



APORTES A LA INVESTIGACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA DEL ÁREA METROPOLITANA DE CÚCUTA



Universidad Francisco
de Paula Santander
Vigilada Mineducación

**John Freddy Gelves Díaz
Jorge Sánchez Molina
Jorge Hernando Bautista Ruiz**



Jorge Sánchez Molina

Doctor en Avances en Ingeniería de los Materiales y Energías de la Universidad de Jaén-España. Magíster en Gerencia de Empresas de la Universidad Nacional Experimental del Táchira. Especialista en Gerencia de Empresas de la Corporación Universitaria de Santander. Especialista en Aseguramiento de la Calidad de la Universidad Francisco de Paula Santander. Ingeniero Químico de la Universidad Industrial de Santander y Tecnólogo en Laboratorio de Ingeniería de la Universidad Francisco de Paula Santander.

Como miembro de la Universidad Francisco de Paula Santander se ha desempeñado en los cargos de rector, vicerrector administrativo, vicerrector asistente de investigación y extensión, decano (E) de la Facultad de Ciencias Básicas, director de Ingeniería de Producción Industrial, director de Departamento (E) de Procesos Industriales, director (E) del Plan de estudios Especialización en Aseguramiento de Calidad y jefe (E) de Biblioteca. Director General del Centro de Investigación en Materiales Cerámicos – CIMAC, director del Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica – GITEC, y docente titular.

Se destaca su trayectoria en el campo de la investigación científica como investigador principal de proyectos de cofinanciación por Colciencias. Autor y coautor de más de 80 artículos científicos publicados en revistas indexadas y más de 15 libros resultado de investigación. Ha presentado más de 65 ponencias en eventos científicos nacionales e internacionales. Tutor de jóvenes investigadores e innovadores, director de más de 60 proyectos de grado en los que se incluyen trabajos de investigación a nivel de doctorado, maestría y pregrado e inventor de 8 productos tecnológicos con patentes de innovación y 4 productos radicados ante la Superintendencia de Industria y Comercio para solicitud de patente de invención. Su trayectoria le ha permitido obtener la categoría de Investigador Senior por MinCiencias, en la convocatoria 894 de 2021.

**APORTES A LA
INVESTIGACIÓN DE
MATERIALES REFRACTARIOS
PARA LA INDUSTRIA
CERÁMICA DEL ÁREA
METROPOLITANA DE
CÚCUTA**

JOHN FREDDY GELVES DÍAZ
JORGE SÁNCHEZ MOLINA
JORGE HERNANDO BAUTISTA RUIZ

Gelves Díaz, John Freddy, autor

Aportes a la investigación de materiales refractarios para la industria cerámica del área metropolitana de Cúcuta / John Freddy Gelves Díaz, Jorge Sánchez Molina, Jorge Hernando Bautista Ruiz -- Primera edición -- San José de Cúcuta : Universidad Francisco de Paula Santander; Bogotá : Ecoe Ediciones, 2023.

124 páginas. -- (Ingeniería y afines. Ingeniería de los materiales y construcción)

Incluye datos curriculares de los autores -- Incluye referencias bibliográficas.

ISBN 978-958-503-577-5 -- 978-958-503-578-2 (e-book)

1. Materiales refractarios - Pruebas - Cúcuta 2. Industria cerámica - Investigaciones - Cúcuta I. Sánchez Molina, Jorge, autor II. Bautista Ruiz, Jorge Hernando, autor

CDD: 666.7202870986124 ed. 23

CO-BoBN- a1105808



Área: Ingeniería y afines

Subárea: Ingeniería de los materiales y construcción



**Universidad Francisco
de Paula Santander**

Vigilada Mineducación

© John Freddy Gelves Díaz
© Jorge Sánchez Molina
© Jorge Hernando Bautista Ruiz

© Universidad Francisco
de Paula Santander
Avenida Gran Colombia
No. 12E-96, Barrio Colsag
San José de Cúcuta - Colombia
Teléfono: 607 577 6655

► Ecoe Ediciones S.A.S.
info@ecoeediciones.com
www.ecoeediciones.com
Carrera 19 # 63 C 32 - Tel.: 919 80 02
Bogotá, Colombia

Primera edición: Bogotá, enero del 2023

ISBN: 978-958-503-577-5
e-ISBN: 978-958-503-578-2

Directora editorial: Claudia Garay Castro
Coordinadora editorial: Paula Bermúdez B.
Corrección de estilo: Tomás Collazos
Diagramación: Denise Rodríguez Ríos
Carátula: Wilson Marulanda Muñoz
Impresión: Xpress Estudio Gráfico y digital
Carrera 69 H # 77 - 40

*Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio
sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales.*

Impreso y hecho en Colombia - Todos los derechos reservados



DEDICATORIA

A mi madre Hortensia, a mi esposa Marilyn y a mis hijos John Jairo y Emanuel, quienes son mi motor y mi inspiración para alcanzar nuevas metas.

John Freddy Gelves Díaz

A mi hija Jessica Viviana Sánchez Zúñiga, quien es el motor de mi vida, por permitirme todavía seguir soñando y dejar para las futuras generaciones conocimiento y desarrollo de investigaciones.

Jorge Sánchez Molina



AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia a través del Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación “Francisco José de Caldas”, por los recursos monetarios para el desarrollo del proyecto (convocatoria 848 de 2019).

CONTENIDO

RESUMEN	XIX
INTRODUCCIÓN.....	XXI
CAPÍTULO 1. RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos	5
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DE MATERIALES REFRACTARIOS	7
2.1 Definición de materiales refractarios	7
2.2 Sectores de aplicación de los ladrillos refractarios	8
2.3 Clasificación de refractarios	8
2.4 Propiedades de los materiales refractarios.....	10
2.5 Técnicas de conformado de ladrillos refractarios.....	14
2.6 Características de la mullita	15
2.7 Rutas de obtención de mullita	20
2.8 Normas técnicas de caracterización de refractarios silicoaluminosos	20
2.9 Técnicas de caracterización de materiales refractarios	21

CAPÍTULO 3. ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS	25
3.1 La investigación a nivel internacional	25
3.2 La investigación a nivel nacional.....	35
3.3 La investigación a nivel regional	38
CAPÍTULO 4. ASPECTOS METODOLÓGICOS DE LA INVESTIGACIÓN	41
4.1 Difracción de rayos x	41
4.2 Espectrometría de infrarrojos	42
4.3 Composición química	42
4.4 Análisis térmico gravimétrico y calorimetría.....	42
4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).....	43
4.6 Dilatometría.....	43
4.7 Conductividad térmica	43
4.8 Resistencia pirosópica	43
4.9 Resistencia a la compresión	43
4.10 Absorción de agua.....	44
4.11 Contracción de secado/cocción	44
4.12 Análisis cualitativo/cuantitativo de la mullita.....	44
4.13 Materias primas empleadas	44
4.14 Concentración de fases arcillosas	46
4.15 Molienda de las mezclas establecidas	46
4.16 Técnicas de conformado utilizadas.....	46
4.17 Proceso de secado de muestras conformadas	46
4.18 Proceso de cocción de las muestras.....	47
CAPÍTULO 5. DIAGNÓSTICO DE LOS REFRACTARIOS	
USADOS ACTUALMENTE	49
5.1 Características generales de los hornos colmena	49
5.2 Resultados de la caracterización realizada.....	55
CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS PARA MULLITIZACIÓN	75
6.1 Materiales arcillosos.....	75
6.2 Ceniza de termoeléctrica	77
CAPÍTULO 7. TRATAMIENTOS A LOS MATERIALES SELECCIONADOS	83
7.1 Tratamiento de concentración de material arcilloso	83
7.2 Tratamiento realizado a la ceniza de termoeléctrica	89
7.3 Formulaciones de pastas y condiciones de conformado	90
7.4 Tratamientos asociados a las condiciones de cocción.....	91

CAPÍTULO 8. ANÁLISIS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE MULLITA	93
8.1 Análisis mediante difracción de rayos X.....	93
CAPÍTULO 9. TRATAMIENTOS Y ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	101
9.1 Descripción de materiales usados y tratamientos previos	101
9.2 Características de la técnica de medición	102
9.3 Análisis de los tratamientos empleados	102
CAPÍTULO 10. ANÁLISIS TÉCNICO/ECONÓMICO EN EL HORNO COLMENA	105
CONCLUSIONES	109
RECOMENDACIONES	111
REFERENCIAS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Prensa de laboratorio del CIMAC	15
Figura 2. Descripción de la celda unitaria de la sillimanita (tetraedros y octaedros).....	17
Figura 3. Descripción de la celda unitaria de la mullita (con defectos en la estructura)	17
Figura 4. Morfologías típicas de cristales de mullita.....	18
Figura 5. Tendencia de la investigación de alto nivel asociada a la mullita.....	26
Figura 6. Principales países donde se hace investigación sobre la mullita	26
Figura 7. Principales instituciones donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita	27
Figura 8. Principales autores que hacen investigación de alto nivel sobre la mullita.....	28
Figura 9. La investigación sobre la mullita en los países d e Latinoamérica y el caribe	28
Figura 10. Principales instituciones de Latinoamérica y el caribe donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita en los países.....	29

Figura 11. Principales autores de Latinoamérica y el caribe donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita en los países.....	30
Figura 12. Principales instituciones donde se hace investigación de alto nivel sobre ladrillos refractarios	30
Figura 13. Principales autores que hacen investigación de alto nivel sobre ladrillos refractarios	31
Figura 14. Instituciones colombianas con publicaciones de alto nivel relacionadas con la mullita	35
Figura 15. Autores colombianos con publicaciones de alto nivel relacionadas con la mullita	36
Figura 16. Panorama completo de la investigación sobre materiales refractarios en Colombia.....	37
Figura 17. Registro fotográfico de la extracción de material arcilloso grupo Guayabo	45
Figura 18. Registro fotográfico de la extracción de material arcilloso formación carbonera	45
Figura 19. Esquema del horno colmena de la industria cerámica regional	51
Figura 20. Alfalcas usadas al interior del horno colmena de la industria cerámica.....	52
Figura 21. Características de hornos colmena para coquización de carbón.....	53
Figura 22. Características de hornos colmena para coquización de carbón (continuación).....	54
Figura 23. Registro fotográfico de los ladrillos usados actualmente en los hornos colmena.....	55
Figura 24. Defectos evidenciados en las hornillas del horno colmena.....	62
Figura 25. Defectos evidenciados en las puertas del horno colmena	63
Figura 26. Defectos evidenciados en la cúpula del horno colmena	64
Figura 27. Defectos evidenciados en los sacos de fuego del horno colmena	65
Figura 28. Defectos evidenciados en los ductos de la batería de coquización	66
Figura 29. Defectos evidenciados en horno colmena de coquización.....	67
Figura 30. Apagado del horno colmena al finalizar el proceso de coquización	68
Figura 31. Micrografía SEM de la muestra CUC-1	70

