la conductividad térmica del refractario y también mejora su resistencia al choque térmico.

El carbono tiene la propiedad de no ser mojado por la escoria, disminuyendo de este modo, la penetración de ésta en el recubrimiento refractario (Bennett, 1951). Los ladrillos refractarios de doloma conteniendo carbono (“doloma-carbon refractory bricks”), exhiben, entre las ventajas mencionadas, un incremento notable en la resistencia a la hidratación.

Por otro lado, la solubilidad del MgO en las escorias silíceas es elevada. Esto favorece el uso de refractarios de doloma en lugar de magnesia. Sin embargo, los refractarios de doloma son susceptibles al descascaramiento (“spalling”) por carga cíclica térmica.

La aplicación principal de la dolomía fue en los hornos de hogar abierto. Este horno se hizo obsoleto en la década de 1960 (aunque algunos países aún lo utilicen en una escala de producción mucho menor (Netinbag, 2020)) y ha sido reemplazado por los convertidores de Linz-Donawitz (L-D) y el convertidor básico de oxígeno (BOF, “Basic Oxygen Furnace”). En estos hornos, después de cinco días de uso, los ladrillos son reemplazados con un nuevo lote (Surendranathan, 2014). En relación al desempeño, la refractariedad bajo carga (de su sigla en inglés, RUL, “refractory under load”) oscila entre 1450-1550 °C para ladrillos de dolomía estabilizada y 1350-1450 °C para el producto semi-estabilizado (Surendranathan, 2014).

Por último, aparte de los convertidores, la dolomía también se utiliza en hornos de arco eléctrico. Aquí se reemplazan los ladrillos de magnesia más costosos, en las regiones menos severas. La dolomía también es usada para revestimientos de cucharas (“ladle linings”).

4.2. Reseña histórica

El uso de la dolomía como material refractario parece haber comenzado en 1878 (Lee y Moore, 1998; Sugita, 2008) cuando Sydney Gilchrist Thomas recubrió las paredes internas de un convertidor Bessemer con dolomía alquitranada; esto con el fin de remover el fósforo del hierro fundido.

Las investigaciones sobre dolomía calcinada comenzaron alrededor de 1905 (Bole, 1924). Los métodos desarrollados fueron dos:

- La dolomía finamente granulada era adicionada con distintos tipos de impurezas; todo el lote se mezclaba perfectamente y se calcinaba en un horno rotatorio. También se realizaba simultáneamente el recubrimiento de las partículas de doloma ya sea con hierro fundido o con alquitrán para protegerla de la humedad atmosférica hasta su aplicación en el interior del horno.
- El segundo grupo de métodos está basado en la separación de la magnesia a partir de la dolomía (tema no desarrollado en esta revisión).

La doloma presenta problemas de inestabilidad que llevan al material a desintegrarse. Las causas comunes de la desintegración de la doloma, pueden ser agrupadas, como sigue:

- desintegración debida al cambio del material por los ciclos de calentamiento-enfriamiento;
- desintegración debida a la hidratación (tema desarrollado en la sección correspondiente) o absorción de dióxido de carbono atmosféricos.

El primer tipo de desintegración toma lugar con el enfriamiento de la dolomía después de ser calcinada. Ésta es debida a la conversión de las formas β a γ del silicato dicálcico, evento que comienza alrededor de 675 °C (Bole, 1924; Niesyt y Psiuk, 2017). Esta conversión es acompañada por un cambio

de volumen el cual causa la desintegración del cuerpo conformado. A partir de esto y, según lo expuesto en las secciones de tratamiento térmico y sinterabilidad, se puede deducir que la calcinación de la dolomía es compleja, y hay muchos factores a tener en cuenta a la hora de pensar en la producción de refractarios. Teniendo en cuenta la dolomita y las impurezas asociadas, un material sinterizado de aplicación refractaria, presentaría alguno de los siguientes perfiles químicos (**Tabla 5**):

Tabla 5. Perfiles químicos de dolomías ya sinterizadas para aplicación refractaria (Extraído de Bole (1924). Las cantidades son expresadas en % m/m. LOI: pérdida por ignición (“loss on ignition”).

Composición de dolomías sinterizadas					
Lote de dolomía	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI
1	5,77	6,12	51,05	35,05	0,82
2	1,35	1,52	59,70	37,77	0,50
3	1,84	8,17	56,86	31,26	0,51
4	2,20	0,86	57,37	38,16	0,85
5	4,66	6,18	52,80	31,76	0,51

Estas composiciones (provenientes de distintos lotes de materia prima) fueron recomendadas sólo para hornos de operación continua, de forma que la dolomita se hidrate una vez finalizadas las condiciones de servicio. Según la bibliografía aquí consultada, la estabilización de la dolomía por el uso de aditivos (fundentes, del inglés, “fluxes”) data de 1905 (Bole, 1924). Los aditivos sugeridos son: sílice, óxido férrico, alúmina, alquitrán, polvo de combustión, mineral de hierro, escoria de hogar abierto, escoria de alto horno, lutita, caolín, cloruro de calcio, etc. El uso de estos aditivos, ha reportado distintos resultados. La adición de sílice resultó en el desgranamiento de los cuerpos conformados y en la conversión de la forma β a γ del silicato di-cálcico. La adición de óxido férrico disminuye la desintegración. La conversión de la forma β a γ es más pronunciada con el agregado de escoria de alto horno, no así, con la escoria de horno de hogar abierto. La adición de cloruro de calcio incrementa la resistencia a la hidratación. También desde 1920 se realizaron investigaciones sobre el efecto del tamaño de partícula en las características de la dolomita obtenida, concluyendo que un tamaño de malla # 100 de la materia prima, tiende a producir una dolomita con menor tendencia a la hidratación (Bole, 1924). Otros estudios de la misma época reportan los efectos sistemáticos de la adición deliberada de sílice, óxido férrico y alúmina. Los resultados reportados (Bole, 1924) expresaron que un incremento en la cantidad de fundente, incrementa la resistencia a la hidratación y que el uso de estos fundentes de manera individual, tienen un efecto insignificante. A partir de estos estudios, fue sugerida la siguiente tabla de formulación (**Tabla 6**):

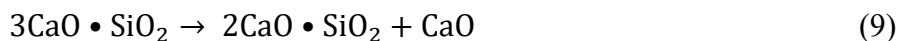
Tabla 6. Mezclado de dolomía y aditivos para aplicación refractaria (Extraído de Bole (1924). Las cantidades son expresadas en % m/m).

