

## **Cenizas Volantes de Termoeléctrica como Materia Prima para la Fabricación de Materiales Cerámicos de Construcción: Efecto de la Temperatura de Cocción sobre el Material**

Jorge Sánchez-Molina<sup>1</sup>, Francisco A. Corpas-Iglesias<sup>2</sup>, Jhan P. Rojas-Suárez<sup>3</sup>

(1) Departamento de Química, Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia (E-mail: jorgesm@ufps.edu.co)

(2) Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Linares. Linares, España (E-mail: facorpas@ujaen.es)

(3) Departamento de Construcciones Civiles, Vías, Transporte, Hidráulica y Fluidos. Grupo de Investigación en transportes y Obras Civiles GITOC (E-mail: jhanpiero Rojas@ufps.edu.co)

*Recibido May. 4, 2018; Aceptado Jul. 9, 2018; Versión final Oct. 8, 2018, Publicado Feb. 2019*

---

### **Resumen**

Se empleó ceniza volante de una central termoeléctrica, como sustituto parcial de material arcilloso, para la elaboración de cerámicos de construcción. Las probetas se realizaron con sustituciones del 5, 10, 15 y 20% (peso), mediante conformado por extrusión, se emplearon varias temperaturas de cocción (900 a 1200°C). Esto para establecer correlaciones entre la microestructura, la topografía y las propiedades tecnológicas del cerámico tales como la resistencia mecánica a la flexión, la resistencia a la abrasión profunda, el porcentaje de absorción de agua, la conductividad térmica y la contracción lineal de secado/cocción. El análisis microestructural y de topografía dejó en evidencia que la ceniza volante es rica en fase amorfa y con presencia de elementos de carácter fundente (K y Fe). Los fenómenos de recristalización de sílice presente y el aumento de porosidad parecen explicar el comportamiento obtenido. Sustituciones hasta del 10% de CV permite obtener cerámicos con aplicabilidad en el sector de la construcción.

*Palabras clave: ceniza volante; material sustituto; cerámico; conductividad térmica; caracterización*

## **Fly Ash from a Thermoelectrical Plant as Raw Material for the Manufacture of Ceramic Building Materials. Effect of Firing Temperature on the Material Properties**

### **Abstract**

Fly ash from thermoelectric power plant, was used as a partial substitute of clay material, for the production of building ceramics. The specimens with substitutions of 5, 10, 15 and 20% (weight), were elaborated by extrusion forming, various firing temperatures were used (900 to 1200 °C) to establish correlations between the microstructure, topography and technological properties of the ceramic, such as mechanical resistance to bending, resistance to deep abrasion, percentage of water absorption, thermal conductivity and drying / firing linear shrinkage. The microstructural and topographical analysis showed that the fly ash is rich in an amorphous phase and with the presence of elements of a flux character (K and Fe). Phenomena of recrystallization of silica present and increased porosity seem to explain the behavior obtained. Substitutions up to 10% CV allow obtaining ceramics with applicability in the building sector.

*Keywords: fly ash; substitute material; ceramic; thermal conductivity; characterization*

## INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos han desempeñado un papel importante para la humanidad especialmente en el campo de la construcción. Desde los primeros registros del ladrillo cocido (3500 a.C) a la actualidad esta clase de materiales han mantenido su aplicabilidad. La mampostería, las cubiertas, los recubrimientos y las tuberías hacen parte de las posibilidades de uso de los cerámicos dentro de la industria de la construcción (Shakir y Mohammed, 2013). Aunque tradicionalmente los materiales cerámicos de construcción se han elaborado a partir de arcilla, cuarzo, feldespatos y calcita, en las últimas dos décadas se han evidenciado nuevas tendencias en la fabricación: utilización de residuos orgánicos e inorgánicos como materiales sustitutos de las materias primas tradicionales en la industria de la construcción, debido a aspectos como el desarrollo sostenible, la economía circular y la huella de carbono (Elías, 2011; Andersen, 2007; Tukker, 2015). Por otra parte, los residuos de minería y metalúrgicos, el vidrio doméstico, los lodos, las cenizas y los residuos agroindustriales han mostrado tener aplicabilidad para la fabricación de cerámicos tradicionales (Zhang, 2013; Boltakova, 2016; Eliche, 2011).

Diversos estudios mencionan que se pueden obtener cerámicos con la adición de materiales sustitutos, con propiedades tecnológicas similares (porcentaje de absorción de agua, resistencia mecánica a la compresión o a la flexión, abrasión, entre otras) a las obtenidas con las materias primas tradicionales (Souza, 2011; García, 2016), se ha podido evidenciar en la literatura escasa información que permita explicar el porqué del comportamiento de las propiedades obtenidas en el cerámico en función de la temperatura de cocción, por ejemplo los cambios de fase arriba de los 1000°C o los aspectos morfológicos y topográficos. El empleo de cenizas volantes procedentes de centrales termoeléctricas supondría un gran avance en la innovación de los procesos tecnológicos, mediante el desarrollo de materiales de construcción (Aperador et al., 2013), el presente trabajo se ha desarrollado a fin de profundizar en estos aspectos anteriormente mencionados, y su relación con las propiedades tecnológicas del cerámico obtenido en temperaturas arriba de los 1000°C. En este caso en particular se ha utilizado como residuo cenizas volantes de termoeléctrica empleando la extrusión como técnica para el conformado de las piezas cerámicas. El uso de este residuo como material sustituto de arcilla se da por la gran cantidad de material que se estaría produciendo en la región (cerca de 220.000 toneladas), la poca utilidad que se le da actualmente (Sistema de Información Eléctrico Colombiano, 2015) y a su vez, se reduce el impacto generado de la combustión de carbón (Elías, 2015).

## MATERIALES

El material arcilloso del sector de la Alejandra, municipio de El Zulia, Norte de Santander (Colombia) fue usado como materia prima de referencia. Se trata de arcillas rojas de tipo sedimentario, que geológicamente hacen parte del "Grupo Guayabo" tal como se ha descrito en la literatura (Pedroza, 1996; Instituto Colombiano de Geología & Minería, 2004). Las cenizas volantes fueron obtenidas de la central térmica Termotasajero S.A E.S.P ubicada en el municipio de San Cayetano, Norte de Santander. Esta central utiliza carbón térmico (especialmente bituminoso) extraído de la zona de influencia (Peña; Ortega, 2014). Se prepararon 5 pastas cerámicas, con las condiciones presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Pastas cerámicas utilizadas

Código	Material arcillosos (MA, % peso)	Ceniza volante (CV, % peso)
MA100	100	0
MA95	95	5
MA90	90	10
MA85	85	15
MA80	80	20

## METODOLOGÍA

El material arcilloso (MA), la ceniza volante (CV) y los cerámicos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X (DRX), para ello se usó un difractómetro de polvos, marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci (Radiación CuK $\alpha$ 1) realizando barrido paso a paso en las condiciones de 40 kV y 40 mA, paso de 0,02035° (2 $\theta$ ) y tiempo de muestreo de 0,6 s. El análisis cualitativo se llevó a cabo al comparar los difractogramas obtenidos con los patrones de difracción PDF-2, del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los análisis cuantitativos de las fases encontradas se realizaron mediante el refinamiento por el método de Rietveld del perfil observado habiéndole agregado a los especímenes seleccionados de las muestras una cantidad conocida de un estándar interno (Corindón, fase  $\alpha$ ). El proceso de cuantificación se llevó a cabo usando el software X'pert HighScore Plus de PANanalytical teniendo en cuenta los respectivos parámetros establecidos para constituir la cantidad del refinamiento realizado.