Figura 32. Micrografía SEM de la muestra CUC-2	71
Figura 33. Micrografía SEM de la muestra CUC-2	71
Figura 34. Micrografía SEM de la muestra CUN-1	72
Figura 35. Perfiles TG y DTG de la ceniza de termoeléctrica (atmósfera de aire)	79
Figura 36. Perfil DSC de la ceniza de termoeléctrica (atmósfera de aire)	80
Figura 37. Micrografías SEM de la ceniza de termoeléctrica.....	81
Figura 38. Muestra un registro fotográfico del proceso realizado.....	84
Figura 39. Micrografías SEM de los cristales asociados a la fase caolinita y moscovita	86
Figura 40. Microfotografía de cristales del material FC luego de lavado usando malla 230 tyler	87
Figura 41. Microfotografía de cristales del material GG luego de lavado usando malla 230 tyler	87
Figura 42. Espectros FTIR de los cristales negro (FC y amarillo en GG).....	88
Figura 43. Ceniza de termoeléctrica durante el tratamiento con ácido fosfórico.....	90
Figura 44. Registro fotográfico del horno utilizado en este trabajo.....	92
Figura 45. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta A	94
Figura 46. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta B.....	94
Figura 47. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta C.....	95
Figura 48. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta D	95
Figura 49. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta E.....	96
Figura 50. Comparativo del plano (110) de la mullita de todas las formulaciones calcinadas a 1200 °C.....	96
Figura 51. Difractogramas de todas las pastas calcinadas a 1200 °C.....	97
Figura 52. Montaje usado para medición de conductividad térmica	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de algunos refractarios.....	9
Tabla 2.	Coeficientes de dilatación lineal de algunos refractarios.....	11
Tabla 3.	Conductividad térmica de algunos materiales (cal/seg-cm- °C)	12
Tabla 4.	Calores específicos de algunos materiales (kcal/ kg . °C)	13
Tabla 5.	Características de la mullita 3:2.....	19
Tabla 6.	Características de diferentes materiales refractarios	19
Tabla 7.	Normatividad para caracterización tecnológica de ladrillos refractarios.....	20
Tabla 8.	Codificación de las muestras recolectadas.....	55
Tabla 9.	Datos de referencia de un proveedor de ladrillos refractarios y aislantes	56
Tabla 10.	Dimensiones y masa de las muestras analizadas.....	56
Tabla 11.	Resultados de composición química mediante FRX (% peso).....	57
Tabla 12.	Análisis cuantitativo de fases mediante DRX y refinamiento Rietveld (% peso).....	58
Tabla 13.	Análisis dilatométrico de las muestras	60

Tabla 14.	Temperatura de ablandamiento basado en el cono pirométrico equivalente	61
Tabla 15.	Algunas propiedades tecnológicas de los ladrillos analizados ...	68
Tabla 16.	Análisis microquímico de la matriz cerámica de cada muestra (% atómico, EDX)	72
Tabla 17.	Composición mineralógica de las arcillas de la zona usadas en este trabajo	76
Tabla 18.	Composición química de las arcillas de la zona usadas en este trabajo	76
Tabla 19.	Composición mineralógica de la ceniza de termoeléctrica (% peso, Rietveld).....	78
Tabla 20.	Composición química de la ceniza de termoeléctrica (FRX).....	78
Tabla 21.	Composición química de los materiales GG concentrados.....	85
Tabla 22.	Información microquímica de las morfologías identificadas en los cristales de las arcillas GG-1 y FC-3	86
Tabla 23.	Formulaciones realizadas.....	91
Tabla 24.	Análisis cuantitativo de fases en los cerámicos A1200 y B1200 (% peso)	98
Tabla 25.	Masa y porcentaje de absorción de agua de los cerámicos A1200 y B1200	98
Tabla 26.	Conductividad térmica para los diferentes tratamientos realizados.....	103
Tabla 27.	Estimación de la modificación de las pérdidas de calor al medio producto de la conductividad térmica del ladrillo	106



RESUMEN

La presente investigación estuvo encaminada a evidenciar las características de los materiales refractarios que actualmente usan los hornos industriales de la industria cerámica y de coquización del área metropolitana de Cúcuta, así como de alternativas de mejora basados en la formación de mullita como fase beneficiosa en la matriz del ladrillo refractario a partir de materias primas propias de la zona y en la exploración de mejoras a partir de la reducción de la conductividad térmica. En la etapa de diagnóstico se identificó que los materiales que se usan actualmente son fabricados en la zona y/o provienen de la zona de Cundinamarca. A partir del proceso de caracterización se logró establecer que ninguno de los materiales analizados puede ser clasificado como refractario acorde con la norma NTC-773. La baja refractariedad de estos materiales se explica por su limitada cantidad de aluminio (entre 16,5% y 23,7%) y la escasa presencia de fases de carácter refractario como la alumina y la mullita. La correlación de los datos de difracción de rayos X, dilatometría y porcentaje de absorción de agua dejan ver que estos materiales, especialmente los provenientes de la zona de Cundinamarca, han tenido temperaturas de cocción en fábrica muy bajas, incluso inferiores a los 1000 °C. Este hecho y el efecto de la mineralogía conllevan a la obtención de altas contracciones en los ladrillos, lo cual puede generar problemas en el horno una vez este entre en funcionamiento. Los datos de conductividad térmica también permiten concluir que ninguno de los materiales puede ser considerado como refractario aislante.

En relación con el análisis de alternativas de mejora, se caracterizaron cinco materiales arcillosos y una ceniza proveniente del proceso de combustión de carbón en termoeléctrica mediante difracción y fluorescencia de rayos X, a fin de evidenciar los contenidos de caolinita y contenido de aluminio. Los resultados obtenidos dejaron ver bajos contenidos de aluminio en las fracciones arcillosas (no mayores al 21 %), hecho que dificulta su uso en el proceso de mullitización a fin de obtener un refractario más adecuado para la región. Se realizó un proceso de concentración de los dos materiales más promisorios; sin embargo, aun con el tratamiento solo se alcanzó concentraciones de aluminio de cerca del 23 %, lo que hace inviable el proceso de concentración. La explicación a este resultado fue asociada al tamaño de grano muy fino de los minerales presentes, densidades similares y sobre todo a que los cristales lamelares asociados a caolinita y moscovita tienen una relación Si/Al más alta que las reportadas en la literatura, explicada por la presencia de otras fases acompañantes como el cuarzo, solo evidenciadas mediante espectroscopia infrarroja. La ceniza volante, por el contrario, fue la que mostró los más altos contenidos de aluminio con un valor cercano al 27 %, esto permitió establecer a este material como materia prima principal en el diseño experimental junto con la arcilla con mayor contenido de caolinita a fin de favorecer el proceso de mullitización y la formación de porosidad (a partir de combustión de la materia orgánica residual) en aras de reducir la conductividad térmica del cerámico. El diseño experimental consistió en evaluar el efecto de solo el material arcilloso para generar mullita, la mezcla de ceniza-arcilla (en dos niveles de sustitución de ceniza, 15 % y 30 %) y una mezcla de arcilla-ceniza en los mismos niveles de sustitución, pero con modificación previa de la ceniza bajo un tratamiento con ácido fosfórico a fin de promover la remoción del aluminio presente en la fracción amorfa de las cenosferas de este residuo. Las pastas formuladas se moldearon por la técnica de prensado y se calcinaron en horno eléctrico a temperaturas de 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C. Los resultados obtenidos dejan ver que las mezclas con solo arcilla y la mezcla 85/15 sin modificación de ceniza y temperatura de cocción de 1200 °C son las que permiten obtener los más altos contenido de mullita (aproximadamente 27 %), valores que son muy superiores al evidenciado en los ladrillos que se usan actualmente, con lo cual se lograron mejoras en la calidad del material refractario. Con relación a los tratamientos de adición de materia orgánica en la pasta cerámica, se demostró que con ellos es posible aumentar de forma significativa la porosidad logrando reducir la conductividad térmica hasta en un 58 % (con adición de 15 % de cisco de café) respecto al cerámico elaborado con solo arcilla. Esta reducción podría llegar a ser muy valiosa si se llegase a implementar en los hornos colmena que suelen realizar su proceso de cocción por más de 48 horas debido a su naturaleza de producción por lotes.

INTRODUCCIÓN

El departamento de Norte de Santander, Colombia, se caracteriza por ser de tradición minera gracias a la presencia de recursos naturales como el carbón, arcillas, calizas, fosfatos y barita (Castro, 2000). Debido a la presencia de estos minerales, se han consolidado diferentes empresas, destacando aquellas que se encargan de fabricar materiales cerámicos de construcción y las dedicadas a la transformación del carbón metalúrgico en coque, las cuales mueven una parte significativa de la economía regional (Sánchez *et al.*, 2012; Flórez *et al.*, 2018).

Este grupo de empresas tienen la particularidad de realizar operaciones a muy altas temperaturas, utilizando para ello hornos de llama invertida, mejor conocidos como hornos colmena (UPME, 2012; Díaz y Sánchez, 2011). En el caso de la industria ladrillera, las temperaturas de operación de los hornos se encuentran entre los 950 °C y 1050° C, sin embargo, es posible que la zona superior del horno alcance temperaturas de más 1150 °C. Debido al carácter intermitente de esta tecnología, los ciclos de cocción (calentamiento-enfriamiento) son largos, con periodos que pueden durar 96 horas o más (Díaz y Sánchez, 2011; Díaz *et al.*, 2016; Bustos y Guevara, 2007). En el caso del sector de coquización, las baterías de hornos colmena son cargadas con carbón metalúrgico y sometidos a temperaturas de trabajo cercanas a los 1000 °C. Sin embargo, en las regiones de los túneles y especialmente en la zona de combustión de la fracción gaseosa proveniente de los hornos, las temperaturas podrían superar los 1300 °C debido a la gran representatividad de la fracción volátil de los carbones de la zona (Sanguino y Fuentes, 2009).

Además de soportar el trabajo en alta temperatura, estos hornos (colmena) se ven expuestos a otros requerimientos técnicos. En el caso de la industria cerámica, el horno se ve afectado por presiones producto de la evaporación del agua residual utilizada en el conformado del cerámico (ladrillos, baldosas, tejas, etc.) y por el desarrollo de cocción en atmósferas reductoras, que ralentizan la salida de gases de combustión del horno. De igual manera, los tratamientos de vidriado (solución salina) y los procesos acelerados para enfriar el horno afectan la durabilidad de los materiales con que son construidos. Finalmente, debido a los largos tiempos de operación en esta clase de horno, es importante prevenir las pérdidas de calor a través de las paredes. Estudios previos realizados han demostrado que este tipo de tecnología de cocción existente en la región es muy deficiente energéticamente, donde menos del 20 % de la energía aportada por el combustible es aprovechada para la cocción de los cerámicos elaborados (Bustos y Guevara, 2007; Vera, 2005). En relación al proceso de coquización, los hornos se pueden ver afectados debido al choque térmico, debido a la hidratación del coque al final del proceso (apagado). De igual manera, el trabajo en atmósfera con déficit de oxígeno y en presencia de fases de carbono podría generar efectos de reducción en la cara expuesta del horno (especialmente cuando hay hierro en la composición del ladrillo), hecho que podría desmejorar la resistencia mecánica del material y conllevar a reparaciones o reconstrucción del horno (Medall, 1989; Brosnan, 2004).

Aunque muchos de los empresarios de este gremio son conscientes de estos requerimientos técnicos, se ha evidenciado que no hay información relevante sobre las características fisicoquímicas de los materiales (ladrillos) que se usan actualmente en la construcción de los hornos colmena de la región, lo cual conlleva a que exista dificultades a la hora de escoger cuál proveedor es el más conveniente para cada aplicación; hecho que no solo se da en el Norte de Santander, sino que también es relevante en departamentos como Boyacá y Cundinamarca, donde hay una gran cantidad de esta clase de empresas que utilizan los mismos materiales analizados en este trabajo.

A partir de lo anteriormente expuesto, el presente trabajo tuvo como finalidad dar respuesta a este vacío en el conocimiento. Para ello, se abordó el problema en dos etapas, la primera asociada a la caracterización de los materiales usados actualmente con el fin de evidenciar sus bondades y debilidades. La segunda etapa consistió en realizar un trabajo a nivel de laboratorio de tipo experimental a fin de encontrar materias primas y condiciones de fabricación adecuadas que contribuyan a mejorar los resultados de las propiedades tecnológicas evidenciadas en los materiales usados actualmente.

CAPÍTULO 1

RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

Antes de entrar en materia en el tema de los ladrillos refractarios, es importante dar a conocer los motivos que llevaron a realizar esta investigación.