Composición % de mezclas para aplicación refractaria				
Lote de dolomía	Dolomía	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	90,00	3,04	5,82	1,14
2	90,00	3,62	2,31	4,07
3	90,00	...	5,32	4,68
4	90,00	...	4,60	5,40

5	90,00	...	2,98	7,02
6	90,00	2,00	4,00	4,00
7	90,00	2,00	2,00	6,00
8	85,00	9,00	...	6,00
9	85,00	6,00	3,00	6,00
10	85,00	5,00	5,00	5,00
11	85,00	3,00	3,00	9,00
12	85,00	...	9,00	6,00

Bole (1924) declara que las dificultades en la fabricación de ladrillos con dolomía calcinada, son las siguientes: desintegración de la doloma, dificultades en el secado debido a la aparición de grietas, la deformación y contracción en los procesos de cocción de los ladrillos. Para superar estos problemas, el autor resume algunos experimentos donde se sugiere una molienda de malla # 100 aditivada con óxido férrico o kaolín. La mezcla fue calcinada entre 1410-1530 °C. Una vez calcinado, el clínker se trituró y se conformaron ladrillos con los siguientes ligantes: silicato de sodio(5); hidróxido de calcio (5); cloruro de magnesio (5); alquitrán (12); solución saturada de sulfato de magnesio (entre paréntesis se indican los porcentajes). Los ladrillos alquitránados fueron los más eficientes en lo que a hidratación se refiere. También, si el ladrillo se sumerge en alquitrán después de ser removido del horno, éstos pueden permanecer almacenados entre 5 y 6 meses. Dentro de la revisión de Bole (1924), también se reportan el uso de ligantes tales como: pasta de almidón, solución de cloruro de magnesio, magnesia cáustica, silicato de sodio, goma arábiga, melaza y dextrina.

Otras investigaciones (Congress, 1942; Schulze-Bergkamen et al., 2021) avalan el uso de sílice como estabilizador de la dolomía, y se expresa que la cantidad de sílice debe ser la suficiente para no dejar óxido de calcio libre y éste, al ser hidratado, desintegrar el clínker. Pero declaran que un exceso, puede producir demasiado silicato dicálcico con la consiguiente inversión β - γ . Pequeñas cantidades de trióxido de dicromo (Cr_2O_3) y pentóxido de difósforo (P_2O_5) suprimen dicha inversión. A su vez, el silicato tricálcico formado en la calcinación, puede presentar la siguiente reacción (**Ecuación 9**):



La estabilidad térmica del silicato tricálcico oscila entre 1300-1900 °C. Por lo cual, la temperatura de calcinación es una variable a ser controlada, ya sea, en la producción de clínker o ladrillos.

Por su parte, la dolomía completamente estabilizada muestra menor resistencia a la propagación de grietas, no así, la semiestabilizada. De hecho, los ladrillos de dolomía semiestable fueron los primeros en dar resultados satisfactorios en la producción de acero. Aunque contienen óxido de calcio libre, presentan mejor resistencia al choque térmico que la dolomía estabilizada, y existe un tiempo de almacenamiento seguro que es suficiente para su uso en acería. En relación a la refractariedad, se reportan mejores resultados en el producto semiestabilizado (Congress, 1942).

Desde el comienzo del estudio científico de la dolomía (claro inicio en aplicación refractaria) en el año 1905 hasta la fecha, se observa una misma línea de trabajo. Por ejemplo, el uso de los fundentes/aditivos óxido férrico, alúmina, sílice, sigue en la actualidad siendo materia de estudio, con

resultados variables y discutidos por cada investigador. Lo más novedoso que se ha encontrado en esta revisión es el uso de estos aditivos en forma de nanopartículas (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2017d; Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2016a; Shahraki et al., 2017), incluso demostrando que éstas son más efectivas que las micropartículas (Shahraki et al., 2017). Por otra parte se proponen como aditivos nano-TiO₂ (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2018); nano-ZrO₂ (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2016 a, b); nano-MgAl₂O₄ (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2017b); nano- ZrSiO₄ (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2017c). También se ha propuesto desde 1935 el uso de Cr₂O₃ para la mejora de prestaciones de la dolomía, y se ha innovado proponiendo su aplicación en forma nanoparticulada (Ghasemi-Kahrizsangi et al., 2017a). Sin embargo, la aplicación de Cr₂O₃ ha sido cuestionada por la oxidación del Cr³⁺ a Cr⁶⁺, siendo este último tóxico (Qiu et al., 2016) y cancerígeno (Booth et al., 2021). A pesar de esto, en investigaciones recientes, se hace hincapié en la bondad tecnológica del Cr₂O₃ ya que éste como aditivo presenta ladrillos con cambio lineal permanente (PLC, “Permanent Linear Change”) positivo, lo cual es requerido en los hornos de tipo AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) (Mahant et al., 2021).

El uso de alquitrán y/o brea como aditivo de la dolomía (“tar”, “pitch”) inicia desde 1878. Al presente se sigue proponiendo este aditivo ya sea para mejorar propiedades químicas (Ewais et al., 2002) o para optimizar la resistencia a la hidratación (Rabah y Ewais, 2009). En este punto, Novikov et al. (1965) declaran que los problemas de hinchamiento y agrietamiento en los ladrillos de doloma-alquitrán durante el almacenamiento, especialmente en verano, se debe a la hidratación interna del óxido de calcio de la doloma por el agua formada como resultado de la reacción del óxido con los ácidos orgánicos del alquitrán. Por otro lado, algunos autores exponen que el alquitrán o la brea, generan productos de pirólisis perjudiciales para los operarios de fábrica (Banerjee y Rankovic, 1982; Ewais, 2004). Le Coq et al. (1990) expresan que los materiales de doloma conteniendo grafito, muestran mejor resistencia a la corrosión por escoria. Resultados similares expresan Ahmadi et al. (2007) agregando que la resistencia a la corrosión por parte del grafito, es superior a la que pueda brindar el carbono residual proveniente del uso de alquitrán. Al contrario, Behera et al. (1996) declaran que las mejoras en las propiedades físicas de los ladrillos de doloma se deben al contenido de carbono retenido en el material, sea este proveniente de brea o de grafito.