Las materias primas fueron caracterizadas químicamente mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva de 4 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER (método QUANT-EXPRESS). El valor de las pérdidas por ignición (PPI) fue determinado mediante la calcinación de los especímenes seleccionados de las muestras con una velocidad de calentamiento de 3,08°C/minuto (velocidad lenta a fin de alcanzar la oxidación total o descomposición de posibles fases presentes, especialmente orgánicas) hasta una temperatura de 950°C, manteniendo dicha temperatura durante dos horas. El análisis térmico gravimétrico/calorimetría diferencial de barrido fue usado para caracterizar las materias primas y la pasta con el material sustituto que mostró las mejores propiedades tecnológicas respecto a la pasta de referencia. Se usó un equipo SDT-600 de TA Instruments, empleando una velocidad de calentamiento de 20°C/min y una atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/min. Aproximadamente 20 mg de muestra (pasante malla 80 Tyler) fueron usados para la prueba. Se emplearon crisoles de alúmina para cargar la muestra y como referencia. La microscopía electrónica de barrido fue usada para establecer aspectos morfológicos de la ceniza volante y de las probetas cocidas a diferentes temperaturas (usando la pasta de referencia y la pasta con material sustituto de mejor comportamiento). El equipo usado fue un microscopio EM30AX plus, de Coxem CO. LTD, funcionando en 20kV. Las muestras fueron recubiertas con oro para su análisis.

Las probetas fueron conformadas en una extrusora de laboratorio con vacío marca New Wave serie 101. Se empleó un molde rectangular de 39,6 mmx10 mm. El largo de la pieza fue ajustado en 120 mm. El agua de humectación fue del 20%. Las probetas conformadas, fueron sometidas a secado natural por un tiempo de 24 horas. Posteriormente se llevaron a una estufa de secado marca Franco Gabbrielli Technology y sometidas a una temperatura de 110°C, por un tiempo de 24 horas. El proceso de cocción de los materiales se llevó a cabo en un horno mufla (calentamiento con resistencia eléctrica) marca Gabbrielli Sesto Fiorentino, bajo atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento del horno fue de 5°C/min (similar a lo usado en las empresas de la zona). Las temperaturas de cocción fueron 900°C, 1000°C, 1100 °C, 1150°C y 1200°C para cada una de las pastas formuladas. La temperatura final de cocción fue mantenida por un tiempo de 120 minutos.

Las medidas de contracción en secado y cocción fueron hechas siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C326-03. La medida de longitud fue realizada con un calibrador digital. El establecimiento del porcentaje de absorción de agua fue determinado siguiendo el procedimiento de la Norma Técnica Colombiana NTC 4321-3 para baldosas cerámicas. La resistencia mecánica a la flexión (y el módulo de rotura) fue realizada siguiendo el procedimiento de la norma técnica colombiana NTC 4321-4, usando un equipo de laboratorio marca Gabbrielli. La resistencia a la abrasión profunda fue realizada siguiendo los lineamientos de la norma NTC 4321-6, empleando un equipo marca Gabbrielli CAP/3. Estas normas son equivalentes a las establecidas por la Organización Internacional para la Estandarización (ISO).

Las medidas de conductividad térmica se realizaron al material de referencia y al cerámico con material sustituto que mostró mejor comportamiento en sus propiedades tecnológicas. Se empleó la técnica experimental de flujo lineal transitorio de calor (alambre caliente), empleando el sistema KD2-Pro thermal properties analyzer de Decagon Devices Inc. Consiste en dos agujas de acero inoxidable de 3 mm de longitud y 1,4 mm de diámetro separadas 6 mm, una que funciona como fuente de calor y la otra como sensor de temperatura, dicho sensor cumple con las especificaciones de la norma IEEE 442- 1981 y ASTM D5334-00. A cada probeta (cilindros de 2 pulgadas de diámetro elaborados en la extrusora de laboratorio) se le toman 5 lecturas, con una diferencia de tiempo entre cada medición de 5 minutos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de las materias primas se realizó mediante Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Análisis Térmicos TG/DTG, en cuanto a los prototipos se les realizó ensayos fisicocerámicos para evaluar las propiedades tecnológicas del material cerámico, conductividad térmica, caracterización estructural y morfológica y análisis térmico/gravimétrico.

### *Caracterización de las materias primas*

Los resultados de caracterización microestructural (cuantitativo) de las materias primas mediante DRX se presentan en la Tabla 2, en donde se evidencia que el material arcilloso (MA) está compuesto predominantemente por cuarzo y mineral del grupo de los filosilicatos como la caolinita y la moscovita. Como aspecto importante a destacar del material arcilloso está la presencia de fase amorfa, la cual se encuentra en un valor representativo. En relación a la ceniza volante (CV), el análisis cuantitativo deja ver que esta fase amorfa corresponde al 62,8% del material, es bastante alta, pero aún se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para otros materiales de la misma clase (Moreno, 2002). Complementariamente se puede evidenciar que esta ceniza se caracteriza por la presencia de fases cristalinas como el cuarzo, la mullita y la hematita, esta última como fase minoritaria.

Tabla 2: Composición mineralógica de las materias primas (Rietveld)

Fase	% peso	
	Material arcilloso (MA)	Ceniza volante (CV)
Cuarzo	47,4	11,9
Caolinita	14,4	---
Moscovita	10,7	---
Hematita	1,1	1,9
Microclina	0,9	---
Anatasa	0,4	---
Mullita	---	23,4
Amorfos	25,1	62,8

La Fluorescencia de rayos X fue usada a fin de establecer la composición química de las materias primas. Los resultados son presentados en la Tabla 3, en donde se evidencia que la ceniza volante es rica en silicio y aluminio, siendo la concentración de este primer elemento, superior a las reportadas en la literatura (Santaella, 2001) posiblemente por la presencia de cuarzo y de silicio conformando la fase amorfa; resalta los bajos contenidos de calcio y azufre en la ceniza, permitiendo su clasificación dentro de la clase F según la norma ASTM C618 de 2012. En el material arcilloso predominan el silicio y el aluminio, lo cual se correlaciona con los resultados de Difracción de rayos X obtenidos.

Tabla 3: Composición química de las materias primas usadas (FRX)

Óxido	% peso	
	MA	CV
SiO <sub>2</sub>	65,66	52,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,71	26,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,74	7,77
K <sub>2</sub> O	1,60	1,31
TiO <sub>2</sub>	0,91	1,16
MgO	0,71	0,65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62	0,56
CaO	0,34	1,17
Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,26
SO <sub>3</sub>	0,00	0,21
PPC	6,28	7,36

El hierro se encuentra presente en ambas materias primas, en una cantidad que podría favorecer los tonos rojizos en el color final del cerámico (Fernández, 2000). El valor obtenido para el hierro en la composición química conlleva a sugerir que este elemento no solo está presente en las materias primas como hematita, si no que podría estar presente en otras fases como la moscovita del material arcilloso o en la fase amorfa de ambos materiales (Fernández, 2000). Dentro del grupo de elementos alcalinos fundentes resalta la escasa presencia de sodio en los materiales. La presencia de potasio en el material arcilloso puede estar asociado a la presencia de moscovita y feldespato microclina mientras que en la ceniza volante probablemente se encuentre conformando la fase amorfa acorde con los datos de la Tabla 2 (Lecomte-Nana, 2011). La presencia de azufre en CV no es muy alta pero podría llegar a tener alguna influencia sobre las propiedades estéticas del cerámico (formación de eflorescencias por sulfatos) cuando este sea usado como material sustituto en la pasta cerámica (Guzulla et al, 2010).