1.1 Planteamiento del problema

Cúcuta y su área metropolitana se caracterizan por ser un territorio rico en materiales arcillosos. La abundancia de esta clase de minerales ha permitido en la región el establecimiento de una gran cantidad de empresas (más de 50 legalmente constituidas) dedicadas a la fabricación de materiales cerámicos de construcción (Sánchez *et al.*, 2012; Castro, 2000).

Por tradición, las empresas se han enfocado en la elaboración de productos de mampostería (bloques y ladrillos) y a la producción de productos para pisos y recubrimientos de tipo rústico (balosas, tablonos, fachaletas, rompe olas, entre otros) a partir del proceso de producción por lotes; en esta se destaca el uso de la técnica de conformado por extrusión para la elaboración de las piezas, así como la utilización de hornos de llama invertida (mejor conocidos en la región como colmena) para realizar el proceso de cocción o quema (Sánchez *et al.*, 2012; Díaz y Sánchez, 2011; Díaz *et al.*, 2016).

Diferentes trabajos realizados en la región han puesto en evidencia la baja eficiencia que trae el uso de este tipo hornos para la fabricación de materiales cerámicos de construcción, industria que requiere de altas cantidades de energía para lograr la

densificación de los materiales cerámicos que se ofrecen en el mercado (Díaz *et al.*, 2016; Bustos y Guevara, 2007; Vera, 2005).

Por ejemplo, datos reportados por Sánchez y Díaz (2011) muestran que, mientras un horno colmena de la región requiere 1600 kcal/kg de arcilla, un horno túnel que utiliza el mismo combustible requiere solo de 360 kcal/kg. Aunque esta diferencia puede ser asociada al tipo de diseño, trabajos como los realizado por Vera (2005) han evidenciado que esta baja eficiencia en los hornos colmena se ve fuertemente influenciada por la mala calidad de los ladrillos que son usados como refractarios, especialmente los ubicados en la zona superior del horno (cúpula), los cuales pueden conllevar a pérdidas cercanas al 7 % solo en esta parte del horno. Acorde con el mismo autor (2005), solo el 12,4 % del calor generado en el sistema de combustión es utilizado para la producción de los materiales cerámicos de construcción.

La importancia de la investigación radica en la gran cantidad de hornos colmena que hay en la región. Para el caso de la industria cerámica, Sánchez y Díaz (2011) establecen un valor de 220 hornos de esta clase, pero la cantidad puede ser mucho mayor si se tiene en cuenta los hornos que son usados por empresas que se dedican a el proceso de coquización del carbón metalúrgico, los cuales pueden ser más de 2000 unidades, acorde con consultas previas hechas a este gremio, el cual también se vería beneficiado por el proyecto (UPME, 2012).

Aunque en algunos trabajos realizados (Sánchez y Díaz, 2011; Sánchez, 2010; Ramírez, 2010) se ha podido identificar que los empresarios del sector cerámico son conscientes de esta realidad, es poca la gestión que han realizado para cambiarla. Entre las causas que han sido resaltadas, está el desconocimiento de los beneficios económicos reales que traería el reemplazo de los ladrillos comunes usados en los hornos por otros materiales de mayor carácter refractario. De igual forma, algunos manifiestan que, aunque conocen las ventajas que podría realizar el cambio, los costos de adquirir refractarios en otras regiones del país es muy elevado, y que a su vez el continuo mantenimiento del horno podría llegar a hacer inviable el proceso (aunque ninguno muestra cifras que permitan corroborar este hecho).

Una alternativa que los empresarios siempre han destacado como aceptable es el hecho de poder elaborar ellos mismos sus ladrillos de carácter refractario. Sin embargo, en la región no hay materias primas tradicionales de alta pureza (óxidos de aluminio, óxidos de calcio, óxidos de magnesio) que permitan su elaboración de forma sencilla. La producción actual (acorde con la experiencia del autor de esta propuesta sobre el sector) proviene de personas que aseguran elaborar materiales refractarios, sin embargo, ninguno ofrece fichas técnicas ni estudios que así lo demuestren. Además de ellos, la gran mayoría de ellos carecen de formación profesional especializada en el tema y no cuentan con negocios legalmente constituidos.

Producto de esta dinámica, al sector cerámico regional le cuesta alcanzar un buen nivel competitivo tanto en el mercado nacional como en el internacional, tal como lo ha descrito Ramírez (2010) en su trabajo de maestría. Los costos asociados a la operación de cocción pueden llegar a ser hasta del 50 % del total, lo cual se traduce en sobrecostos por mayor uso de combustible y baja productividad por tiempos más largos de fabricación. Esto debido a la dificultad de alcanzar las temperaturas de cocción, por las pérdidas de calor a través de las paredes del horno y por la heterogeneidad en las propiedades tecnológicas del cerámico producido (calidad), debido a los gradientes de temperatura entre diferentes zonas del horno. De igual manera, la mala calidad de estos materiales usados en la actualidad (posiblemente poco aislantes, altos coeficientes de dilatación térmica, baja resistencia a las condiciones ácidas del horno) conllevan a sobrecostos por tener que hacer mantenimiento con mayor frecuencia, sin dejar a un lado el costo de oportunidad por no estar en funcionamiento en su totalidad el sistema de producción. Un aspecto que es importante resaltar sobre este último tema es la existencia de mayores riesgos de generación de accidentes laborales por posible derrumbe de hornos debido a la alta dilatación de los ladrillos usados en la actualidad.

Finalmente y no menos importante, está el hecho de que esta baja eficiencia de los hornos, asociado a la baja calidad de los refractarios usados, conduce a que se deba consumir más combustible para alcanzar los resultados deseados. Este último hecho se ve traducido en una mayor generación de gases de combustión a la atmósfera, el cual por el tipo de combustible usado en la región y a las altas temperaturas de trabajo permite liberar altas cantidades de dióxido de carbono (responsable en gran forma del calentamiento global), óxidos de azufre y nitrógeno (responsable de la lluvia ácida) y material particulado (problemas de salud). Acorde con Sánchez (2018) en su tesis doctoral, el sector consume mensualmente cerca de 17.600 toneladas de carbón mineral, con una generación cercana a las 423.000 toneladas por año de dióxido de carbono. Con relación a los cálculos del azufre liberado a la atmósfera, estos pueden estar en torno a las 1.860 toneladas por año, lo cual bajo una transformación completa en la atmósfera representarían unas 5.700 toneladas de ácido sulfúrico liberado al medio ambiente.

Bajo este panorama, resulta de gran interés encontrar alternativas que permitan reducir los impactos anteriormente mencionados. De aquí surge la necesidad de desarrollar esta propuesta de investigación, la cual es justificada en el siguiente apartado de este documento.

1.2 Justificación

Muchos de los aspectos que ponen de manifiesto esta investigación fueron discutidos en el apartado anterior. Aun así, aquí se presenta un análisis más detallado sobre la importancia de este trabajo de investigación.

Necesidades de productividad: debido al sobre costo por combustible (causado por hornos hechos con materiales no refractarios), a las empresas les queda más difícil competir en los mercados nacionales e internacionales. De igual manera, se ha evidenciado que los gradientes de temperatura en el horno pueden estar asociados a materiales con diferentes niveles de refractariedad, lo cual conlleva a tener lotes de producción poco homogéneos, hecho que complica los procesos de comercialización. La obtención y utilización de un verdadero material refractario podría llegar a reducir costos de producción y reducir los tiempos de la operación de cocción producto de la baja conductividad del refractario (menores pérdidas al ambiente).

Necesidades económicas: este sector es uno de los mayores generadores de empleo formal en la región. Actualmente, Cúcuta es la segunda ciudad con mayor desempleo en el país y es la primera en empleo informal con cerca del 70 % de la población (Cúcuta cómo vamos, 2017). Las afectaciones por cierre de frontera conllevan a la pérdida del mercado venezolano, principal mercado de exportaciones de las empresas del sector cerámico. Bajo este escenario, las empresas se han visto obligadas a buscar nuevos mercados, pero bajo las condiciones actuales de operación (especialmente en la operación de cocción) resulta complicado ser competitivos (Sánchez, 2010; Ramírez, 2010). Al igual que el párrafo anterior, la obtención y utilización de un verdadero material refractario podría conducir a mejorar en este aspecto.

Necesidades ambientales: este aspecto es uno de los de mayor influencia; la obtención y utilización de un verdadero material refractario podría llegar a reducir el consumo de carbón en los hornos colmena (20.000 kg/quema en promedio). Esto traería como resultado una menor cantidad de emisiones atmosféricas y por ende un menor impacto sobre la biósfera. Un aspecto importante para resaltar aquí es que la posible implementación de nuevos refractarios en los hornos podría llegar a reducir los indicadores de emisión del sector, respecto a la norma 909 de 2008 del Ministerio de Ambiente, vivienda y desarrollo territorial de Colombia (derogada por la resolución 1309 de 2010). Dicha norma amenaza con el cierre de muchas de las empresas debido al no cumplimiento de los parámetros exigidos.

Generación de conocimiento: este aspecto es de gran relevancia debido a la falta de conocimiento en la región sobre el tema. Si no se han materializado ideas de investigación previas a este trabajo, no es por falta de interés; es solo que no ha existido el personal especializado para ello, el cual aporte el conocimiento para la

toma de decisiones. Se pretende en este trabajo explorar rutas tradicionales para lograr la mullitización de materiales arcillosos, pero a su vez se plantean algunas hipótesis que, si llegan a ser demostradas, permitirían la generación de nuevo conocimiento, útil tanto para los empresarios de la región como del país (sector cerámico).

Por último y no menos importante, está el hecho de que esta propuesta contempla el uso de materias primas regionales. Como se describirá más adelante en la metodología de este trabajo, se pretende llegar a obtener un refractario producto del proceso de mullitización, diferente del proceso tradicional de formación de fases de alúmina. Bajo experiencias previas realizadas en el grupo de investigación en tecnología cerámica, se ha evidenciado que es posible obtener concentraciones de mullita a temperaturas no tan elevadas (menor a 1200 °C) usando materiales arcillosos regionales (Álvarez *et al.*, 2017). En este caso, se pretende obtener el conocimiento que permita la obtención de la mayor cantidad de esta fase y que, a su vez, la misma pueda ser utilizada como material refractario en los hornos colmena de la región a un costo razonable, permitiendo así darles un mayor valor agregado a estas materias primas.

1.3 Objetivos

Objetivo general

Realizar un estudio que permita obtener nuevos conocimientos relacionados con la elaboración de materiales refractarios para la industria cerámica del área metropolitana de Cúcuta, a partir de la mullitización de materiales arcillosos y tratamientos de generación de porosidad.

Objetivos específicos

- Realizar un diagnóstico del estado actual de los procesos de fabricación de materiales refractarios en la región, así como de las propiedades tecnológicas que presentan esta clase de materiales usados por la industria cerámica regional.
- Realizar una caracterización de las materias primas arcillosas y de otro tipo de materiales disponibles en la región que permitan o faciliten el proceso de mullitización.
- Establecer y ejecutar un diseño experimental que permita alcanzar las mejores condiciones operacionales para obtener materiales refractarios aplicables a la industria cerámica regional.
- Hacer un análisis técnico/económico entre el uso del material utilizado actualmente por estas empresas y el desarrollo tecnológico obtenido.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DE MATERIALES REFRACTARIOS

Cinco elementos han sido tocados en este apartado con el fin de darle mayor comprensión al lector sobre el tema de refractarios, antes de entrar a discutir los resultados de la investigación.

2.1 Definición de materiales refractarios

La definición más simple para un material refractario es que este se caracteriza por su alta resistencia pirosfópica (poseer una temperatura de reblandecimiento muy alta) en el tiempo, sin verse seriamente afectadas sus propiedades físicas y químicas (Inoriza, 2003). Acorde con Inoriza (2003), un material refractario es aquel que se puede emplear para temperaturas superiores que 1000 °C, mientras que materiales con una resistencia pirosfópica inferior se les suele denominar simplemente como resistentes al calor o aislantes.