Investigaciones recientes, colocan a la doloma, como uno de los mejores materiales para reducir la erosión del recubrimiento refractario, cuando es agregada a la escoria, mejorando los costos de proceso en la producción de acero en hornos de tipo EAF (“Electric Arc Furnace”) (Perrin et al., 2021).

En la actualidad, el incremento en la severidad de las condiciones de trabajo de los nuevos materiales refractarios y la necesidad de disponer de materias primas económicamente viables, han dado lugar a cambios en el enfoque del diseño microestructural hacia materiales que experimentan modificaciones “in situ” durante su uso. Los sistemas ZrO₂-MgO-CaO y ZrO₂-MgO-CaO-SiO₂ son clave en la tecnología refractaria debido a las altas temperaturas de formación de líquidos involucradas. Además de los refractarios comerciales ZrO₂, MgO, MgO-C y MgO•CaO, se han propuesto materiales a

base de circonato cálcico (CaZrO_3) debido a la baja conductividad térmica y alta refractariedad de éste. Los minerales como la dolomita (junto con la baddeleyita o el circón) son candidatos potenciales a materias primas para la fabricación de refractarios basados en MgO-CaZrO_3 de costo relativamente bajo (Baudín y Pena, 2021).

Por lo tanto, considerando que las reservas de magnesita son mucho menores que las de dolomía, si ésta pudiera reemplazar a la magnesita para producir materiales refractarios de calidad, la dolomía, ciertamente, adquiriría gran significancia industrial (Cai et al., 2021).

Por último, agregar que más allá de que algunos refractoristas hablen de “los irremplazables refractarios de MgO-C ” (Kundu y Sarkar, 2021), el futuro inmediato apunta al agotamiento de la magnesita; en este escenario, un conocimiento detallado y más profundo de su potencial reemplazo, se hace necesario, sino más bien, urgente.

5. CONCLUSIONES

En el recorrido técnico e histórico realizado, se percibe una línea de investigación poco variable en el tiempo. Desde 1850 a la actualidad, han transcurrido 172 años desde aquel primer experimento de Forchhammer, y el enfoque desde la perspectiva geológica sigue planteando los mismos interrogantes. En lo que a dolomía de aplicación refractaria se refiere, la perspectiva no ha cambiado demasiado desde 1905. En otros campos, el uso en soportes de catalizadores, catalizadores (propriadamente dichos) y material de depuración de efluentes se muestran como aplicaciones más novedosas. Actualmente en lo que se está haciendo énfasis es en el uso de la dolomía para la formulación de materiales refractarios compuestos, pero los resultados no son decisivos. A la fecha, los materiales de MgO y MgO-C , parecen no encontrar un reemplazo. En este punto, es válido plantear el siguiente interrogante: ¿puede la necesidad vencer una ecuación de costo? La respuesta se puede vislumbrar desde un punto de vista histórico. Dos ejemplos pueden ilustrar mejor al respecto. El uso del fracking en la industria del petróleo que, en sus inicios en los '40, era considerado antieconómico, actualmente ha reposicionado a USA como uno de los mayores productores de crudo del mundo. Durante la Segunda Guerra Mundial, el suministro de mineral de cromo al Reino Unido, fue interrumpido por la Fuerza Naval Alemana, y a raíz de esto, se buscaba un sustituto para los ladrillos de cromo-magnesita. La tecnología fundamental para la producción de ladrillos de dolomía estabilizados como un sustituto de calidad ya había sido desarrollada en 1935 en Reino Unido, y debido a la urgencia de la guerra, se promovió su producción.

Estos hechos demuestran que la realidad puede superar cualquier polinomio económico: cuando la magnesita se agote, la dolomía será la opción elegible. Por ello, este trabajo plantea la necesidad de ampliar el campo de investigación debido a dos situaciones que deberán ser tenidas en cuenta: 1º) la necesidad de mejorar la química de la dolomía logrando sintetizar o componer un material óptimo para la aplicación buscada; 2º) desarrollar una ingeniería más eficiente en la producción de monolíticos y

ladrillos refractarios ya que, a diferencia de la magnesita, la dolomía ofrece materiales refractarios de menor durabilidad.

Dado este escenario, es de vital importancia pensar los desafíos productivos que plantea un futuro que ya está próximo.

La aplicación masiva de la dolomía, es sólo cuestión de tiempo.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento al Profesor Julián Calvo por su ayuda en la escritura del resumen en idioma inglés.

FINANCIACIÓN

Este trabajo ha sido realizado gracias al apoyo de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y CONICET.

CONFLICTO DE INTERESES

El autor declara que no existe conflicto de intereses.

CONTRIBUCIÓN DE AUTORÍA

	Resto L.
Participar activamente en:	
Conceptualización	X
Análisis formal	X
Adquisición de fondos	
Investigación	X
Metodología	X
Administración del proyecto	
Recursos	X
Redacción –borrador original	X
Redacción –revisión y edición	X
La discusión de los resultados	X
Revisión y aprobación de la versión final del trabajo.	X

RECONOCIMIENTO A REVISORES

La revista reconoce el tiempo y esfuerzo del editor Juan Santillán, y de revisores anónimos que dedicaron su tiempo y esfuerzo en la evaluación y mejoramiento del presente artículo.

REFERENCIAS

- Acosta, I. H., y González, S. D. (2018). Estudio preliminar, tendencia en minerales de magnesita -dolomita, tecnologías para su procesamiento. *Centro de investigaciones para la industria minero metalúrgica* 10.
- Ahmadi, A., Sarpoolaky, H., Mirhabibi, A., y Golestani-Fard, F. (2007). The effect of graphite addition on corrosion behavior of tar bonded dolomite refractories in steelmaking converter. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 4, 28-38.
- Al-Awadi, M., Clark, W. J., Moore, W. R., Herron, M., Zhang, T., Zhao, W., Hurley, N., Kho, D., Montaron, B., y Sadooni, F. (2009). La dolomía: Aspectos de un mineral desconcertante. *Oiffield Review* 21, 32-47.
- Antonov, G., Dolgina, G., Minkovich, B., y Prokudin, V. Y. (1965). Stabilized dolomite brick in the checkers of an open hearth regenerator. *Refractories* 6, 447-51.
- Antonov, G., Nedosvitii, V., Kulik, A., y Semenenko, O. (2004). Stabilized dolomite refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 45, 160-4.
- Antonov, G., Nedosvitii, V., Kulik, A., Semenenko, O., y Prokudin, V. Y. (1997a). Stabilized dolomite-periclase articles. *Refractories and Industrial Ceramics* 38, 326-8.
- Antonov, G., Nedosvitii, V., Semenenko, O., Kulik, A., Gerashchuk, Y. D., I'chenko, N., y Poltavets, L. (1997b). Use of dolomite dust for manufacturing stabilized dolomite refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 38, 238-43.
- Antonov, G., Nedosvitii, V., Semenenko, O., Kulik, A., y Prokudin, V. Y. (1996). Use of metallurgical slags in the technology of dolomite refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 37, 431-5.