Las pérdidas de calcinación (PPC) presentadas en la Tabla 3 muestran valores similares entre ambos materiales, sin embargo se evidenció que las causas responsables de este comportamiento no son las mismas acorde con los resultados de TG/DSC presentados en las Figuras 1 y 2. Los perfiles TG/DTG de la Figura 1 muestran eventos diferentes de pérdida de masa para MA y CV. En el caso del material arcilloso (MA) se evidencian 4 eventos de pérdida de masa; el primero de ellos, con un punto máximo a 77°C, posiblemente este asociado a la salida de agua físicamente adsorbida en el material; el segundo evento (158°C) posiblemente esté asociado a agua presente en trazas de montmorillonita en el material, tal como ha sido reportado con anterioridad en otros trabajos (Wuddivira et al, 2012; Macías, 2006).

De igual manera el evento en 303°C podría estar asociado a la descomposición de hidróxidos de hierro presentes en el material arcilloso, los cuales al igual que la montmorillonita no fueron identificables mediante DRX debido a su baja concentración (Viczia, 2013). Finalmente el evento 4 (510°C) está asociado a la deshidroxilación de la fase caolinita presente en el material arcilloso (Smykatz-Kloss, 1974). Todos los eventos de pérdida de masa en MA hasta 900°C son de carácter endotérmico acorde con el perfil de segunda derivada de flujo de calor presentado en la Figura 2, incluido el evento cercano a 580°C no mencionado hasta ahora, el cual probablemente este asociado a cambio de fase del cuarzo (ya identificado por DRX) de su forma alfa a la forma beta (Smykatz-Kloss, 1974). Eventos exotérmicos en MA arriba de 900°C están asociados en la literatura a cristalizaciones, el más significativo en la Figura 2, es el que se da cerca de 1000°C y correspondería a la formación de mullita primaria (Okada et al., 1986).

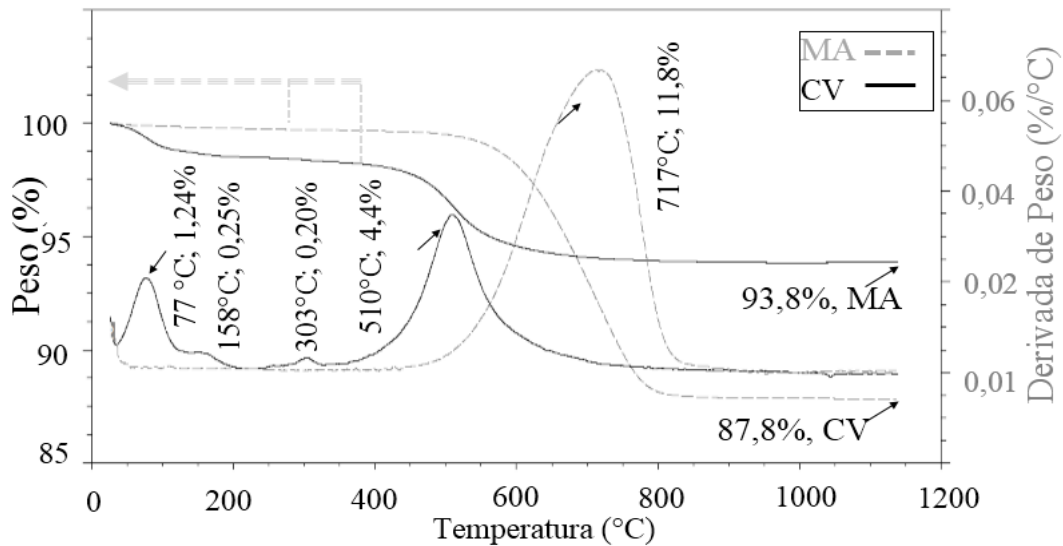


Fig. 1: Perfil TG/DTG de materias primas

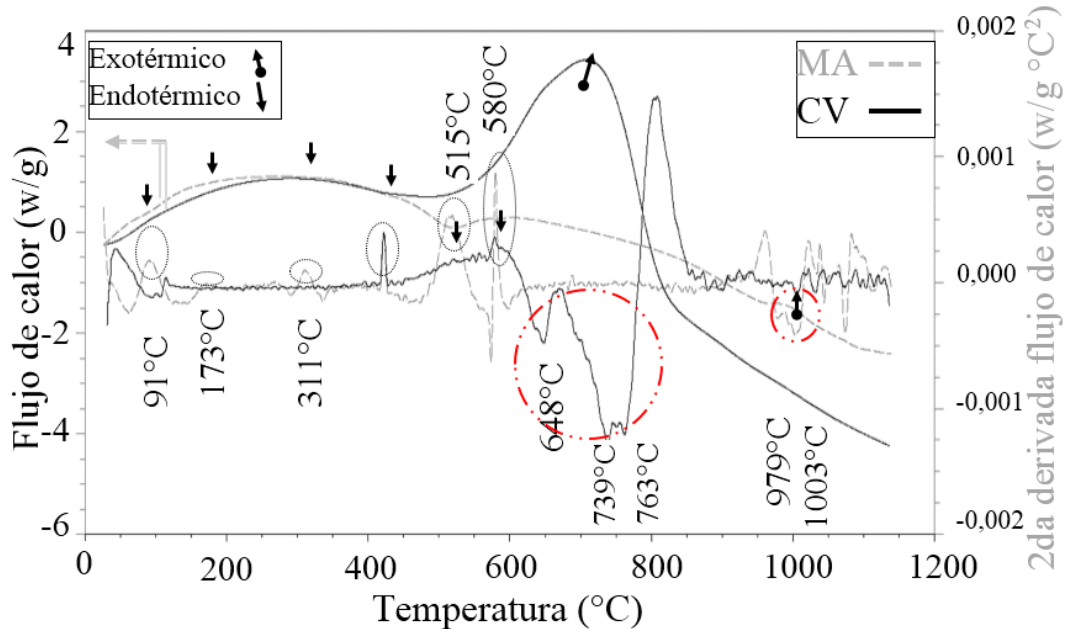


Fig. 2: Perfil de flujo de calor/segunda derivada de flujo de calor de las materias primas

En relación al perfil de pérdida de masa del material CV presentado en la Figura 1, se evidencia solo un evento de pérdida de masa el cual tiene un máximo a 717°C. Este evento resulta ser de tipo exotérmico acorde con el perfil de segunda derivada de la Figura 2. Por tanto se podría pensar que esta pérdida de masa este asociada a la oxidación de carbono residual (del carbón mineral) aun presente en la ceniza volante. Esta característica (aporte calórico) podría llegar a tener algún efecto en el proceso de cocción en los cerámicos elaborados a partir de CV como material sustituto.

*Propiedades tecnológicas de los cerámicos obtenidos*

Los resultados del seguimiento de la contracción de secado (CLS), la contracción de cocción (CLC), el porcentaje de absorción de agua (AA), la resistencia mecánica a la flexión (RF) y la resistencia a la abrasión profunda (AP) para el material de referencia (MA) y las diferentes modificaciones con ceniza volante son presentados en las Figuras 3 a 6.