Las principales propiedades que caracterizan a un material refractario son: su alta resistencia pirosfópica (refractoriedad, asociado al punto de reblandecimiento), su carácter químico (ambiente de aplicabilidad), composición química, composición microestructural, baja conductividad térmica, estabilidad dimensional y espacial en las temperaturas de operación, resistencia al choque térmico, alta resistencia al trabajo en caliente, densidad y capacidad calorífica baja (Pineda, 2014; Schneider *et al.*, 2008).

2.2 Sectores de aplicación de los ladrillos refractarios

Los refractarios tienen su aplicabilidad en procesos que manejan temperaturas muy elevadas. Como ya se ha mencionado con anterioridad, se requiere de su uso en procesos donde se emplean temperaturas superiores a los 1000 °C. Por ejemplo, en la industria de fabricación de materiales cerámicos de construcción, la industria del vidrio, industria siderúrgica y del acero, la industria del cemento, otras fundiciones de materias primas de metales diferentes del hierro como el aluminio o el cobre, industria petroquímica, coquización del carbón, incineradoras, termoeléctricas, entre otras (Inoriza, 2003).

2.3 Clasificación de refractarios

Los refractarios, en general, se clasifican según su composición química y/o su ambiente de aplicabilidad (carácter químico). En el primer caso, se puede decir que existen ladrillos refractarios de silicio, obtenidos a partir de sílice, silicoaluminosos elaborados industrialmente a partir de materias primas minerales como las arcillas, sillimanita y andalucita; de alto contenido en óxidos de aluminio elaborados a partir de minerales del aluminio como la bauxita; refractarios ricos en óxido de magnesio elaborados a partir del mineral periclasa o de la descomposición térmica de la dolomita, en este último grupo también podría incluirse los refractarios de forsterita que un silicato de magnesio del grupo de los olivinos y los minerales del grupo de la espinela ricos en magnesio y aluminio. De igual manera, están los refractarios ricos en cromo, obtenidos a partir del mineral cromita; los refractarios con presencia del zirconio en su composición, obtenidos del mineral circón y/o de la badeleyita. Finalmente, existen aplicaciones de refractarios a base de carbono cuyas materias primas pueden ser el grafito, coque o antracitas. También existen refractarios sintéticos formados por combinaciones de elementos como el carbono, silicio, aluminio, boro, nitrógeno, cromo y titanio. Entre este último grupo resaltan el carburo de silicio, nitruros de aluminio o zirconio, boruros de cromo o titanio, entre otros (Pineda, 2014; Sadik *et al.*, 2014).

Con relación a su carácter químico (ambiente de aplicabilidad), los refractarios pueden ser de tipo ácido, básico o neutro. Los refractarios ácidos son los elaborados a partir de silicio, aluminio y/o la combinación de ambos elementos; son los más comunes en atmósferas de combustión como la de los hornos de la industria cerámica o el coque (Pineda, 2014; Sadik *et al.*, 2014; Inoriza, 2003).

Los refractarios básicos son aquellos que tienen una alta concentración de óxidos de magnesio y/o calcio en su composición. Son muy utilizados en la industria del acero (Pineda, 2014; Sadik *et al.*, 2014; Inoriza, 2003).

Los refractarios neutros principales son aquellos que contienen cromo o los elaborados de carbono; los más comunes son una mezcla de cromo-magnesio.

La Tabla 1 muestra un consolidado de los materiales refractarios más comunes (Pineda, 2014; Sadik *et al.*, 2014; Inoriza, 2003).

Tabla 1. Clasificación de algunos refractarios

Refractarios de sílice	% SiO ₂ : 94-97% (CaO <2%)
Refractarios de semisílice	%Al ₂ O ₃ <10%, el resto es SiO ₂
Refractarios silicoaluminosos	%Al ₂ O ₃ : 10-30%, el resto es SiO ₂
Refractarios aluminosos	30-35 % Al ₂ O ₃
	35-39 % Al ₂ O ₃
	39-41 % Al ₂ O ₃
	41-43 % Al ₂ O ₃
	43-45 % Al ₂ O ₃
Refractarios con alto contenido de alúmina	45-56 % Al ₂ O ₃
Refractarios de muy alto contenido de alúmina	Productos de alúmina pura (>56% Al ₂ O ₃)
	Productos de mullita sintética
	Productos grupo Silimanita
	Productos en base a Al(OH) ₃ y bauxita
	Productos a base de corindón
Refractarios básicos y neutros	Magnesita: 90-97% de MgO
	Cromita: % Cr ₂ O ₃ >32%
	Magnesita – Cromo: 5-18% Cr ₂ O ₃
	Cromo – Magnesita: 18-32% Cr ₂ O ₃
	Fosterita: % MgO ~ 40% el resto SiO ₂
	Espinela: Al ₂ O ₃ , MgO, constituyente principal
	Dolomita: % CaO + % MgO > 80%
Refractarios de carbono	Coque o antracita, grafito
Refractarios de carburo de silicio	SiC > 50%
Refractarios de silicio	ZrO ₂ y ZrO ₂ · SiO ₂
Refractarios especiales	Carburos (BC, TiC, etc.)
	Nitruros (AlN, BN, ZrN, etc.)
	Boruros (CrB, TiB ₂ , etc.)
	Siliciuros (MoSiO ₂ , WSi)
	Óxido altamente refractarios (BeO, ThO, etc.)
	Cermets

Fuente: López (2012), citado en Pineda (2014).

2.4 Propiedades de los materiales refractarios

A continuación, se presenta una lista de las propiedades tecnológicas más representativas:

Composición química. Sirve para hacer su clasificación como refractario ácido, básico o neutro. Los datos de composición química permiten inferir su resistencia pirosópica, efectos fundentes y realizar cálculos de mezclas a fin de obtener las fases en alta temperatura que favorezcan las condiciones de operación del refractario. Fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopia de absorción atómica son las técnicas más comunes en la caracterización química de estos materiales

Resistencia química. Es un parámetro muy relevante para analizar la resistencia a los ataques ocasionados por materiales sólidos, como escorias en el horno y la formación de vidrio fundido, además de las reacciones químicas de los materiales refractarios con gases y vapores existentes en la atmósfera del horno, los cuales en muchos casos son muy ácidos y pueden afectar la cara expuesta del ladrillo (Pineda, 2014).

Composición mineralógica. Las fases presentes en el material refractario, ya sean estas cristalinas o amorfas, así como su concentración, pueden jugar un rol muy significativo en las propiedades del material. Algunas fases como la mullita, la periclasa o la alúmina son muy deseables en los materiales refractarios. Como muchas de estas fases solo se forman a altas temperaturas, es importante realizar un proceso muy controlado a fin de que se favorezca su formación. Es importante recordar que no se trata solo de la resistencia pirosópica de las fases presentes, también influye que se logre la menor variación de volumen, bajas conductividades térmica, etc.

Por ejemplo, algunas fases formadas a altas temperaturas como la anortita (feldespato cálcico), la wollastonita e incluso el mismo cuarzo presentan una mayor conductividad térmica que la mullita o la alúmina (García *et al.*, 2010; Lassinantti *et al.*, 2010; Linares *et al.*, 1983). Las pruebas de difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojos, microscopia óptica de luz plana polarizada e incluso la microscopia electrónica de barrido son útiles en el proceso de caracterización.

Resistencia pirosópica. También conocida como refractariedad del ladrillo, está muy relacionada con su punto de fusión. Este parámetro variará de forma significativa debido a la heterogeneidad de los componentes químicos y mineralógicos presentes en las materias primas con que se elabora el ladrillo. Solo los compuestos puros tienen un punto de fusión verdaderamente definido. Para un compuesto puro, el punto de fusión es la temperatura a la cual se verifica el cambio de fase o la transformación del estado sólido al líquido de un determinado constituyente (Pineda, 2014).

Debido a que los materiales refractarios no son puros, se debería hablar de una zona de reblandecimiento o punto de reblandecimiento o de fluencia plástica, en vez del punto de fusión (Pineda, 2014). La determinación de esta resistencia se hace a través de la prueba de cono equivalente de fusión.

Estabilidad volumétrica. Es una variable relevante en el diseño de materiales refractarios. Aquí se busca que el material instalado presente la menor cantidad de variaciones en sus dimensiones (ver Tabla 2). Estos cambios pueden ser ocasionados por diferentes aspectos como sinterizaciones, vitrificaciones, recristalizaciones y polimorfismos de algunas fases como en el caso del cuarzo, entre otros. Los análisis térmicos, como la dilatometría, calorimetría diferencial de barrido y la termogravimetría, son las técnicas que facilitan la caracterización.

Tabla 2. Coeficientes de dilatación lineal de algunos refractarios

Coeficiente de dilatación lineal en $^{\circ}\text{C} * 10^{-6}$		
Mullita	3,6 (150 $^{\circ}\text{C}$)	5,6 (650 $^{\circ}\text{C}$)
Corindón	6,7 (100 $^{\circ}\text{C}$)	7,6 (500 $^{\circ}\text{C}$)
Carburo de silicio	4,7 (De 20 a 1000 $^{\circ}\text{C}$)	---
Periclasa	11,7 (100 $^{\circ}\text{C}$)	12,8 (575 $^{\circ}\text{C}$)
Circona	6,0 (100 $^{\circ}\text{C}$)	8,3 (500 $^{\circ}\text{C}$)
Alúmina	7,9 (200 $^{\circ}\text{C}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$)	---

Fuente: Olmos (1964).

Resistencia mecánica. Como se ha dicho hasta ahora, un buen refractario es la combinación de sus diferentes propiedades. En este caso particular, es importante que el refractario posea una buena resistencia mecánica a la compresión y/o a la abrasión. En el primer caso, cuando se tiene que soportar carga, por ejemplo, en algunas paredes de hornos. El segundo caso es debido al efecto de flujos de gas que contiene material particulado, como en el caso de los gases de combustión que utilizan carbón mineral. Existen normativas en cada país para estimar los valores de estos parámetros.

Resistencia al choque térmico. En el mundo de los ladrillos refractarios, esta es una propiedad que pone de manifiesto la capacidad para mantenerse inalterado (fisuras, grietas y cambios de volumen) debido a cambios bruscos, en magnitud, tiempo y de la temperatura. Tal parámetro influye en la toma de decisiones durante el diseño y uso del horno, ya que las tensiones térmicas, provocadas en la masa del ladrillo por un calentamiento desigual y por la existencia de constituyentes mineralógicos con diferentes coeficientes de dilatación lineal, pueden superar a la tensión de rotura del material refractario y dar lugar a la formación de grietas y al desprendimiento de trozos (desconchados), con riesgo de destrucción total

(Pineda, 2014). Existen diferentes metodologías en la literatura para determinar este parámetro (Kolli *et al.*, 2007; Hamidouche *et al.*, 2003).

Densidad y porosidad. La densidad de un material tiene un efecto significativo sobre la resistencia mecánica y sobre la conductividad térmica del mismo. En el caso de los refractarios, se promueve la disminución de la densidad a través de la generación de poros.

Al aumentar la porosidad de un material refractario, se logra disminuir la conductividad térmica del mismo, lo cual es deseable ya que se reduce la cantidad de calor que pierde al medio. Aun así, un exceso de porosidad puede ser contraproducente, ya que también trae efectos negativos sobre la resistencia mecánica a la compresión, abrasión y choque térmico (disminuyen al aumentar la porosidad). Otra característica que también puede verse afectada por la porosidad es que existirá un mayor acceso de sustancias que pueden depositarse y generar ataque químico en la superficie del refractario (Pineda, 2014).