- Antonov, G., Nedosvitii, V., Semenenko, O., Kulik, A., y Prokudin, V. Y. (1997c). Laboratory study of the technology of stabilized dolomite products. *Refractories and Industrial Ceramics* 38, 154-6.
- Arroqui Langer, A. (1998). Estudio Genético y del Potencial de Magnesio de las Dolomías de la Formación Zonda (Cámbrico Superior), en la Sierra de Villicum - San Juan., Universidad Nacional de San Juan, San Juan.
- Awais, M. (2021). Dolomite and dolomitization: Implications for reservoir characterization. *Wiki Write-Off Entry. University of Naples, University of Swabi*.
- Badapalli, P. K., Kottala, R. B., Sree, P. P., y Rajasekhar, M. (2022). Occurrence and structures of dolomites in North Eastern part of Anantapur district, and their use in engineering materials. *Materials Today: Proceedings* 50, 1005-10.
- Banerjee, S., y Rankovic, L. (1982). Refractories for basic oxygen and electric furnace steel making in the USA. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 41, 171-5.
- Barsi, A. D. S., Marchetti, G., Trezza, M. A., y Irassar, E. F. (2020a). Carbonate rocks as fillers in blended cements: Physical and mechanical properties. *Construction and Building Materials* 248, 118697.
- Barsi, A. D. S., Trezza, M. A., y Irassar, E. F. (2020b). Comparison of dolostone and limestone as filler in blended cements. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 79, 243-53.
- Baudin, C., y Pena, P. (2021). The main role of the ZrO₂-MgO-CaO and ZrO₂-MgO-CaO-SiO₂ systems in the field of refractories. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
- Behera, R., y Nayak, S. (1996). Effect of Granulometry and Graphite Addition on the Properties and Performance of Pitch Bonded Dolomite Bricks. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 55, 124-9.
- Bennett, J. P. (1951). "The Effect of Different Natural Flake Graphite Additions on the High-temperature Properties of a Dolomite-carbon Refractory," US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Biswas, S., y Sarkar, D. (2020). "Introduction to Refractories for Iron-and Steelmaking," Springer.
- Bogahawatta, V., Abdul-Jaleel, A., y Behbehani, M. (2004). The heat treatment and particle size effects in the thermal decomposition of dolomite for separation of constituents. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 113, 111-7.
- Bole, G. A. (1924). "The Utilization of Dolomite for Refractories," US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Booth, F., Stabile, F. M., Bruni, Y., Gauna, M. R., y Rendtorff, N. (2021). Dolomite-zirconia reaction sintered bonded coarse magnesia ceramics: effect of the bonding proportion. *Cerâmica* 67, 151-7.
- Booth, R. F. N. (2017). Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos refractarios del sistema ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de la plata. Facultad de ciencias exactas.
- Borisov, V., y Nikolaev, A. (1972). Sintering of dolomites. *Refractories* 13, 516-9.
- Britton, H., Gregg, S., y Winsor, G. (1952). The calcination of dolomite. Part II.—The thermal decomposition of dolomite. *Transactions of the Faraday Society* 48, 70-5.
- Bron, V., Kosolapov, E., Medyakova, M., Kozhevnikov, E., y Baranovskii, N. (1972). Dense powder from beneficiated dolomites for producing tar-bonded dolomite refractories. *Refractories* 13, 701-5.
- Caceres, P., y Attiogbe, E. (1997). Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents. *Minerals Engineering* 10, 1165-76.
- Cai, W. K., Liu, J. H., Zhou, C. H., Keeling, J., y Glasmacher, U. A. (2021). Structure, genesis and resources efficiency of dolomite: New insights and remaining enigmas. *Chemical Geology* 573, 120191.
- Cardarelli, F. (2008). Ceramics, refractories, and glasses. *Materials handbook: a concise desktop reference*, 593-689.
- Carter, C. B., y Norton, M. G. (2007). Ceramic materials: science and engineering. Vol. 716, pp. 15-29. Springer.
- Colby, S. F. (1941). "Occurrences and uses of dolomite in the United States," US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Congress, D. R. (1942). Dolomite refractories : open-hearth furnace refractories. Iron and steel Institute and The Society of Engineers and Metallurgists. Sheffield, England, May 19. *Nature* 150.
- Chen, M., Lu, C., y Yu, J. (2007a). Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 4633-8.
- Chen, M., Wang, N., Yu, J., y Yamaguchi, A. (2007b). Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1953-9.
- Chen, S., Chen, G., Cheng, J., y Tian, F. (2000). Effect of additives on the hydration resistance of materials synthesized from the magnesia-calcia system. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 1810-2.
- Darweesh, H. H. (2001). Building materials from siliceous clay and low grade dolomite rocks. *Ceramics international* 27, 45-50.
- De Aza, A. H., Rodríguez, M. A., Rodríguez, J. L., De Aza, S., Pena, P., Convert, P., Hansen, T., y Turrillas, X. (2002). Decomposition of dolomite monitored by neutron thermodiffraction. *Journal of the American Ceramic Society* 85, 881-8.
- Dehsheikh, H. G., y Ghasemi-Kahrizangi, S. (2017). The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites. *Ceramics international* 43, 16780-6.
- Dehsheikh, H. G., Ghasemi-Kahrizangi, S., Karamian, E., y Shahmohammadian, F. (2019). Hydration resistance