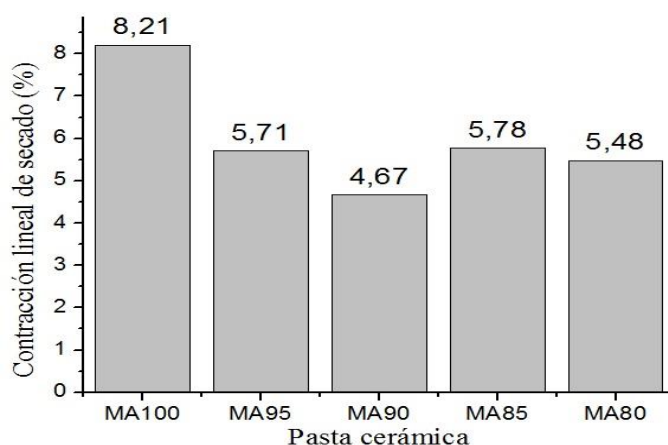


Fig. 3: Contracción lineal de secado (CLS) de las probetas conformadas por extrusión

De los resultados presentados en la Figura 3 se puede evidenciar que el uso de CV como material sustituto permite reducir significativamente la contracción durante el proceso de secado, siendo favorable para lograr un mayor control dimensional del cerámico obtenido. La presencia de cuarzo y de la misma fase amorfa identificada en la Tabla 2 podría favorecer el proceso al actuar como desgrasantes. Se aprecia que con una adición del 10% se logra alcanzar la menor variación posible del valor de CLS. En la Figura 4 se ha presentado en una sola grafica los resultados de contracción lineal de cocción y el porcentaje de absorción de agua. La correlación de estas dos variables permite identificar el punto de gresificación de pastas cerámicas (Ríos, 2009).

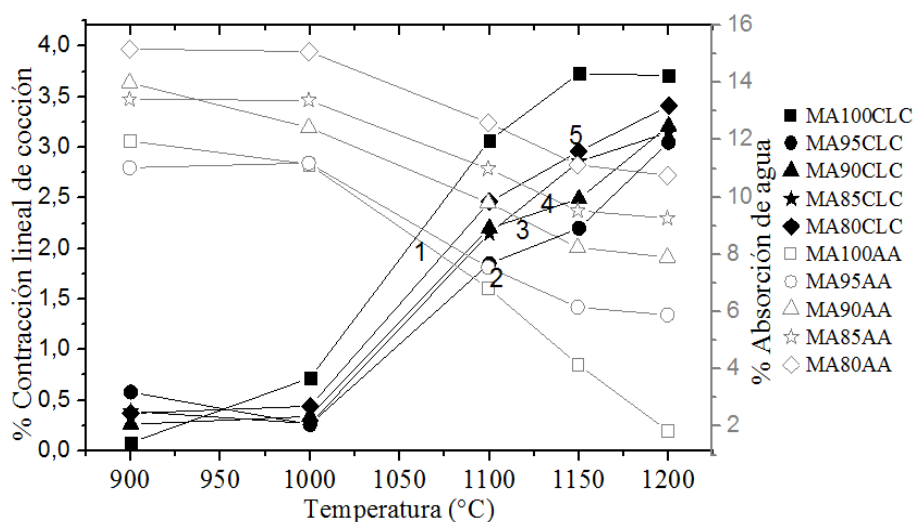


Fig. 4: Porcentaje de contracción (%CLC) y de absorción de agua (%AA) de las probetas cocidas

En la figura 4 se ha marcado con números de 1 a 5 los puntos de gresificación (cruce de la línea de absorción con la línea de contracción de secado) para los cerámicos obtenidos usando CV en los diferentes grados de sustitución propuestos. Se evidencia que hay un incremento en la temperatura a medida que se usa más CV en reemplazo del material arcilloso. El orden de la temperatura de gresificación es la siguiente: MA(1060°C)<MA95(1100°C)<MA90(1120°C)<MA85(1130°C) <MA80(1145°C). Como aspecto a favor del uso de CV como material sustituto, está el hecho de que su presencia contribuye a reducir el valor de la contracción lineal de cocción cuando se trabaja en temperaturas superiores a los 1000°C. Este comportamiento podría estar asociado a la formación de cuarzo y cristobalita en altas temperaturas acorde con los resultados que se evidenciarán más adelante en el apartado de caracterización estructural y morfológica. Estas fases no son muy reactivas en el rango de temperaturas estudiado, evitando así cambios

importantes en las dimensiones de la probeta. De la Figura 5 se puede observar como es la tendencia en la resistencia mecánica a la flexión (RF) de los cerámicos analizados a medida que incrementa la temperatura de cocción y el contenido de ceniza volante en la pasta.

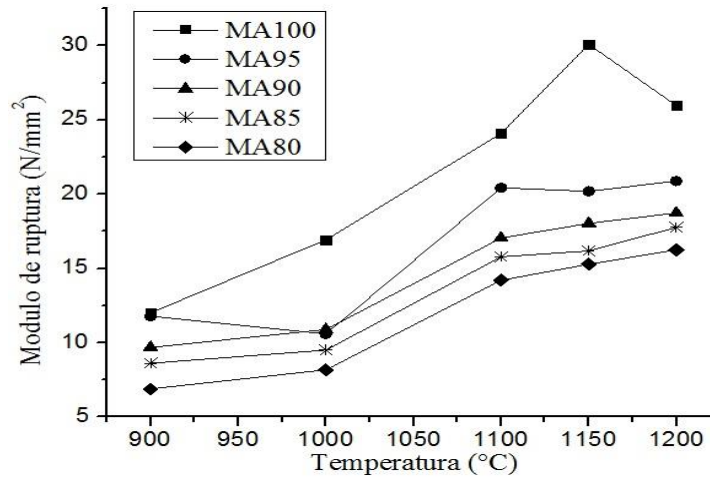


Fig. 5: Cambios en la resistencia mecánica a la flexión (RF) de las probetas con el incremento de la temperatura.

Se evidencia en la Figura 5 que hay una relación inversamente proporcional entre la cantidad de CV adicionado y el valor de RF obtenido. La variación de la resistencia mecánica entre MA 100 y los materiales con sustitución, no es tan marcada a temperatura inferiores a los 1000°C, se podría llegar a pensar que sustituciones de hasta el 10% podrían ser aceptables para productos cerámicos de baja temperatura de cocción como en el caso de algunos productos de mampostería. Por otro lado a excepción de MA-100 todos los demás cerámicos presentan un aumento de RF a medida que se incrementa la temperatura de cocción.

Los cambios en MA100 evidenciados en 1150°C podrían estar asociados a recristalizaciones del cerámico, la evidencia de esta afirmación es discutida en el apartado de caracterización estructural y morfológica. El efecto de corazón negro también fue identificado en las probetas cocidas, este hecho también podría haber afectado la resistencia mecánica del cerámico con presencia de ceniza volante (Fernández, 2000). La presencia de residuos del carbón mineral tal como se explicó en el apartado de caracterización de las materias primas, la velocidad de calentamiento y la dificultad para la difusión de las moléculas de oxígeno de la atmosfera del horno al interior de las probetas, podrían haber contribuido a darse este comportamiento de reducción que afecta la resistencia mecánica. Los resultados de resistencia mecánica a la abrasión profunda se presentan en la Figura 6.