Conductividad térmica. Acorde con Wikipedia, la conductividad térmica:

Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor (ver Tabla 3 [sic]). En otras palabras, la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto. ("Conductividad térmica", 2020)

Es una propiedad muy valiosa en el diseño de ladrillos refractarios para hornos, especialmente en la industria cerámica donde se promueve el aislamiento térmico a fin de optimizar la transferencia del calor al material a cocer y no a las paredes del mismo horno. La conductividad térmica en los ladrillos se ve fuertemente afectada por la porosidad de este y por las fases mineralógicas presentes.

Tabla 3. Conductividad térmica de algunos materiales (cal/seg-cm- °C)

Material	100 °C	400 °C	1000 °C
Al ₂ O ₃	0,072	0,031	0,015
BeO	0,525	0,222	0,049
Grafito	0,426	0,268	0,149
MgO	0,086	0,039	0,017
Mullita	0,015	0,011	0,010
Espinela	0,036	0,024	0,014
ThO ₂	0,025	0,014	0,008
Zircón	0,016	0,012	0,010
ZrO ₂ (estabilizada)	0,0047	0,0049	0,0055
Cuarzo fundido	0,0038	0,0045	---

Material	100 °C	400 °C	1000 °C
Vidrio de sosa-cal-sílice	0,0040	0,0046	---
TiC	0,060	0,032	0,014
Porcelana	0,0041	0,0042	0,0045
Refractario <i>fireclay</i>	0,0027	0,0029	0,0037
Cermer de TiC	0,083	0,04	0,02

Fuente: Kingery (1955).

Capacidad calorífica y capacidad calorífica específica. De acuerdo con Wikipedia:

Es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. En una forma más rigurosa, es la energía necesaria para aumentar la temperatura de una determinada sustancia en una unidad de temperatura. Indica la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor. Puede interpretarse como una medida de inercia térmica. (“Capacidad calorífica”, 2020)

La capacidad calorífica, también conocida como calor específico, aunque se relaciona con la capacidad calorífica, es un parámetro diferente, característico o único de cada sustancia; en sí, se trata de la propiedad intensiva que se refiere a la capacidad de un cuerpo para almacenar calor y se establece a partir del cociente entre la capacidad calorífica y la masa del objeto. (“Capacidad calorífica específica”, 2020). Este parámetro es muy valioso en los cálculos usados en este documento, ya que permite estimar la cantidad de calor que acumula las paredes del horno y así es posible determinar la eficiencia del horno para la cocción de los materiales cerámicos.

Tabla 4. Calores específicos de algunos materiales (kcal/ kg . °C)

Material	Temperatura						
	100 °C	200 °C	400 °C	500 °C	800 °C	1000 °C	1300 °C
Cuarzo	0,160	0,233	0,270	0,291	0,277	0,288	0,288
Cristobalita	0,211	0,243	0,260	---	0,270	0,293	0,299
Mullita	0,115	0,161	0,167	0,170	0,175	0,185	---
Corindón	0,199	---		0,240		0,261	---
Carburo de silicio	0,190	0,233	0,277	---	0,275	0,129	---
Periclasa	0,234	0,247	---	0,259	0,277	0,280	0,291
Circona	0,120	---	---	0,130		0,157	0,170
Alúmina pura	0,206	---	0,212	0,240	0,250	---	0,271

Fuente: Olmos (1964).

Difusividad térmica. Es un parámetro que matemáticamente se obtiene al dividir la conductividad térmica de un cierto material entre el producto del valor de su densidad y la capacidad calorífica específica del mismo. De acuerdo con Wikipedia:

Es un índice que expresa la velocidad de cambio y flujo de temperaturas en un material hasta que alcanza el equilibrio térmico. Es por esta razón que un material A, con difusividad térmica mayor que otro B, alcance el equilibrio en menor tiempo. La difusividad térmica es igualmente un parámetro para averiguar la capacidad que tiene un material para difuminar la temperatura en su interior. ("Difusividad térmica", 2020)

2.5 Técnicas de conformado de ladrillos refractarios

Los ladrillos refractarios pueden ser moldeados a través de tres técnicas. La extrusión, el colado y el prensado, siendo esta última la más utilizada. La extrusión resulta útil cuando se cuenta con materias primas que aportan plasticidad, como en el caso de las arcillas. El prensado funciona tanto para materiales plásticos como no plásticos (desgrasantes), como las calizas, dolomitas, feldespatos e incluso arenas (cuarzo); en ocasiones, el material recibe cierto grado de humectación a fin de mejorar la operación de prensado. De igual manera, una variada granulometría también tiene un efecto importante en el conformado de las piezas usando la técnica de prensado. El colado no es la técnica más común en la fabricación de refractarios, no obstante, hay documentos en la literatura que demuestran que es posible el conformado de materiales de orden refractario (Moreno, 2014).

La Figura 1 muestra el equipo de prensado que ha sido utilizado en el desarrollo de este trabajo para el conformado de las probetas.

Figura 1. Prensa de laboratorio del CIMAC

Fuente: elaboración propia.

2.6 Características de la mullita

Como el objetivo del presente trabajo es obtener materiales refractarios con presencia de mullita, se hace necesario hacer una descripción de este material de forma detallada.

La mullita es un material sólido que, aunque se encuentra en la naturaleza, no es muy abundante. Sin embargo, puede obtenerse por la reacción a altas temperaturas de compuestos de aluminosilicatos, como en el caso de la caolinita. Químicamente, la mullita es un material compuesto de oxígeno, aluminio y silicio. Se caracteriza por poseer una relación silicio/aluminio variable (solución sólida), cuya fórmula puede definirse como $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, con x en el rango entre 0,2 y 0,9 (esto equivale entre 55 a 90 mol % de Al_2O_3). Aun así, existen dos formas estequiométricas muy comunes: la forma $3(\text{Al}_2\text{O}_3)2(\text{SiO}_2)$ con x igual a 0,25 y la forma $2(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{SiO}_2$ con x igual a 0,40 (Schneider, 2015; Schneider, 2008; Anggono, 2005).

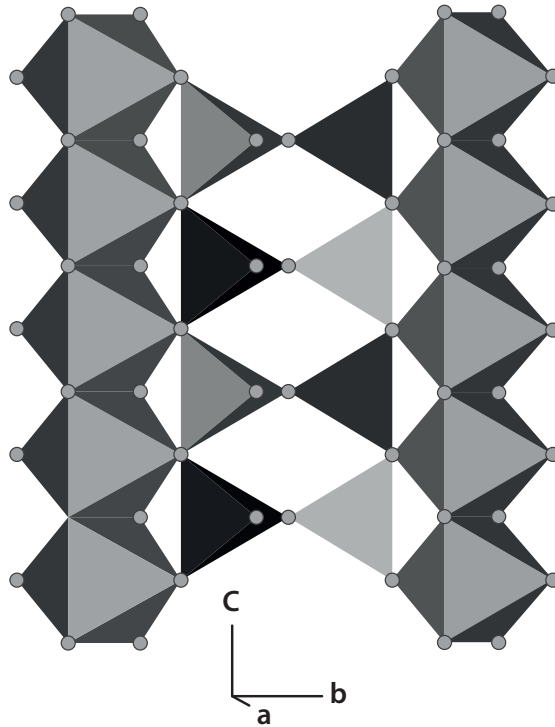
Desde el punto de vista mineralógico, la mullita hace parte de la clase de los nesosilicatos y, dentro de estos, hace parte del grupo de la sillimanita, junto con la andalucita y la cianita (Schneider, 2015). La mullita es la única fase cristalina estable a altas temperaturas y a presión atmosférica del sistema sílice-alúmina (Ribero *et al.*, 2007). La presencia de vacancias en la estructura cristalina hace que este material

posea unas características particulares para su uso en materiales refractarios. La mullita $3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)$, conocida como Mullita 3:2, y tiene una estructura cristalina ortorrómbica que es la más aceptada para este material; sin embargo, existe evidencia en la literatura donde se ha obtenido mullita en bajas temperaturas de estructura cristalina tetragonal (Ban y Okada, 1992; Li y Thompson, 1991).

La Figura 2 muestra las características esenciales de la celda unitaria de la sillimanita que hace parte del grupo de la mullita. Esta fase consiste en cadenas de octaedros de AlO_6 en los bordes y centro de la celda unitaria, corriendo paralelos al eje "c". Esas cadenas están unidas por tetraedros de $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ formando cadenas dobles, las cuales también corren paralelos al eje "c" (Anggono, 2005).

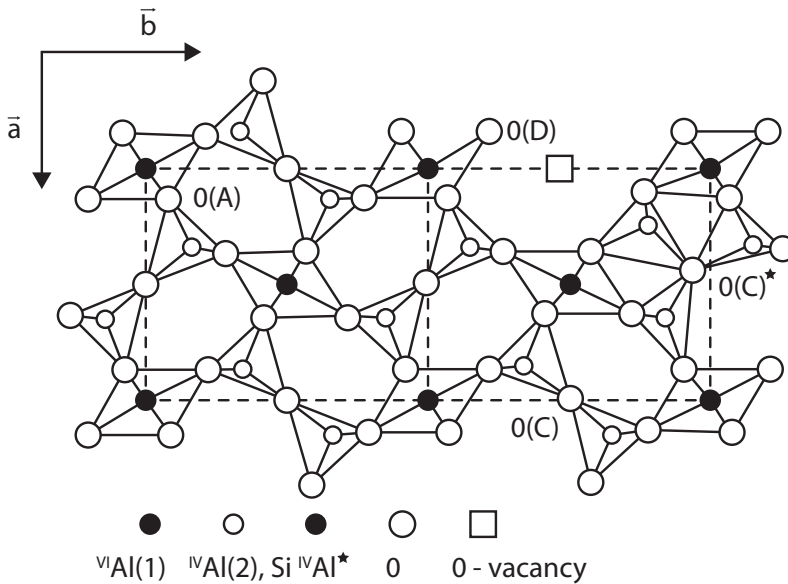
La mullita, aunque guarda el mismo patrón que la sillimanita (ver Figura 3), posee una estructura cristalina defectuosa, la cual, según (Burnham, 1964), consiste en cadenas de octaedros distorsionados de Al-O que corren paralelos al eje "c" de la celda unidad ortorrómbica. Estas cadenas están unidas por cadenas dobles discontinuas de tetraedros de Al-O y Si-O al azar. Las discontinuidades en estas últimas cadenas son causadas por el movimiento de algunos de los iones de aluminio (y posiblemente silicio) en posiciones tetraédricas, normalmente sin llenar debido a insuficiencia de átomos de oxígeno presentes para unirse entre ellos en las posiciones normales. La ocupación de esos nuevos sitios también aumenta la coordinación del resto de átomos de oxígeno y los obliga a nuevas posiciones que son ligeramente diferentes de sus ubicaciones originales. La conexión de las cadenas de octaedros y tetraedros producen relativamente amplios canales estructurales que también corren paralelos al eje "c" (Anggono, 2005).

Figura 2. Descripción de la celda unitaria de la sillimanita (tetraedros y octaedros)



Fuente: tomado de Schneider (2008).

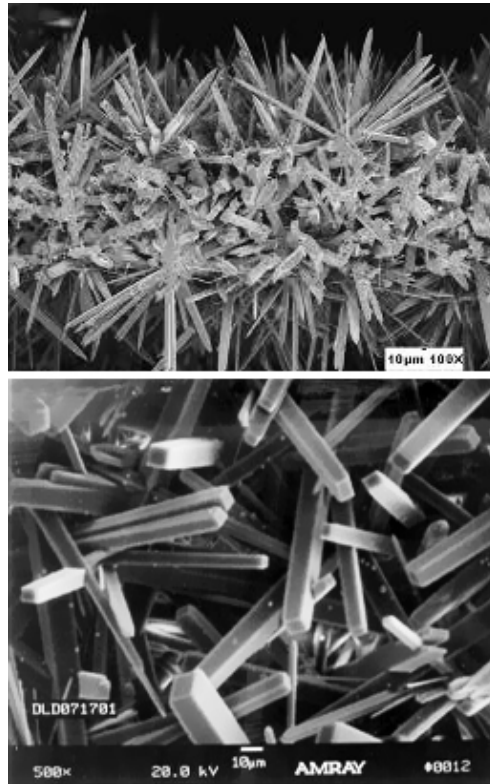
Figura 3. Descripción de la celda unitaria de la mullita (con defectos en la estructura)



Fuente: Tomado de Schneider y Eberhard (1990).