- improvement of dolomite particles using different nanoparticles. *Ceramics international* 45, 7390-6.
- Dehsheish, H. G., Karamian, E., Owsalou, R. G., Ghasemi-Kahrizsangi, S., Vefgh, N., y Soheily, A. (2018). Improvement in performance of MgO–CaO refractory composites by addition of Iron (III) oxide nanoparticles. *Ceramics international* 44, 15880-6.
- Díaz Tato, L. (2020). Efecto de la adición de la espinela hercinita sobre las propiedades de un refractario magnesia-dolomita, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Diwan, V., Sar, S. K., Biswas, S., y Lalwani, R. (2020). Adsorptive extraction of uranium (VI) from aqueous phase by dolomite. *Groundwater for Sustainable Development*, 100424.
- Dolgina, G., y Markevich, E. (1963). Stabilized magnesite-dolomite brick in the lining of converters. *Refractories* 4, 593-6.
- Dollimore, D., Dunn, J., Lee, Y., y Penrod, B. (1994). The decrepitation of dolomite and limestone. *Thermochimica acta* 237, 125-31.
- Engler, P., Santana, M. W., Mittleman, M. L., y Balazs, D. (1989). Non-isothermal, in situ XRD analysis of dolomite decomposition. *Thermochimica acta* 140, 67-76.
- Ewais, E. M. M. (2004). Carbon based refractories. *Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)* 112, 517-32.
- Ewais, E. M. M., Ahmed, A. M., Kasem, A.-A., y El-Skerif, A.-R. (2002). Attack under load of tempered tar/pitch-bonded Egyptian dolomite by BOF slag. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 110, 931-6.
- Fahad, M., Iqbal, Y., y Ubic, R. (2011). Characteristics of dolomite from swabi, khyberpakhtunkhwa for its use as a raw material in fertilizer production. In "JPMS Conference Issue Materials".
- Fang, H., Smith, J. D., y Peaslee, K. D. (1999). Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. *Resources, conservation and recycling* 25, 111-24.
- Fang, Q. F., Zhang, H. W., y Guo, Y. (2011). Thermal decomposition of dolomite. In "Advanced Materials Research", Vol. 177, pp. 617-9. Trans Tech Publ.
- Farshad, B., y Karamian, E. (2017). A comparative study of the influence of trivalent and tetravalent nano-sized oxides on the performance and microstructure of dolomite refractories. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56, 249-55.
- Fazeli, A., y Tareen, J. (1991). Thermal decomposition of rhombohedral double carbonates of dolomite type. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 37, 2605-11.
- Fernández Calvo, C. (1981). Sedimentología y diagénesis del Cretácico Superior de La Mancha (Cuenca). Tesis doctoral, Madrid. España.
- Fonseca, A., Vieira, J., y Baptista, J. (1986). Dependence of the densification on grain growth and on agglomeration in sintering of dolomite. *Le Journal de Physique Colloques* 47, C1-435-C1-40.
- Friedman, G. M. (1965). Terminology of crystallization textures and fabrics in sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research* 35, 643-55.
- G Kahrizsangi, S., Nemati, A., Shahraki, A., y Farooqi, M. (2016). Effect of nano-sized Fe₂O₃ on microstructure and hydration resistance of MgO–CaO refractories. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12, 19-26.
- GeologíaWeb (2020). Dolomita: Propiedades, características y usos. Recuperado de <https://geologiaweb.com/minerales/dolomita/>.
- Gerashchuk, Y. D., Il'chenko, I., Poltavets, L., Antonov, G., Nedosvitii, V., y Grivakova, Z. A. (1996). Production of an experimental batch of stabilized dolomite-periclase refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 37, 362-6.
- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., y Ghannadi-Maragheh, M. (2011). Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials* 190, 916-21.
- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Shahhosseini, S., y Asadollahzadeh, M. (2013). Characterization of Ag (I), Co (II) and Cu (II) removal process from aqueous solutions using dolomite powder. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30, 172-80.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Dehsheikh, H. G., y Boroujerdnia, M. (2017a). MgO–CaO–Cr₂O₃ composition as a novel refractory brick: Use of Cr₂O₃ nanoparticles. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56, 83-9.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Dehsheikh, H. G., Karamian, E., Boroujerdnia, M., y Payandeh, K. (2017b). Effect of MgAl₂O₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO–CaO refractories. *Ceramics international* 43, 5014-9.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Karamian, E., y Dehsheikh, H. G. (2017c). The impact of ZrSiO₄ nanoparticles addition on the microstructure and properties of dolomite based refractories. *Ceramics international* 43, 13932-7.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Karamian, E., Ghasemi-Kahrizsangi, A., Desheikh, H. G., y Soheily, A. (2017d). The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks. *Materials Chemistry and Physics* 193, 413-20.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Karamian, E., Gheisari Dehsheikh, H., y Ghasemi-Kahrizsangi, A. (2017e). A Review on Recent Advances on Magnesia-Dolomite Refractories by Nano-Technology. *Journal of Water and Environmental*

Nanotechnology 2, 206-22.

- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Nemati, A., Shahraki, A., y Farooghi, M. (2016a). Densification and properties of Fe₂O₃ nanoparticles added CaO refractories. *Ceramics international* 42, 12270-5.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Sedeh, M. B., Dehsheikh, H. G., Shahraki, A., y Farooghi, M. (2016b). Densification and properties of ZrO₂ nanoparticles added magnesia–dolomite refractories. *Ceramics international* 42, 15658-63.
- Ghasemi-Kahrizsangi, S., Shahraki, A., y Farooghi, M. (2018). Effect of nano-TiO₂ additions on the densification and properties of magnesite–dolomite ceramic composites. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science* 42, 567-75.
- Ghoneim, N., Mandour, M., y Serry, M. (1989). Sintering of lime doped with La₂O₃ and CeO₂. *Ceramics international* 15, 357-62.
- Ghoneim, N., Mandour, M., y Serry, M. (1990). Phase composition, microstructure and properties of sintered La₂O₃-doped lime and dolomite grains. *Ceramics international* 16, 215-23.
- Ghosh, A., Bhattacharya, T., Maiti, S., Mukherjee, B., Tripathi, H. S., y Das, S. (2004). Densification and properties of lime with V₂O₅ additions. *Ceramics international* 30, 2117-20.
- Ghosh, A., Bhattacharya, T., Mukherjee, B., y Das, S. (2001). The effect of CuO addition on the sintering of lime. *Ceramics international* 27, 201-4.
- Ghosh, A., y Tripathi, H. S. (2012). Sintering behaviour and hydration resistance of reactive dolomite. *Ceramics international* 38, 1315-8.
- Gunasekaran, S., y Anbalagan, G. (2007a). Spectroscopic study of phase transitions in dolomite mineral. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 38, 846-52.
- Gunasekaran, S., y Anbalagan, G. (2007b). Thermal decomposition of natural dolomite. *Bulletin of Materials Science* 30, 339-44.
- Gupta, P., y De, A. (2016). The Effect of composition on the decomposition behaviour of dolomite nuggets. *Imperial Journal of Interdisciplinary Research* 2, 321-4.
- Hadian, A., y Nazari, B. (2010). Influence of magnesia addition on hydration of Iranian dolomite. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 7, 0-.
- Harabi, A., y Achour, S. (1999). A process for sintering of MgO and CaO based ceramics. *Journal of materials science letters* 18, 955-7.
- Hardie, L. A. (1987). Dolomitization; a critical view of some current views. *Journal of Sedimentary Research* 57, 166-83.
- Hatmaker, P. (1931). "Utilization of Dolomite and High-magnesium Limestone," US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Haul, R., y Markus, J. (1952). On the thermal decomposition of dolomite. IV. Thermogravimetric investigation of the dolomite decomposition. *Journal of Applied Chemistry* 2, 298-306.
- Hevia, R. (2012). Materias primas: Importancia de su conocimiento para la formulación cerámica. *Cerámica y cristal* 145, 48-52.
- Hossain, F., Dlugogorski, B., Kennedy, E., Belova, I., y Murch, G. (2011). First-principles study of the electronic, optical and bonding properties in dolomite. *Computational Materials Science* 50, 1037-42.
- Huamayalli, J., y Luna, R. O. (1993). Obtención del óxido de magnesio a partir de la dolomita. *Revista de Química* 7, 179-85.
- Humphries, T. D., Møller, K. T., Rickard, W. D., Sofianos, M. V., Liu, S., Buckley, C. E., y Paskevicius, M. (2019). Dolomite: A low cost thermochemical energy storage material. *Journal of Materials Chemistry A* 7, 1206-15.
- Islam, M. W. (2020). A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel* 267, 117095.
- Ivanets, A., Kitikova, N., Shashkova, I., Oleksiienko, O., Levchuk, I., y Sillanpää, M. (2014). Removal of Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 981-7.
- Kahrizsangi, S. G., Nemati, A., Shahraki, A., y Farooghi, M. (2016). The effect of nano-additives on the hydration resistance of materials synthesized from the MgO–CaO system. *Int. J. Eng* 29.
- Karklit, A. (1997). Sintering of dolomites. *Refractories and Industrial Ceramics* 38, 399-402.
- Kasai, E., Sakano, Y., Kawaguchi, T., y Nakamura, T. (2000). Influence of properties of fluxing materials on the flow of melt formed in the sintering process. *ISIJ international* 40, 857-62.
- Kashaninia, F., Sarpoolaky, H., Bagheri, A., Naghizadeh, R., y Zamanipour, M. (2011). IMPROVING HYDRATION RESISTANCE OF MAGNESIA-DOLOMA REFRACTORIES BY IRON OXIDE ADDITION. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 8, 34-40.
- Kök, M., y Smykatz-Kloss, W. (2008). Characterization, correlation and kinetics of dolomite samples as outlined by thermal methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91, 565-8.
- Kristóf-Makó, É., y Juhász, A. (1999). The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica acta* 342, 105-14.

- Kundu, R., y Sarkar, R. (2021). MgO-C Refractories: A Detailed Review of These Irreplaceable Refractories in Steelmaking. *Interceram-International Ceramic Review* 70, 46-55.
- Land, L. S. (1980). The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art.
- Land, L. S. (1985). The origin of massive dolomite. *Journal of Geological Education* 33, 112-25.
- Land, L. S. (1998). Failure to Precipitate Dolomite at 25 C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years. *Aquatic Geochemistry* 4, 361-8.
- Lavat, A., Grasselli, M., y Lovecchio, E. G. CARACTERIZACIÓN DE LAS ETAPAS DE COCCIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MgO-CaZrO₃-Ca₂SiO₄ OBTENIDOS A PARTIR DE DOLOMITAS BONAERENSES.
- Lavat, A., Grasselli, M., y Lovecchio, E. G. (2010). Caracterización de las etapas de cocción de materiales compuestos MgO-CaZrO₃-Ca₂SiO₄ obtenidos a partir de dolomitas bonaerenses.
- Lavat, A. E., Grasselli, M. C., y Lovecchio, E. G. (2015). The firing steps and phases formed in Mg-Zr-Al refractory dolomite-based materials. *Ceramics international* 41, 2107-15.
- Le Coq, X., Dupré, B., Gleitzer, C., Adam, R., Scheidt, F., y Tassot, P. (1990). Slag corrosion of dolomite-carbon refractories. *Steel Research* 61, 593-7.
- Lee, J.-K., Choi, H.-S., y Lee, S.-J. (2012). Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO. *Journal of ceramic processing research* 13, 646-50.
- Lee, W. E., y Moore, R. E. (1998). Evolution of in situ refractories in the 20th century. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 1385-410.
- Lee, W. E., y Rainforth, M. (1994). Ceramic microstructures: property control by processing. pp. 453-507. Springer Science & Business Media.
- Li, Z., Zhang, S., y Lee, W. (2008). Improving the hydration resistance of lime-based refractory materials. *International Materials Reviews* 53, 1-20.
- Lingling, X., y Min, D. (2005). Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent. *Cement and Concrete Research* 35, 1480-5.
- Luna, G. C. V. (2019). Estudio del potencial de rocas carbonáticas dolomíticas en el Departamento Jáchal, San Juan : la perspectiva de desarrollo a través del corredor bioceánico. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de San Juan, San Juan.
- Mahadevan, C. (1945). Dolomite. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 4, 23-39.
- Mahant, M. V., Agrawal, M. S., y Lamba, M. A. (2021). Experimental Study on Dolomite Bricks with Positive Permanent Linear Change.
- Mamykin, P., y Ivanova, A. (1971). Sintering dolomite and limestone as a function of their industrial processing and calcium fluoride additions. *Refractories* 12, 653-6.
- Mangwandi, C., Albadarin, A. B., Glocheux, Y., y Walker, G. M. (2014). Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 1123-30.
- McCauley, R., y Johnson, L. (1991). Decrepitation and thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica acta* 185, 271-82.
- McIntosh, R., Sharp, J., y Wilburn, F. (1990). The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica acta* 165, 281-96.
- Mehrabi, B., Abdellatif, M., y Masoudi, F. (2011). Magnesium production from Asian ABE-GARM dolomite in pigeon-type reactor. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 8, 18-24.
- Mohammadihooyeh, M., Karamian, E., y Emadi, R. (2020). Effect of magnesium-aluminate spinel nano-particles on microstructure and properties behaviors of dolomite-containing refractories. *Ceramics international* 46, 1662-7.
- Monsif, M., Zerouale, A., Kandri, N. I., Mozzon, M., Sgarbossa, P., Zorzi, F., Tateo, F., Tamburini, S., Franceschinis, E., y Carturan, S. (2019). Chemical-physical and mineralogical characterization of ceramic raw materials from Moroccan northern regions: Intriguing resources for industrial applications. *Applied Clay Science* 182, 105274.
- Moorkah, H., y Abolarin, M. (2005). Investigation of the properties of locally available dolomite for refractory applications. *Nigerian Journal of Technology* 24, 79-86.
- Morrow, D. (1982). Diagenesis 2. Dolomite-Part 2 Dolomitization models and ancient dolostones. *Geoscience Canada*.
- Mubarok, M. Z., y Adi Kurniawan, C. (2015). Synthesis of magnesia powder from East Java dolomite through leaching, precipitation and calcination. In "Advanced Materials Research", Vol. 1112, pp. 550-4. Trans Tech Publ.
- Netinbag (2020). ¿Qué es un horno de hogar abierto? Disponible en <https://www.netinbag.com/es/manufacturing/what-is-an-open-hearth-furnace.html>, último acceso 10 de octubre de 2021.
- Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W., y Wangnoi, S. (2007). Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 276, 24-33.
- Niesyt, M., y Psiuk, B. (2017). Fused dolomite-magnesia co-clinker for fired dolomite refractories. *Ceramics international* 43, 51-9.
- Novikov, A., y Kravets, L. (1965). Some features of tar-bonded dolomite refractories. *Refractories* 6, 205-7.
- Olszak-Humienik, M., y Jablonski, M. (2015). Thermal behavior of natural dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119, 2239-48.