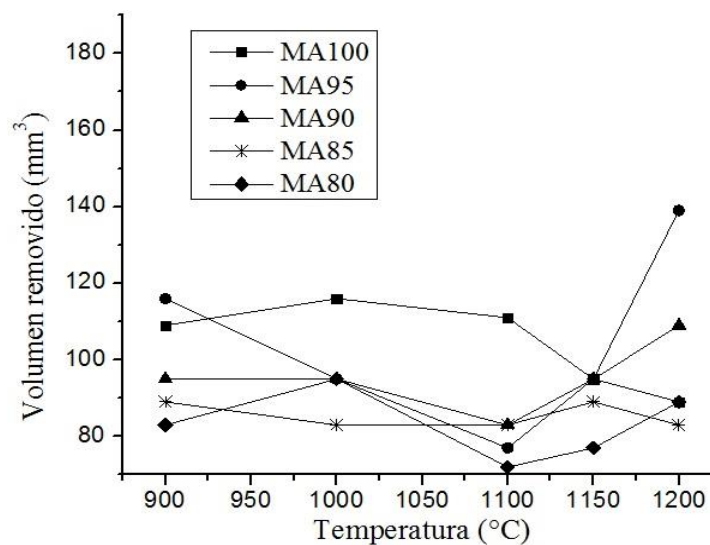


Fig. 6: Cambios en la resistencia a la abrasión profunda (AP) de las probetas con el incremento de la temperatura

Se evidencia en la Figura 6 que el uso de CV como material sustituto contribuye a incrementar la tenacidad de los cerámicos obtenidos y pueden mejorar las propiedades mecánicas de varios productos (De Souza et al., 2014), puesto que se logra un menor volumen de remoción respecto a MA100 hasta los 1100°C. Sin embargo, una vez se supera este valor de temperatura, se presenta un aumento del volumen removido en los cerámicos con presencia de CV, este comportamiento podría estar asociado a la formación de nuevas reacciones en altas temperatura, que cambian la microestructura del material, y que afectarían la cohesión entre las fases cristalinas y la fase vítrea. Estos aspectos serán discutidos en el apartado de caracterización estructural y morfológica.

Al realizar una revisión en la literatura en la búsqueda de trabajos que presenten las mismas características experimentales que permitan hacer un análisis comparativo, no fue posible encontrar un patrón común de análisis, excepto para el porcentaje de absorción de agua. Se observó que en los trabajos consultados (Queralt et al., 1997; Erol et al., 2008; Zimmer y Bergmann, 2007) es posible obtener valores de absorción de agua por debajo de los obtenidos en esta investigación, incluso con concentraciones mayores de ceniza volante. Esta apreciación conlleva a sugerir, que el efecto de otras variables diferentes a la cantidad de ceniza, como la descomposición microestructural de las fases o la granulometría podrían tener un efecto significativo en las propiedades tecnológicas de los cerámicos que se elaboran con ceniza volante como materia prima. Por lo tanto, deberían realizarse estudios más detallados para tener mejor comprensión del fenómeno en temperaturas elevadas (>1000°C).

De acuerdo a los resultados de las propiedades tecnológicas obtenidas se puede inferir que los cerámicos con 5% (MA95) y 10% (MA90) de sustitución, son los que presentan las mejores características para poder llegar a una aplicación real, la ceniza en gran cantidad propicia el apareamiento de regiones porosas (De Souza et al., 2014). Se seleccionó la pasta MA90 para los análisis posteriores, teniendo como criterios que se puede emplear una mayor cantidad de residuo (CV), hay un mayor aporte energético durante la cocción debido a la presencia de fase orgánica en la ceniza (Ver figura 2) y a que los valores de AA, RF no están tan alejados respecto a los obtenidos con MA95.

#### *Conductividad térmica del cerámico con presencia de CV (10%)*

A partir de la selección de la pasta MA90 como la más adecuada para la elaboración de materiales cerámicos de construcción (en este trabajo) se procedió a comparar los valores de conductividad térmica (CT) de cerámicos de la pasta con respecto al material de referencia (MA100) en función de la temperatura de cocción. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Variación de la conductividad térmica (CT) de MA100 y MA90 con el incremento de la temperatura

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Conductividad Térmica (W/m.K)</i>	
	<i>MA100</i>	<i>MA90</i>
900	0,336	0,376
1000	0,407	0,488
1100	0,691	0,548
1150	0,777	0,594

De la Tabla 4 es posible observar como la conductividad térmica del cerámico varía en función de la temperatura de cocción. Se evidencia que a pesar de que el valor de esta variable se incrementa en los dos materiales, la velocidad de cambio es más marcada para el material MA100 después de sobrepasar los 1000°C. Por debajo de este valor de temperatura, se evidencia que la conductividad térmica es más baja para el material elaborado con solo material arcilloso (MA100), es decir que el uso del 10% de ceniza volante como material sustituto no trae ningún beneficio si lo que se busca es obtener un cerámico de construcción para cerramiento que reduzca el flujo de calor. Ahora, en temperaturas de cocción arriba de 1100°C el panorama es distinto logrando una reducción de hasta el 23,5% en 1150°C (con MA90) con respecto al material de referencia (MA100), sin embargo es importante recordar que los valores de las demás propiedades tecnológicas de MA90 se ven seriamente afectadas, por tanto se debería evaluar hasta donde es viable el uso de este material, especialmente en términos de la resistencia mecánica.

Estos cambios evidenciados sobre la conductividad térmica podrían estar asociados a muchos aspectos. A bajas temperaturas, este hecho podría estar asociado al grado de compactación del material y a la microestructura presente en el cerámico (ver tabla 5 del apartado de caracterización estructural y morfológica). Sobre el efecto de la compactación esta proposición se plantea debido al menor tamaño de grano de la ceniza volante, lo cual podría favorecer el proceso, acorde con los modelos propuestos en la literatura (empaquetamiento de granos, deformación plástica/elástica, entre otros) (Cooper y Eaton, 1962); en relación



a la microestructura en la literatura (García et al, 2010., García et al, 2010., Lassinantti et al, 2010., Michot et al, 2008 ) se ha evidenciado que algunas fases tanto cristalinas como amorfas pueden aumentar o reducir la conductividad térmica del material, este caso resalta la presencia de mullita, cuarzo, fase amorfa de la ceniza y la misma materia orgánica residual. Arriba de los 1100°C este cambio posiblemente esté muy asociado a las diferencias en la porosidad, producto de la desaparición de la fase amorfa y del proceso de recristalización de la fase amorfa, tal como se evidencia en los resultados de absorción de agua presentados en la Figura 4. *Caracterización estructural y morfológica del cerámico con presencia de CV (10%)*

El análisis de difracción de rayos X (DRX) con fines cuantitativos (refinamiento Rietveld) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizados a fin de explicar las variaciones presentadas en las propiedades tecnológicas del material de referencia (MA100) y el material con presencia de ceniza volante al 10% en peso (MA90). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5 y Figura 7.

Tabla 5: Composición microestructural de los cerámicos MA100 y MA90 a diferentes temperaturas de cocción (%peso)

Fase	MA100			MA90		
	1000°C	1100°C	1200°C	1000°C	1100°C	1200°C
cuarzo	60,2	42,3	34,6	50,1	57,7	42,9
hematita	3,4	2,7	2,9	2,4	3,4	1,7
rutilo	1,0	0,8	0,8	0,6	0,5	0,5
microclina	1,0	0,0	0,0	1,5	0,4	
mullita	2,5	22,6	25,4	3,2	22,9	24,8
crystalita baja (760938)	0,5	7,1	4,5	0,0	8,5	4,5
Cristobalita baja (760941)	0,0	0,7	18,4	0,0	0,0	22,8
moscovita	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0
cristalinos	68,6	76,2	86,6	59,6	93,4	97,2
amorfos	31,4	23,8	13,4	40,4	6,6	2,8

De la información presentada en la Tabla 5 se puede observar que existen algunos aspectos que conllevan a sugerir que hay diferencias en el mecanismo de reacción a altas temperaturas entre ambos tipos de pastas cerámicas (MA100 y MA90). El aspecto más diferenciador entre ambos cerámicos obtenidos se da por la velocidad de transformación de la fase amorfa, acorde con las tres temperaturas de evaluación. Se evidencia en la tabla 5 como para el cerámico elaborado con solo material arcilloso (MA100) existe una velocidad más lenta de transformación de la fase amorfa en comparación con el material con presencia de ceniza volante. A los 1000°C es evidente una mayor concentración de fase amorfa en el material MA90 respecto a MA100, lo cual resulta lógico debido a que la ceniza volante contiene un alto contenido de fase sólida no cristalina (rica en silicio acorde con la información de la tabla 3). A temperaturas superiores, es donde se dan los cambios, al respecto se podría pensar que la formación de fase vítrea parece tener alguna influencia en la velocidad de transformación del componente amorfo hacia fases cristalinas.