Desde el punto de vista morfológico, la mullita presenta hábitos cristalinicos aciculares y/o prismáticos (Ribero *et al.*, 2007), como los que se muestran en las imágenes de microscopia electrónica de barrido de la Figura 4.

Figura 4. Morfologías típicas de cristales de mullita



Fuente: Pysik *et al.* (2005).

La mullita es un material muy importante en el diseño de materiales refractarios debido a que posee una alta estabilidad térmica, baja constante dieléctrica, excelente resistencia a la fluencia, buena resistencia al choque térmico, baja conductividad térmica, pequeños cambios volumétricos en altas temperaturas, estabilidad ante la corrosión y buena resistencia mecánica en uso (compresión, flexión, abrasión) (Schneider, 2008). Las tablas 5 y 6 muestran algunos valores de estos parámetros anteriormente descritos, tanto para la mullita como para otros tipos de refractarios.

Tabla 5. Características de la mullita 3:2

Fase	Mullita
Composición química	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Masa atómica (g/mol)	426
Densidad (g/cm ³)	3,17
Estructura cristalina	Ortorrómico a= 0,7584; b=0,7693; c=0,2890
Temperatura de fusión (°C)	1828
Calor específico (J/kg. °C)	765
Módulo elástico (Pa)	220
Radio de Poisson	0,25
Límite elástico (MPa)	270
% elongación a falla	0
Tenacidad de fractura (MPa . (m) ^{1/2})	1,8
Dureza (VHN)	1100
Frecuencia de volumen de difusión (m ² /s)	3,6*10 ⁶
Energía de activación de volumen de difusión (kJ/mol)	810
Frecuencia de la superficie de difusión (m ² /s)	1*10 ⁷
Energía de activación de la superficie de difusión (kJ/mol)	405
Dureza (Mohs)	7,5
Índice de refracción	1,65

Fuente: Mesa (2011).

Tabla 6. Características de diferentes materiales refractarios

Ítem	Tieillita	Cordierita	Espinela	αAlúmina	Zirconia	Mullita
Composición	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	MgO·Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
Punto de fusión (°C)	1860	1465	2135	2050	2600	≈ 1830
Densidad (g/cm ³)	3,68	2,20	3,56	3,96	5,60	≈3,2
Expansión térmica lineal (x ^{10⁻⁶}) °C ⁻¹ entre 20 y 1400 °C	≈1	≈0	9	8	10	≈4.5
Conductividad térmica (kcal/m.h. °C) a 20 °C	1,5-2	≈10-15	13	26	1.5	6

Ítem	Tieillita	Cordierita	Espinela	α Alúmina	Zirconia	Mullita
Conductividad térmica (kcal/m.h. °C) a 1400 °C	2,5	---	4	4	2	3
Resistencia (MPa)	30	120	180	500	200	≈200
Resistencia a la fractura K1c (MPa m ^{0,5})	-	≈1,5	-	≈4,5	≈2,4	≈2,5

Fuente: Schneider (2008).

2.7 Rutas de obtención de mullita

Existen dos rutas esenciales para la obtención de la mullita. La primera de ellas es la sinterización en la cual, mediante tratamiento térmico de las materias primas ricas en silicio y aluminio (reacciones de estado sólido), como las arcillas, sillimanita, bauxitas, entre otras, se logra obtener mullita de la forma $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Schneider, 2008).

La segunda ruta es la fusión, la cual utiliza materias primas puras como la alúmina y la sílice para obtener la mullita. Requiere temperaturas de trabajo muy elevadas y se vale de diagramas de fase para la obtención de la misma. En este caso, se suele favorecer la síntesis de la mullita $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Schneider, 2008).

2.8 Normas técnicas de caracterización de refractarios silicoaluminosos

A continuación, en la Tabla 7 se presenta un listado de las principales normas técnicas, tanto nacionales como internacionales, usadas para la determinación de las propiedades tecnológicas de materiales refractarios silicoaluminosos.

Tabla 7. Normatividad para caracterización tecnológica de ladrillos refractarios

Norma	Descripción
NTC 682	Refractarios. Método de ensayo para determinar la resistencia a la compresión en frío y el módulo de ruptura de refractarios.
NTC 623	Materiales refractarios. Clasificación general.
NTC 859	Refractarios. Método de ensayo para determinar el cambio por recalentamiento de ladrillos aislantes.
NTC 864	Ingeniería civil y arquitectura. Método de ensayo para la determinación de la composición química de materiales refractarios sílico-aluminosos, de semisílice y de alta alúmina.
NTC 862	Ingeniería civil y arquitectura. Materiales refractarios. Determinación del contenido de agua y del análisis granulométrico.
NTC 1432	Materiales refractarios. Determinación de la resistencia al choque térmico.
NTC 1416	Productos refractarios. Determinación de la resistencia al ataque de escoria.

Norma	Descripción
NTC 817	Ladrillos refractarios de alta alúmina.
NTC 767	Materiales refractarios. Toma de muestras.
NTC 674	Métodos de ensayo para determinar porosidad aparente, absorción de agua, densidad relativa aparente y densidad aparente empleando agua en ebullición de ladrillos refractarios y piezas refractarias quemadas.
NTC 764	Ladrillos y piezas refractarias moldeadas. Toma de muestras.
NTC 676	Refractarios. Métodos de ensayo para determinar el tamaño, medidas dimensionales y densidad aparente de ladrillos refractarios aislantes.
NTC 714	Método de ensayo para determinar la densidad relativa real de materiales refractarios por inmersión en agua.
NTC 6360	Clasificación de refractarios de mullita.
NTC 706	Método de ensayo para determinar el cono pirométrico equivalente (cpe) de arcilla refractaria y materiales refractarios de alta alúmina.
NTC 773	Clasificación de ladrillos refractarios de arcilla refractaria (silicoaluminosos o de baja alúmina) y de alta alúmina.
NTC 815	Refractarios. Clasificación de ladrillos aislantes.
NTC 702	Materiales refractarios. Terminología.
NTC 1196	Método de ensayo para determinar la resistencia a la abrasión de materiales refractarios a temperatura ambiente.
NTC 4863	Refractarios. Especificación para unidades de mampostería químicamente resistentes.
C24-09	<i>Standard Test Method for pyrometric Cone Equivalent (PCE) of fireclay and High-Alumina Refractory Materials.</i>
C27-98	<i>Standard Classification of Fireclay and High-Alumina Refractory Brick.</i>
C71-12	<i>Standard Terminology Relating to Refractories.</i>
C92-95	<i>Standard Test Methods for sieve Analysis and Water Content of Refractory Materials.</i>
C133-97	<i>Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories.</i>
C135-96	<i>Standard Test Method for True Specific Gravity of Refractory Materials by Water Immersion.</i>
C210-95	<i>Standard Test Method for Reheat Change of Insulating Firebrick.</i>
C279-17	<i>Standard Specification for Chemical-Resistant Masonry Units.</i>
C357-07	<i>Standard Test Method for Bulk Density of Granular Refractory Materials.</i>
C467-14	<i>Standard Classification of Mullite Refractories.</i>
C704/C704M – 15	<i>Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature.</i>
C832-00	<i>Standard Test Method of Measuring Thermal Expansion and Creep of Refractories Under Load.</i>

Fuente: elaboración propia.

2.9 Técnicas de caracterización de materiales refractarios

La caracterización de materiales, concretamente de ladrillo refractarios a base de mullita, requiere del uso complementarios de varias técnicas. A continuación, se hace una breve descripción del uso que tiene cada técnica usada en este trabajo.

Fluorescencia de rayos X (FRX). Es una técnica robusta que es muy utilizada en la caracterización de materiales, especialmente de compuestos en estado sólido. La desventaja de esta técnica es que no permite la cuantificación de elementos livianos. Aun así, es una técnica muy valiosa para determinar la composición química y conocer la fracción másica no identificable, conocida como pérdidas por calcinación. Con esta información se pueden hacer balances de masa y realizar formulaciones de mezclas para el diseño experimental.

Difracción de rayos X (DRX). Esta técnica es útil para hacer reconocimiento y cuantificación de fases cristalinas y amorfa presentes tanto en las materias primas como en los materiales cocidos. El análisis cuantitativo fue realizado a través de refinamiento Rietveld, usando un estándar interno a fin de establecer la cantidad amorfa presente. Al igual que con la composición química, permite tomar una gran cantidad de decisiones, como por ejemplo en la formulación de mezclas y en la determinación de la mullita formada en cada tratamiento realizado. De igual manera, permite hacer análisis sobre el tipo y grado de cristalinidad de una fase específica identificada.

Espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR). Está técnica permite identificar la presencia de fases, tanto cristalinas como amorfas, a partir del reconocimiento de vibraciones características de los enlaces de cada sustancia. Es una técnica complementaria al DRX, ya que con ella se puede hacer seguimiento a los cambios estructurales de un material objeto de estudio. Esta técnica es mucho más rápida de ejecutar en comparación con el DRX. Además, permite en algunos casos hacer aproximaciones sobre composición química presente en una fase en particular. FTIR fue de ayuda en la caracterización detallada de los materiales arcillosos antes de concentración.

Microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva (SEM/EDX). Esta técnica es de gran utilidad para reconocer aspectos morfológicos y topográficos de un material. Cuando se cuenta con un detector de energías dispersivas de rayos x, es posible hacer mediciones microquímicas sobre la muestra. Bajo esta funcionalidad de la técnica, es posible identificar las morfologías de la mullita obtenida en los diferentes tratamientos, así como información microquímica característica de esta fase, permitiendo reconocer si se trata de la forma 3:2, la forma 2:1 u otro de parámetro estequiométrico. De igual forma, es posible establecer si hay otros elementos diferentes al aluminio y el silicio en la estructura de la fase mullita.

Análisis térmico gravimétrico (TGA). Esta técnica es muy útil para la caracterización de materiales sólidos. Permite identificar cambios en la masa del material a medida que se incrementa la temperatura. Estos cambios pueden deberse a la eliminación de agua superficial absorbida en el material, deshidroxilación de algunos compuestos (entre estas fases arcillosas y compuestos de hierro), oxidación de materia orgánica y descomposición de fases como los carbonatos y sulfuros.

La identificación de estos cambios es de utilidad para el reconocimiento de fases minerales presentes en las materias primas o para la toma de decisiones sobre cómo se debe llevar a cabo el proceso de cocción para obtener los ladrillos refractarios.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es una técnica que, por lo general, se realiza de forma simultánea con el TGA. En este caso, en vez de identificar los cambios de masa se siguen los cambios de calor, ya sean estos de tipo endotérmico o exotérmico. Estos cambios se deben al calor adicionado para evaporar el agua presente en el material, así como para llevar a cabo la deshidroxilación de fases, como la caolinita en las arcillas; de igual manera, se requiere adicionar calor en la etapa de descomposición de carbonatos de calcio y/o magnesio. Del mismo modo, se requiere de calor cuando hay transformaciones de fase como la que le ocurre al cuarzo al pasar de la forma α a la forma β , cerca de los 573 °C (Álvarez *et al.*, 2018). También hay liberaciones de calor durante el proceso, por ejemplo, cuando se da oxidación de la materia orgánica o cuando hay recristalizaciones como las que involucran la formación de mullita, lo cual hace relevante esta técnica en este trabajo (Chakraborty, 2003).