- Othman, A. (2003). Effect of talc and bauxite on sintering, microstructure, and refractory properties of Egyptian dolomitic magnesite. *British ceramic transactions* 102, 265-71.
- Othman, A., Abou El-Maaty, M., y Serry, M. (2001). Hydration-resistant lime refractories from Egyptian limestone and ilmenite raw materials. *Ceramics international* 27, 801-7.
- Otsuka, R. (1986). Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochimica acta* 100, 69-80.
- Papadopoulos, D., Omar, H., Stergioudi, F., Tsiapas, S. A., y Michailidis, N. (2011). The use of dolomite as foaming agent and its effect on the microstructure of aluminium metal foams—Comparison to titanium hydride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 382, 118-23.
- Pehlivan, E., Özkan, A. M., Dinç, S., y Parlayıcı, Ş. (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1044-9.
- Peng, C., Li, N., y Han, B. (2009). Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powders. *Science of sintering* 41, 11-7.
- Perrin, E., Firsbach, F., Nispel, M., Beatty, J., y Johnson, W. (2021). Value Creation Investigation of Dolime Compared to MgO Alternatives for EAF Application. <https://www.researchgate.net/publication/354634845>.
- Pettijohn, F. J. (1976). Rocas Sedimentarias. (Eudeba, ed.), Buenos Aires.
- Pina, C. M., y Pimentel, C. (2017). Formation of dolomite analogues at ambient conditions. In "Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact", pp. 115-40. Nova Science Publishers, Incorporated.
- Pina, C. M., Pimentel, C., y Crespo, A. n. (2022). The Dolomite Problem: A Matter of Time. *ACS Earth and Space Chemistry*.
- Pirogov, A., Rakina, V., y Volkov, N. (1963). Unfired dolomite refractories with increased hydration resistance. *Refractories* 4, 292-8.
- Pokrovsky, O. S. (2017). Dolomite as enigmatic sedimentary mineral and important technological material. In "Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact", pp. ix-xiv. Nova Science Publishers, Incorporated.
- Pole, G. R., Beinlich Jr, A. W., y Gilbert, N. (1946). Physical Properties of Some High-Temperature Refractory Compositions. *Journal of the American Ceramic Society* 29, 208-28.
- Ptáček, P., Šoukal, F., y Opravil, T. (2021). Thermal decomposition of ferroan dolomite: A comparative study in nitrogen, carbon dioxide, air and oxygen. *Solid State Sciences* 122, 106778.
- Qiu, G.-b., Peng, B., Li, X., Guo, M., y Zhang, M. (2015). Hydration resistance and mechanism of regenerated MgO–CaO bricks. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123, 90-5.
- Qiu, G.-b., Peng, B., Yue, C.-s., Guo, M., y Zhang, M. (2016). Properties of regenerated MgO–CaO refractory bricks: impurity of iron oxide. *Ceramics international* 42, 2933-40.
- Rabah, M., y Ewais, E. (2009). Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces. *Ceramics international* 35, 813-9.
- Rao, M., Sen, P., y Rao, H. B. (1961). Indian Dolomites: Some Aspects of Complete Stabilisation. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 20, 34-42.
- Rashad, M., y Baioumy, H. (2005). Chemical processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulfate heptahydrate. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection* 5.
- Ray, K., Sen, P., y Rao, M. (1979). Studies on the Hydration Resistance of Sintered Dolomite. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 38, 211-8.
- Reeder, R. J. (1981). Electron optical investigation of sedimentary dolomites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76, 148-57.
- Ren, X.-m., Ma, B.-y., Li, S.-m., Li, H.-x., Liu, G.-q., Yang, W.-g., Qian, F., Zhao, S.-x., y Yu, J.-k. (2021). Comparison study of slag corrosion resistance of MgO–MgAl₂O₄, MgO–CaO and MgO–C refractories under electromagnetic field. *Journal of Iron and Steel Research International* 28, 38-45.
- Richmond, C. (2004). in *Refractories handbook*. pp. 183-9. Marcel Dekker Inc., EUA.
- Rodriguez-Navarro, C., Kudlacz, K., y Ruiz-Agudo, E. (2012). The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insights from 2D-XRD and TEM analyses. *American Mineralogist* 97, 38-51.
- Rodríguez, J. L., y Castro, P. P. (2001). Obtención de materiales de magnesia–circonato cálcico–silicato dicálcico por sinterización reactiva de mezclas de dolomita–circón. Estudio del procesamiento. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 40, 463-71.
- S. Ghasemi Kahrizsangi, A. N., A. Shahraki, M. Farooghi (2016). The Effect of Nano-Additives on the Hydration Resistance of Materials Synthesized From the MgO–CaO System. *International Journal of Engineering* 29, 539-45.
- Sadik, C., Mouden, O., El Bouari, A., y El Amrani, I.-E. (2016). Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite. *Journal of Asian Ceramic Societies* 4, 219-33.
- Samtani, M., Dollimore, D., y Alexander, K. (2002). Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. *Thermochimica acta* 392, 135-45.