En la Tabla 5 se aprecia un incremento en el contenido de cuarzo en el cerámico a los 1100°C así como la aparición de cristobalita de baja temperatura en reemplazo de la fase amorfa de la ceniza rica en silicio, de igual manera a los 1200°C se observa cómo se incrementa la cantidad de cristobalita en el material, en este último caso su formación podría provenir de la fase amorfa residual identificada en 1100°C o de la transformación del cuarzo que paso de 57,7% a 42,9%, incluso podría provenir del proceso de recristalización de la fase vítrea originada a partir de los minerales arcillosos identificados (caolinita y moscovita especialmente). Este último evento de recristalización también se ve reflejado en el aumento del contenido de mullita en el cerámico elaborado con la pasta MA90.

A partir del análisis realizado se puede llegar a realizar algunas correlaciones entre la microestructura del cerámico y las propiedades tecnológicas del material. El principal aspecto está asociado a una temperatura límite donde el proceso de recristalización es tan alto que afecta las propiedades del cerámico. Acorde con los resultados obtenidos en el apartado de propiedades tecnológicas, las temperaturas de cocción superiores a los 1150°C afectan seriamente la resistencia mecánica a la flexión y la abrasión profunda de los cerámicos (Figuras 5 y 6). Estudios posteriores deberían desarrollarse a fin de encontrar el punto óptimo donde la cantidad de fase amorfa (vítrea en este caso) y cristalina, especialmente de mullita (Aksel, 2013) actúan de forma sinérgica para mejorar las propiedades tecnológicas del cerámico. Al aumentar la temperatura de sinterización, las muestras pueden ejercer excelentes actuaciones en cuanto a estas propiedades tecnológicas (Ji, 2017).

En cuanto a los resultados de microscopía electrónica de barrido, en la figura 7 se puede apreciar como la topografía del cerámico se ve afectada por la temperatura de cocción. Un efecto similar se da para los aspectos morfológicos, especialmente en la modificación de las partículas esféricas características de la ceniza volante. En concordancia con los resultados de DRX se evidencia que en 1000°C aún persiste esta morfología esférica que suele ser de carácter amorfo para el cerámico con inclusión de ceniza volante (Ver esferas en la Figura 7b), pero arriba de 1100°C parecen no ser evidentes. Este material presenta similitudes de tipo topográfico al ser comparado con el cerámico elaborado con solo material arcilloso MA (ver MA100-1000°C, figura 7a).

A 1100°C se evidencia como el cerámico elaborado con solo material arcilloso adquiere un mayor grado de compactación producto de la formación de fase vítrea, aun así se llega a observar que aún hay porosidad a nivel de superficie, con poros con tamaños de hasta 5 µm acorde con la escala utilizada en la imagen (Figura 7c). En relación al material MA90 (MA90-1100°C, Figura 7 d), aunque se evidencia que el material ha incrementado la sinterización de los granos y que hay mayor grado de vitrificación, también se logró evidenciar la presencia de una gran cantidad de poros de tamaño inferior a 1 µm en el material (no presente en MA90). La presencia de este tipo de poros, posiblemente esté correlacionado a la recrystalización de la fase amorfa, conforme al análisis de DRX realizado (Tabla 5). Este hecho también permite explicar los mayores valores de absorción de agua y la pérdida de resistencia mecánica arriba de los 1150°C descritos en el apartado de las propiedades tecnológicas de los cerámicos obtenidos para MA100 MA90.

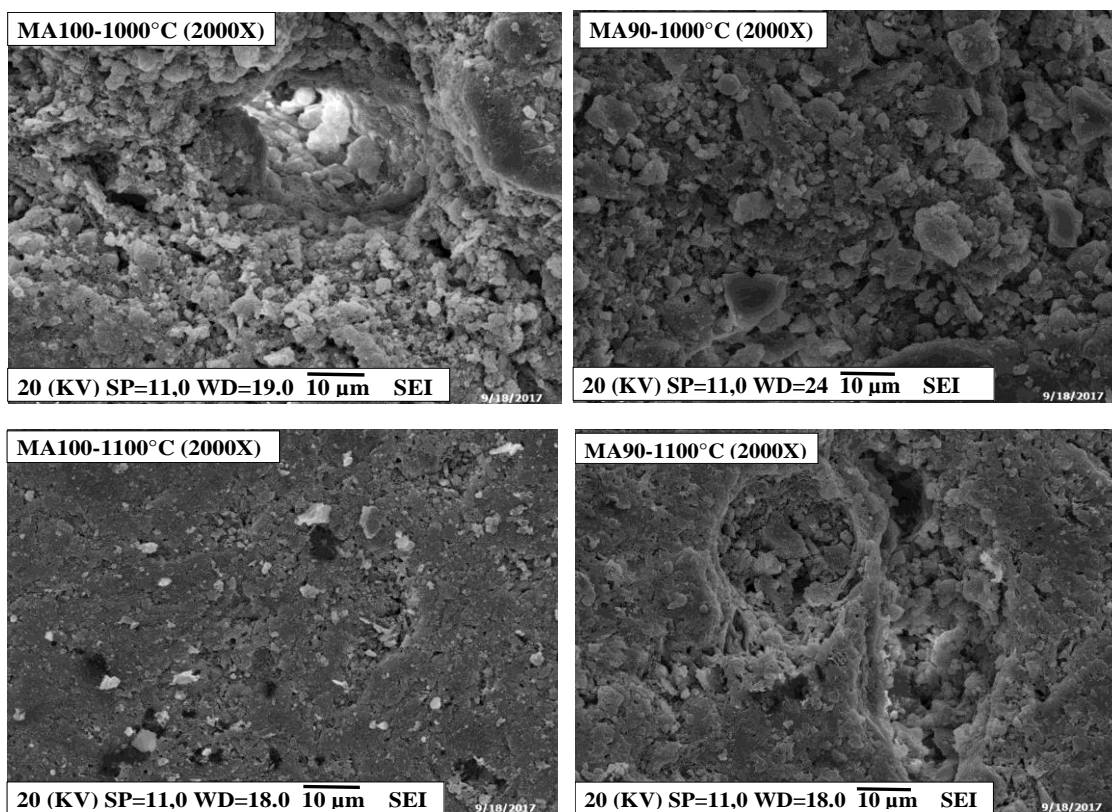


Fig. 7: Microfotografías (MEB) de los cerámicos MA100 y MA90 cocidas a diferentes temperaturas (2000X).

#### *Análisis térmico/gravimétrico de la pasta cerámica con presencia de CV (10%)*

A fin tener un mayor conocimiento de los cambios de masa y flujo de calor en el material cerámico elaborado con la pasta cerámica MA90, se procedió a realizar análisis TG/DSC de esta pasta y se comparó con los perfiles obtenidos para MA100, garantizando las mismas condiciones para el ensayo. El resultado obtenido se presenta en las Figuras 8 y 9.