Análisis térmico dilatométrico. Con características similares al análisis de TGA y DSC, el análisis dilatométrico es de gran utilidad a fin de reconocer los cambios de volumen de un material al incrementar o disminuir la temperatura. Al analizar los cambios de volumen de cada materia prima, se pueden diseñar curvas de cocción adecuadas para la cocción de los ladrillos refractarios. Aún más importante para esta investigación es analizar si el cerámico rico en mullita obtenido presenta cambios bruscos de volumen cuando se expone a condiciones de temperatura similares a las que debe soportar durante su operación real.

Análisis de conductividad térmica a temperatura ambiente. Está técnica es de utilidad a fin de comparar los valores de conductividad de cada cerámico obtenido a partir de las diferentes materias primas y tratamientos (temperatura máxima de cocción, velocidad de calentamiento, tipo de conformado, atmósfera del horno, etc.). De igual forma, al conocer estos datos se puede realizar el análisis técnico/económico asociado al objetivo número cuatro de la presente investigación.

Análisis de resistencia pirosfópica. Se trata de una técnica relativamente simple donde se ingresan materiales a un horno con el fin de conocer su resistencia al reblandecimiento, basado en un patrón del que ya se conoce su temperatura exacta de inicio de la fusión. El desarrollo de la prueba se hace acorde con lo propuesto en la norma técnica colombiana NTC 706.

Análisis de resistencia a la compresión. La resistencia mecánica es una propiedad tecnológica muy relevante en los ladrillos refractarios. El desarrollo de la prueba se hace de acuerdo con lo propuesto en la norma técnica colombiana NTC 682.

CAPÍTULO 3

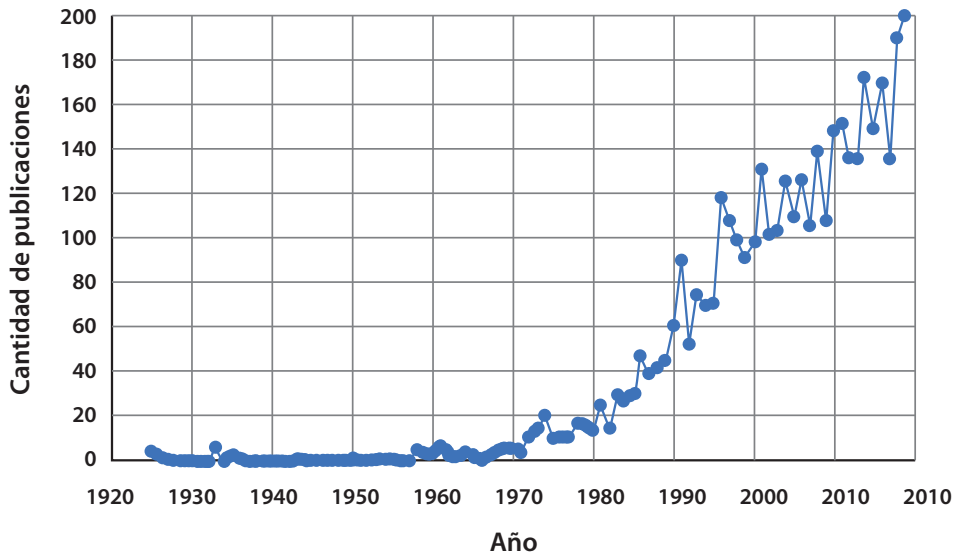
ESTADO DEL ARTE DE LA INVESTIGACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS

A continuación, se hace una descripción del estado del arte desde el punto de vista internacional, nacional y regional.

3.1 La investigación a nivel internacional

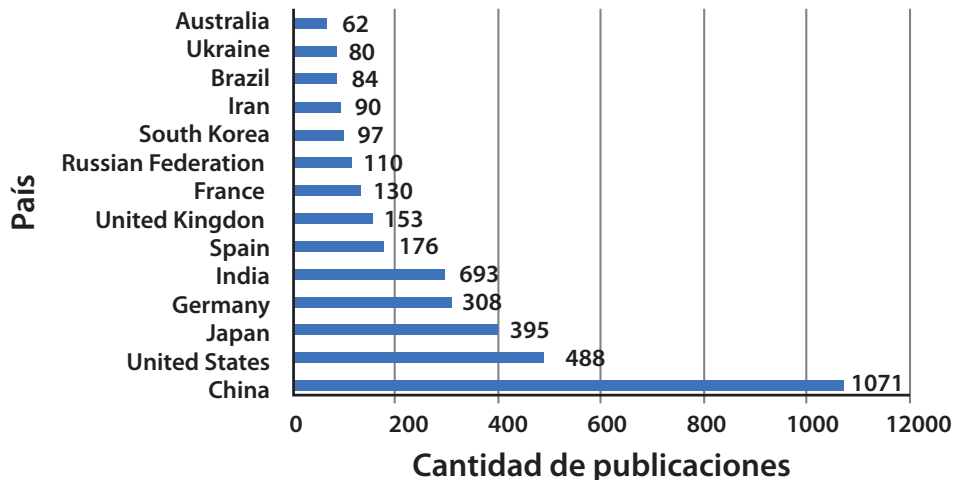
La revisión del estado del arte a nivel internacional se aborda de dos maneras. Inicialmente, se hace una revisión sobre el interés por investigar el tema de la mullita en el transcurso de los años, las principales instituciones y los científicos que hacen investigación de alto nivel sobre este material cerámico. De forma complementaria, se hace una revisión en el entorno de Latinoamérica. La información aquí presentada proviene del gestor bibliográfico Scopus con los criterios de búsqueda “mullite” y “firebrick” en el título del documento científico. Los resultados son presentados de la Figura 5 a la Figura 11.

El segundo aspecto que será abordado posteriormente es el análisis detallado del conocimiento que se ha generado sobre el tema de la mullita a nivel internacional.

Figura 5. Tendencia de la investigación de alto nivel asociada a la mullita

Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

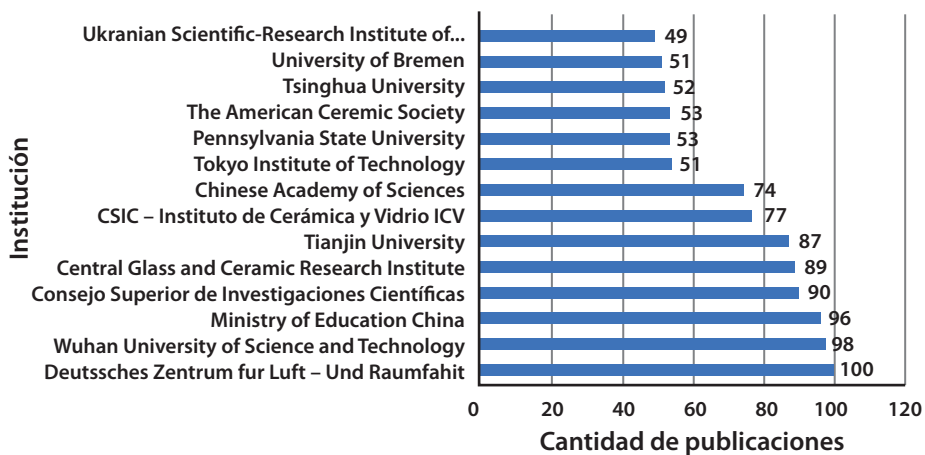
Como se puede observar en la Figura 5, es notorio que el interés en el estudio de la mullita, ya sea en métodos de síntesis, caracterización y aplicaciones, ha venido creciendo con el transcurso de los años. Este hecho respalda la intención de realizar la presente investigación.

Figura 6. Principales países donde se hace investigación sobre la mullita

Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

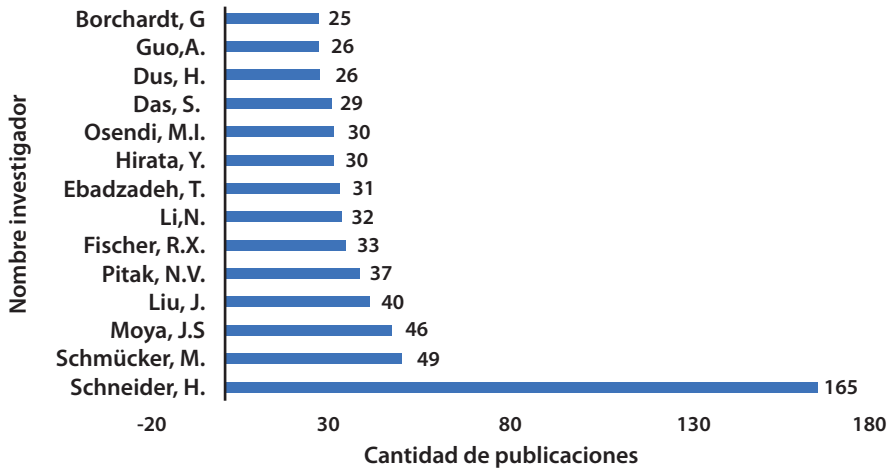
De la Figura 6 se puede observar cómo China es de lejos el territorio que más publicaciones tiene. Este hecho podría ser explicado por la gran cantidad de población que tiene este país, aunque también es importante resaltar que China es un gran productor y exportador de materiales cerámicos. En relación con los demás países que se presentan en la Figura 6, se puede observar que casi todos ellos están incluidos entre los países más desarrollados del mundo. Aquí es importante resaltar a Brasil y España en el listado, quienes son, al igual que China, grandes fabricantes de materiales cerámicos de construcción (Sánchez, 2010). Es importante resaltar que Brasil es el único país de América Latina en este listado.

Figura 7. Principales instituciones donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita



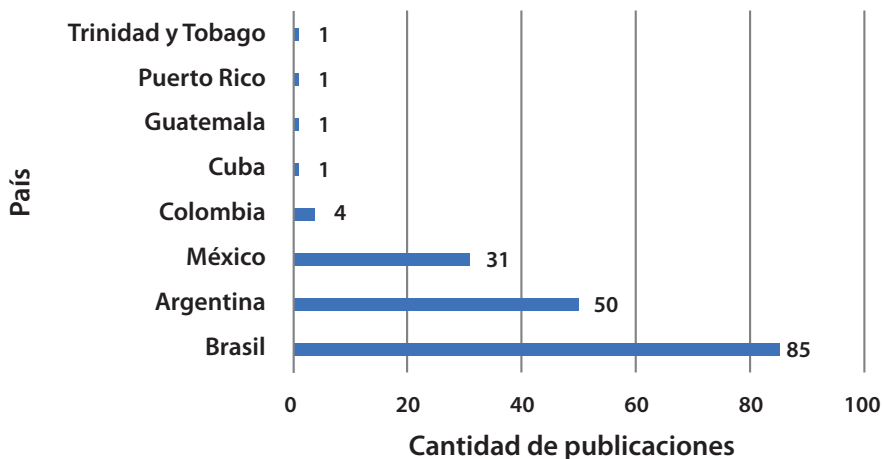
Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

En relación con las instituciones académicas donde se gestiona el nuevo conocimiento, se puede observar en la Figura 7 que es el Centro de Investigación Nacional para Aviación y Vuelos Espaciales de Alemania y de la Agencia Espacial Alemana la organización que más publicaciones genera en el tema de la mullita, seguidos de otras instituciones de China como la Universidad de Ciencia y Tecnología de Wuhan y la Universidad de Tianjin. En España sobresale el instituto de Cerámica y Vidrio (ICV); en Japón, el Instituto Tecnológico de Tokio; y en los Estados Unidos, la Universidad de Pennsylvania.