- Sánchez Consuegra, C. (2010). Estudio de la influencia de la Dolomita como adición mineral fundente en la producción de materiales cerámicos, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.
- Santani, M., Dollimore, D., Wilburn, F., y Alexander, K. (2001). Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide. *Thermochim. Acta* 367, 285-95.
- Savchenko, Y. I., Kukuruzov, A., Perepelitsyn, V., Novoselova, L., y Shubin, V. (1985). Dolomite tar-impregnated refractories with a ceramic bond. *Refractories* 26, 203-7.
- Schallis, A. (1942). "Dolomite-base Refractories," US Bureau of Mines.
- Schulze-Bergkamen, H., Eric, L., y Ebner, C. (2021). High Quality Doloma Refractories—Essential for Stainless Steel Production. *China's Refractories* 30, 22.
- Semmeq, A., Foucaud, Y., El Yamami, N., Michailovski, A., Lebègue, S., y Badawi, M. (2021). Hydration of magnesite and dolomite minerals: new insights from ab initio molecular dynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 631, 127697.
- Sen, P. (1966). Some Empirical Methods of Evaluating the Suitability of Raw Dolomite for Use in Steel Melting Furnaces. *Transactions of the Indian Ceramic Society* 25, 107-11.
- Serry, M., El-Kholi, M., Elmaghraby, M., y Telle, R. (2002). Characterization of Egyptian dolomitic magnesite deposits for the refractories industry. *Ceramics international* 28, 575-83.
- Shahraki, A., Ghasemi-Kahrizsangi, S., y Nemati, A. (2017). Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃. *Materials Chemistry and Physics* 198, 354-9.
- Shahraki, B. K., Mehrabi, B., y Dabiri, R. (2009). Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran). *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy* 45, 35-44.
- Shrock, R. R. (1948). A classification of sedimentary rocks. *The Journal of Geology* 56, 118-29.
- Sibley, D. F., y Gregg, J. M. (1987). Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Research* 57, 967-75.
- Smith, J. W., Johnson, D. R., y Müller-Vonmoos, M. (1974). Dolomite for determining atmosphere control in thermal analysis. *Thermochimica acta* 8, 45-56.
- Soltan, A. M., Wendschuh, M., Willims, H., y Serry, M. (2014). Densification and resistance to hydration and slag attack of ilmenite-doped MgO-dolomite refractories in relation to their thermal equilibrium and microfabric. *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2023-33.
- Sopha, G. A., y Sumarni, N. (2013). Effect of dolomite, horse manure and NPK application on plant growth and yield of Cauliflower and its residue effect on Snap bean cultivation. *Advances in Agriculture & Botany* 5, 60-5.
- Staszczuk, P., y Pekalska, J. (2003). Methods of preparation of magnesium organic compounds from natural dolomite. *Physicochem Probl Mineral Proc* 37, 149-58.
- Subagio, Wulandari, W., Adinata, P. M., y Fajrin, A. (2017). Thermal decomposition of dolomite under CO₂-air atmosphere. In "AIP Conference Proceedings", Vol. 1805, pp. 040006. AIP Publishing LLC.
- Sugita, K. (2008). Historical overview of refractory technology in the steel industry. *Shinnittetsu Giho* 388, 8.
- Surendranathan, A. (2014). An introduction to ceramics and refractories. pp. 434-6. CRC Press.
- Suvorov, S., Nazmiev, M., Baranov, A., y Dmitrienko, A. (2005). A high-density water-resistant magnesia-lime material based on dolomite. *Refractories and Industrial Ceramics* 46, 217-9.
- Szczerba, J., y Pędzich, Z. (2010). The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution. *Ceramics international* 36, 535-47.
- Thethwayo, B., y Steenkamp, J. (2020). A review of carbon-based refractory materials and their applications. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 120, 641-50.
- Urenda, F. (2016). Salinidad y aguas subterráneas. Recuperado de ResearchGate: [https://www.researchgate.net/publication ...](https://www.researchgate.net/publication...)
- Verduch, A. (1965). Expansión por humedad de los productos cerámicos. *VII Semana de Estudios*.
- Vert, T. (2016). "Refractory material selection for steelmaking," John Wiley & Sons.
- Warren, J. (2000). Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* 52, 1-81.
- Warthmann, R., van Lith, Y., Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., y Karpoff, A. M. (2000). Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology* 28, 1091-4.
- Wiedemann, H.-G., y Bayer, G. (1987). Note on the thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica acta* 121, 479-85.
- Xu, T., Wang, X., Xiao, B., y Liu, W. (2021). Single-step production of hydrogen-rich syngas from toluene using multifunctional Ni-dolomite catalysts. *Chemical Engineering Journal* 425, 131522.
- Yamamoto, O., Ohira, T., Alvarez, K., y Fukuda, M. (2010). Antibacterial characteristics of CaCO₃-MgO composites. *Materials Science and Engineering: B* 173, 208-12.
- Yener, N., Önal, M., Üstünişik, G., y Sarıkaya, Y. (2007). Thermal behavior of a mineral mixture of sepiolite and dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88, 813-7.
- Yeprem, H., Türedi, E., y Karagöz, S. (2004). A quantitative-metallographic study of the sintering behaviour of dolomite.

Materials characterization 52, 331-40.

- Yeprem, H. A. (2007). Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1651-5.
- Yuan, X., Xia, W., An, J., Yin, J., Zhou, X., y Yang, W. (2015). Kinetic and thermodynamic studies on the phosphate adsorption removal by dolomite mineral. *Journal of Chemistry* 2015.
- Zhang, H., Zhao, H., Chen, J., Li, J., Yu, J., y Nie, J. (2013). Defect study of MgO-CaO material doped with CeO₂. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013.