Del perfil de pérdida de masa presentado en la Figura 8 se puede evidenciar cambios importantes para los dos materiales. El primer aspecto está asociado a la salida de agua higroscópica en 77°C, se evidencia en la Figura 8 como hay una reducción en la cantidad de agua retenida (43%) por la introducción del 10% de ceniza volante. Este hecho se ve reflejado en un menor consumo energético para la evaporación de dicha agua tal como se puede evidenciar en el perfil de segunda derivada de flujo de calor presentado en la Figura 9. Un caso similar se da para el evento en 510°C asociado a la deshidroxilación de la caolinita, la disminución en la pérdida de masa de MA90 está directamente asociada al proceso de sustitución. Al igual que con el agua

higroscópica la disminución de la cantidad de caolinita en MA90 conlleva a que se requiera menos calor para realizar este evento, tal como se aprecia en el perfil de segunda derivada de la Figura 9, es decir se da un ahorro energético al emplear CV como material sustituto.

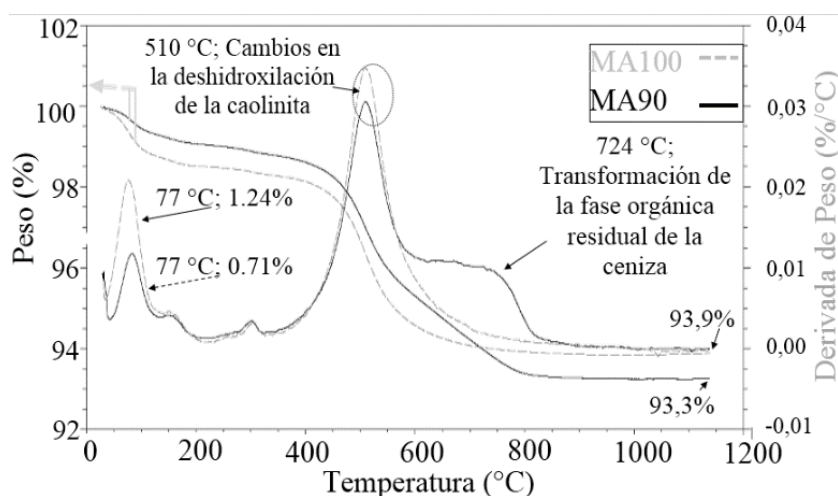


Fig. 8: Perfiles TG/DTG de las pastas MA100 y MA90.

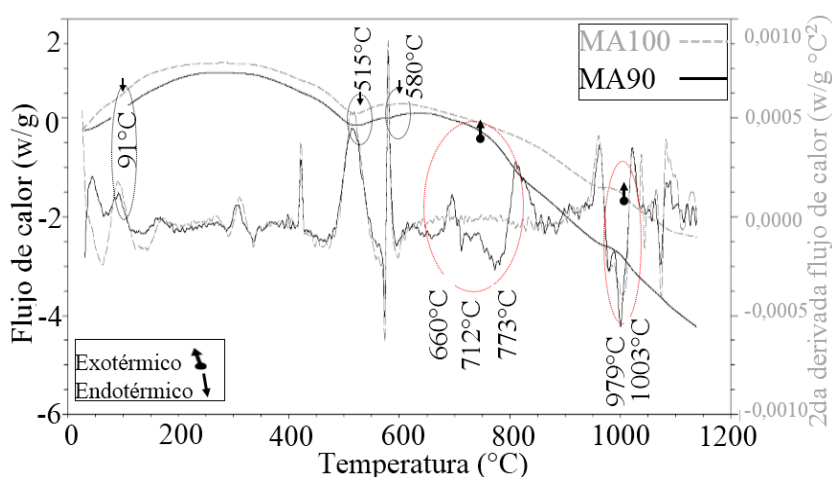


Fig. 9: Perfil de flujo de calor/segunda derivada de flujo de calor de MA100 y MA90

Un evento de pérdida de masa en 724°C fue evidenciado en el perfil TG/DTG de la pasta MA90. Este evento presenta características similares al obtenido para el perfil de CV mostrado en las Figuras 2 y 3. Es decir que a pesar de que la ceniza se ha mezclado con material arcilloso para formar la pasta MA90, la forma en que se da la oxidación del carbono no se ve afectada puesto que el flujo de calor exotérmico (ver figura 9) y la pérdida de masa se da a temperaturas muy similares. Aun así es importante recordar que en las probetas cocidas en horno eléctrico, se evidenció la presencia de corazón negro, dicho comportamiento conllevaría a sugerir posibles modificaciones en el proceso de oxidación de este carbono residual producto de la dificultad de difusión de las moléculas de oxígeno al interior de la probeta cerámica, efecto asociado al espesor de la misma (10 mm) y que de alguna manera podría modificar la temperatura y la cantidad de calor exotérmico establecido mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (el espesor de la muestra no supera los 3 mm)

Asumiendo que aún bajo las limitaciones difusionales, se genera un evento exotérmico en la pasta MA90 cerca a los 700°C, se podría considerar de interés los resultados obtenidos para el proceso cerámico, ya que se podría llegar a reducir la cantidad de combustible requerido para la cocción de materiales cerámicos. En el caso del presente trabajo la afirmación anteriormente expuesta tendría aplicabilidad para productos fabricados con la pasta MA90 a temperaturas debajo de 1000°C donde las propiedades tecnológicas no varían significativamente comparadas con las obtenidas para MA100 tal como se evidenció en el apartado de propiedades tecnológicas. Finalmente la comparación de los perfiles de segunda derivada de flujo de calor (Figura 9) a altas temperaturas deja ver la presencia de algunos eventos exotérmicos posiblemente asociados a la recristalización de la fase amorfa y por qué no a la oxidación de materia orgánica residual. Los eventos exotérmicos asociados a la cristalización (Figura 9) podrían estar relacionados a la formación de mullita, cuarzo y cristobalita tal como se identificó mediante el análisis de DRX mostrado en la Tabla 5.

## CONCLUSIONES

Mediante el proceso de caracterización realizado se evidenció que la ceniza volante de carbón mineral empleada como material sustituto (CV), es rica en fase amorfa con presencia de algunas fases cristalinas como la mullita y el cuarzo. Acorde a su composición química pueden catalogarse como ceniza tipo F acorde con la norma ASTM C618. Su presencia como material sustituto de material arcilloso (MA) no contribuye significativamente a mejorar las propiedades tecnológicas de materiales cerámicos a base de arcilla roja de la región.

La alta concentración de fase amorfa (rica en silicio) de la ceniza y su interacción con MA bajo las condiciones experimentales usadas, conllevan a que el mecanismo de formación de fases a altas temperaturas, no favorezca el crecimiento de fase vítrea, la cual es responsable en cierta medida de mejorar las propiedades tecnológicas de un cerámico (RF, %AA, AP). Se evidenció mediante DRX que en comparación con el material de referencia (MA100), la adición de ceniza volante a la pasta acelera el proceso de recristalización de fases arriba de los 1100°C, favoreciendo la formación de cuarzo y cristobalita en vez de fase vítrea.

Bajo las condiciones experimentales realizadas en este trabajo, el uso de ceniza volante para la fabricación de materiales cerámicos de construcción, se ve limitada a temperaturas de cocción por debajo de los 1000°C y preferiblemente en concentraciones máxicas por debajo del 10%. En estas condiciones es posible obtener cerámicos con características similares a las presentadas por el cerámico de referencia (MA100), pero con la ventaja de que es posible reducir la contracción de secado/cocción y que se podría alcanzar algún ahorro energético debido a la disminución del calor endotérmico requerido para la evaporación del agua y la deshidroxilación de la caolinita a causa de la sustitución. De igual manera se podría pensar que la presencia del carbono orgánico residual presente en CV (7,4% de PPC) puede aportar algo de calor al sistema.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al equipo técnico del Centro de Investigación de Materiales Cerámicos (CIMAC) de la Universidad Francisco de Paula Santander por el apoyo brindado.

## REFERENCIAS

- Aksel, C., The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials, *Ceramics International*, 29(2), 183-188 (2003)
- American Society for Testing and Materials. ASTM C618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete (2012)
- Andersen, M., An introductory note on the environmental economics of the circular economy, *Sustainability Science*, 2(1), 133-140 (2007)
- Aperador, W., J. Bautista-Ruiz y A. Delgado, Monitoreo de la corrosión de aceros embebidos en concretos obtenidos a partir de subproductos industriales, *Información Tecnológica*, 24 (4), 55-66 (2013)
- ASTM C326-03. Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays (2003)
- Boltakova, N., G. Faseeva y otros tres autores, Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics, Review of Russian experience for the years 2000-2015, *Waste Management* (2016)
- Cooper, A. y L. Eaton, Compaction behavior of several ceramic powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 45(3), 97-101 (1962)
- De Souza, J., C. Motta y L. Schaeffer, Utilización de ceniza volante aleada al material compuesto hierro-cobre-grafito mediante un proceso de pulvimetalurgia, *Información Tecnológica*, 25 (5), 1-7 (2014)
- Elías, X. y C. Cadavid Restrepo, El análisis del ciclo de vida: una herramienta para medir la eficiencia en el sector cerámico, *Residuos, Revista Técnica*, 122, 36-45 (2011)
- Elías, X., Nutrientes tecnológicos para la industria cerámica estructural, Tesis Doctoral, Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Linares, Departamento de Ingeniería química, ambiental y de los materiales (2015)
- Eliche, D., C. Martínez, M. Martínez, M. Cotes y otros tres autores, The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks, *Applied Clay Science*, 52, 270–276 (2011)
- Erol, M., S. Küçükbayrak y A. Ersoy-Mericboyu, Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 418-425 (2008)
- Fernández, M., Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos [Disco Magnético], Laboratorio Técnico Cerámico, Igualada, España (2000)
- García, E. y L. Mendiola, Evaluación de las propiedades físico mecánicas de ladrillos de arcilla recocida, elaborados con incorporación de residuos agrícolas, caso Chiapas, México, *Ingeniería Revista Académica de la Facultad de Ingeniería Universidad Autónoma de Yucatán*, 19(2), 91-101 (2016)

- García, J., M. Orts, A. Saburit y G. Silva, Thermal conductivity de traditional ceramics, part I, Influence of bulk density and firing temperature, *Ceramics International*, 36, 1951-1959 (2010)
- García, J., M. Orts, A. Saburit y G. Silva, Thermal conductivity de traditional ceramics, part II, influence de mineralogical composition, *Ceramics International*, 36, 2017-2024 (2010)
- Guzulla, M., F. Gomez-Tena y otros tres autores, Determination of soluble salts and efflorescence in ceramic roofing tiles, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49(3), 189-196 (2010)
- Instituto Colombiano de Geología y Minería, El carbón colombiano: recursos, reservas y calidad, Ministerio de Minas y Energía, Instituto Colombiano de Geología y Minería (2004)
- Ji, R., S. Wu, C. Yan, H. Wang y otros tres autores, Preparation and characterization of the one-piece all ceramic board by using solid wastes, *Ceramics International*, 43, 8564-8571 (2017)
- Lassinantti, M., A. Gualtieri y otros cuatro autores, Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials, *Applied Clay Science*, 49, 269-275 (2010)
- Lecomte-Nana, G. L., J. P. Bonnet y P. Blanchart, Investigation of the sintering mechanisms of kaolin-muscovite, *Applied Clay Science*, 51(4), 445-451 (2011)
- Macías, M., Estudio de las transformaciones en estado sólido de las arcillas de San José de Cúcuta, utilizadas en la fabricación de baldosas, mediante caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X, Trabajo de Grado, Químico, Universidad Industrial de Santander (2006)
- Michot, A., D. Smith y S. Degot, Thermal conductivity and specific heat of kaolinite, evolution with thermal treatment, *Journal of european ceramic society*, 28, 2639-2644 (2008)
- Moreno, N., Valoración de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante la extracción de sílice y síntesis directa, Aplicaciones ambientales, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, España (2002)
- NTC 4321-3. Ingeniería civil y arquitectura. Baldosas cerámicas. Parte 3: Método de ensayo para determinar la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente (1998)
- NTC 4321-4. Ingeniería civil y arquitectura. Baldosas cerámicas. Parte 4: Método de ensayo para determinar el módulo de rotura y la resistencia a la flexión (2015)
- NTC 4321-6. Ingeniería civil y arquitectura. Baldosas cerámicas. Parte 6: Método de ensayo para determinar la resistencia a la abrasión profunda en baldosas no esmaltadas (2015)
- Okada, K., N. Ôtsuka y J. Ossaka, Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence, *Journal of the American Ceramic Society*, 69(10) (1986)
- Pedroza, A., Formación León y Grupo Guayabo: Fuentes de provisionadoras de arcillas en el área de Cúcuta, Norte de Santander, Texto conferencia, Cúcuta, 4-8 (1996)
- Peña G. y L. Ortega, Caracterización morfológica y estructural de polvos de cenizas volantes, *Revista I + D*, 14(2), 14 – 19 (2014)
- Queralt, I., X. Querol, A. López-Soler y F. Plana, Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station, *Fuel*, 76(8), 787-791 (1997)
- Ríos, C. M., Uso de materias primas colombianas para el desarrollo de baldosas cerámicas con alto grado de gresificación, Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín (2009)
- Santaella, L. E., Caracterización física química y mineralógica de las cenizas volantes, *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, (10) (2001)
- Shakir, A.A. y A. A Mohammed, Manufacturing of Bricks in the Past, in the Present and in the Future: A state of the Art Review, *International Journal of Advances in Applied Sciences*, 2(3), 145-156 (2013)
- Sistema de Información eléctrico Colombiano, Evolución de variables de generación: Informe mensual de variables de generación y del mercado eléctrico colombiano (2015)
- Smykatz-Kloss, W., Differential thermal analysis, application and results in mineralogy, Berlin, Springer-Verlag (1974)
- Souza, A. E., S. R. Teixeira y otros tres autores, Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials, *Journal of Environmental Management*, 2774-2780 (2011)
- Tukker, A., Product services for a resource-efficient and circular economy-a review, *J. of cleaner production*, 97, 76-91 (2015)
- Viczian, I., M. Földvári, Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Vol. 213, Budapest, 2011, 180 p. (2013)
- Wuddivira, M.N., D. A Robinson, I. Lebron, L. Bréchet y otros tres autores, Estimation of soil clay content from hygroscopic water content measurements, *Soil Science Society of America Journal*, 76(5), 1529-1535 (2012)
- Zhang, L., Production of bricks from waste materials-A review, *Construction and building materials*, 47, 643-655 (2013)
- Zimmer, A. y C.P., Bergmann, Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material, *Waste Management*, 27(1), 59-68 (2007)