Figura 8. Principales autores que hacen investigación de alto nivel sobre la mullita

Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

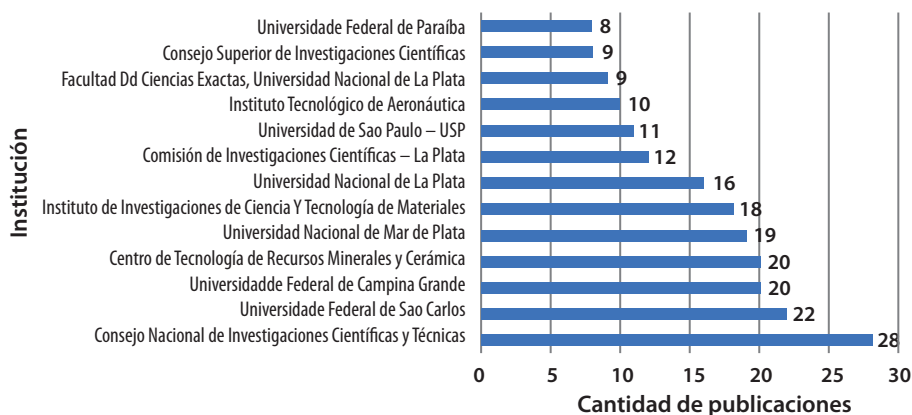
De la Figura 8 se evidencia que, de lejos, el investigador Hartmut Schneider es el investigador con más publicaciones asociadas al estudio de la mullita en el mundo. Este autor, al igual que M. Schmücker, están asociados al Centro de Investigación Nacional para Aviación y Vuelos Espaciales de Alemania. En tercer lugar, está el investigador español J.S. Moya del Instituto de Cerámica y Vidrio. Estos autores no solo se caracterizan por su gran cantidad de publicaciones, sino por la gran cantidad de citas que reciben sus trabajos.

Figura 9. La investigación sobre la mullita en los países de Latinoamérica y el caribe

Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

En el entorno latinoamericano y del caribe, se observa que los investigadores de Brasil, Argentina y México lideran la investigación en el estudio de la mullita. En el caso colombiano, existe una gran diferencia con los líderes de la zona; no obstante, se aprecia que el panorama es menos interesante en países como Ecuador, Venezuela y Perú, que no aparecen ni siquiera en el listado.

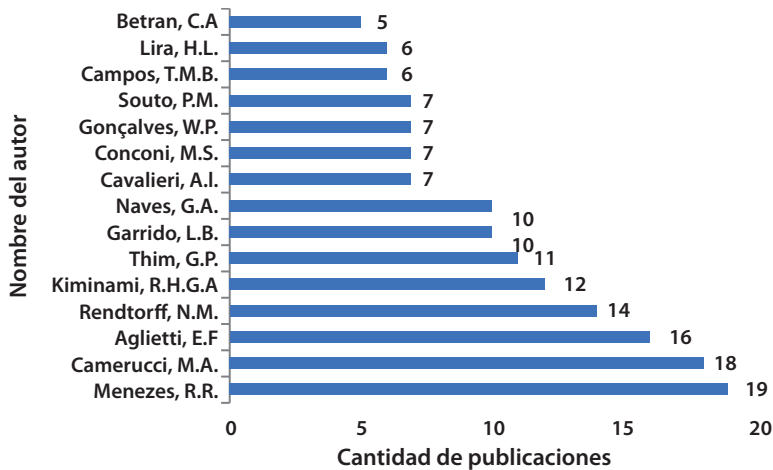
Figura 10. Principales instituciones de Latinoamérica y el caribe donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita en los países



Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

Sobre las instituciones con más producción académica en el tema de la mullita, existe un dominio de entidades brasileras como la Universidad Federal de Sao Carlos y la Universidad Federal de Campina Grande. En el caso argentino, sobresale el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica de la Universidad Nacional de Mar del Plata y la Universidad Nacional de la Plata.

Figura 11. Principales autores de Latinoamérica y el caribe donde se hace investigación de alto nivel sobre la mullita en los países

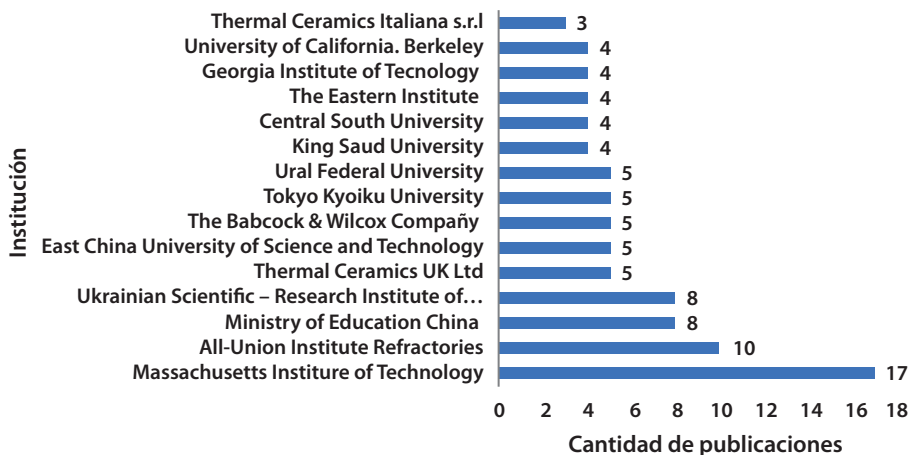


Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

Como se puede observar en la Figura 11, el autor con más producción en la región es Romualdo R. Menezes de la Universidad Federal de Campina Grande, Brasil, seguido de María Andres Camerucci del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de Mar del Plata y Esteban Aglietti de la Universidad Nacional de la Plata, ambos autores de la Argentina.

Como ya se expresó al inicio de este apartado, se utilizó la opción complementaria de búsqueda “ladrillos refractarios” a fin de conocer quiénes son los principales referentes a nivel internacional. Las figuras 12 y 13 muestran los resultados encontrados.

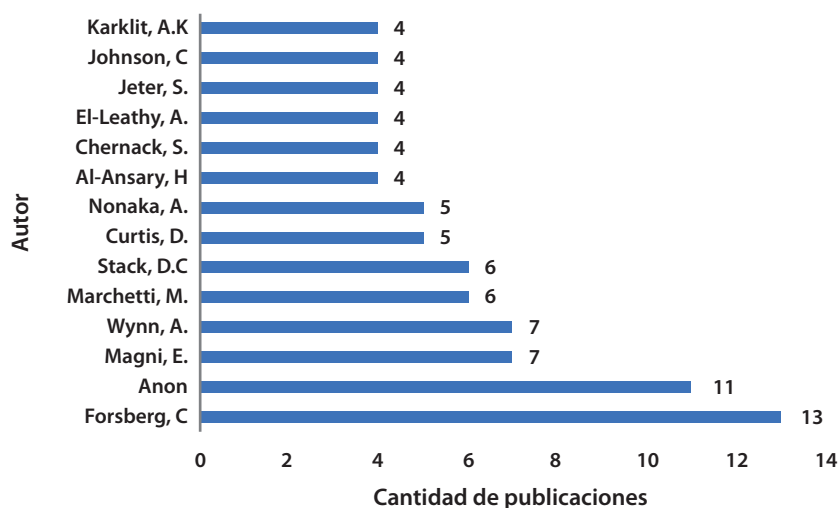
Figura 12. Principales instituciones donde se hace investigación de alto nivel sobre ladrillos refractarios



Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

Las instituciones de mayor relevancia que dedican sus esfuerzos al desarrollo de materiales refractarios son el Instituto Tecnológico de Massachusetts de los Estados Unidos, All-Union Institute of Refractories ubicado en Rusia e investigaciones asociadas al Ministerio de educación de China. En este caso, también es importante resaltar el Ukrainian Scientific-Research Institute of Refractories, el cual también sobresale en las investigaciones sobre mullita.

Figura 13. Principales autores que hacen investigación de alto nivel sobre ladrillos refractarios



Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

En el caso de los ladrillos refractarios, sobresalen autores como Charles Forsberg del MIT en los Estados Unidos y el equipo de trabajo de Wynn A., Magni E. y Marchetti M.

A continuación, se hará la descripción del conocimiento generado a nivel internacional asociado con el estudio de la mullita, con especial énfasis en su aplicabilidad como material refractario. La descripción incluye temáticas como rutas de síntesis, métodos de conformado, técnicas de caracterización de la fase, materias primas tradicionales usadas, materias primas no convencionales, propiedades tecnológicas, cambios en la porosidad, morfología y publicaciones tipo *review*, que aportan un amplio panorama sobre el tema de la mullita y su aplicabilidad.

Con relación a las publicaciones tipo *review*, se encontraron cinco trabajos en las bases de datos disponibles. Estas publicaciones fueron realizadas entre los años 1977 y 2015. Los documentos tocan temas como la estructura de la mullita, composición química, aplicaciones y los cambios que producen las materias primas durante la síntesis (Scheider *et al.*, 2015; Sadik *et al.*, 2014; Cividanes *et al.*, 2010; Schneider *et al.*, 2008; Anggono, 2005; Aksay *et al.*, 1991; Chaudhuri, 1977).

Respecto a las rutas de síntesis, se evidencia la síntesis a través de procesos de sinterización y/o fusión, acompañados en algunos casos con procesos mecánicos (molienda) o ajuste de la atmósfera del horno (oxidante o reductora). Destacan el uso de la tecnología spray-plasma, spray-pirólisis, mezclas sol-gel, policondensación hidrolítica de alcóxidos, reacción en fase de vapor (CVD), sinterización láser, sinterización de microondas y el uso de atmósferas de aire, oxígeno, nitrógeno, argón, hidrógeno, amoníaco y dióxido de carbono (Cividanes *et al.*, 2010; Goodridge *et al.*, 2007; Piluso *et al.*, 1996; Mackenzie *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 1995; Pask y Tomsia, 1991; Okada y Otsuka, 1989; Yoldas y Partlow, 1988; Kanzaki *et al.*, 1985; Rodrigo *et al.*, 1985; Mazdiyasi y Brown, 1972; Cohen *et al.*, 1972).

Sobre los métodos de conformado, como ya se ha expresado con anterioridad, suelen utilizarse el moldeo por extrusión (Okada *et al.*, 2009; Kaya *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004), colado y prensado (Chargui *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2013; Sainz *et al.*, 2000), siendo este último uno de los más comunes debido al control que se puede tener de la variable presión. Uno de los mejores referentes encontrados en la literatura es el trabajo de doctorado de Moreno (2014), el cual evalúa las tres técnicas para la obtención de mullita y pone de manifiesto las ventajas de la extrusión para obtener esta fase.

En relación con las materias primas, se ha identificado en la literatura que la caolinita juega un rol muy significativo a la hora de producir mullita (Sahnoune *et al.*, 2008; Chakraborty y Ghosh, 1978; Belloto *et al.*, 1995). Este mineral en compañía de óxidos de aluminio (bauxita, bohemita, gibbsita) son los compuestos más comunes a la hora de fabricar mullita a nivel industrial (Aguilar *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 1994; Mesa, 2011). Además de estos minerales, se ha evidenciado en la literatura el uso de otros materiales como las cenizas volantes, cenizas de cascarilla de arroz, lodos de la industria del aluminio y otros sustituyentes de la caolinita, como la moscovita, bentonita y los minerales del grupo de la sillimanita (Serra *et al.*, 2016; Da silva *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2008; Rodríguez *et al.*, 2003).

Adicional a las materias primas anteriormente expuestas, se evidenció en la literatura la experimentación con algunos aditivos que promueven la formación de mullita, contribuyen a disminuir la temperatura de síntesis o promueven cambios morfológicos o topográficos en el material sólido obtenido. Destaca, por ejemplo, la adición de carbonatos de elementos alcalinos para favorecer la formación de mullita a baja temperatura, siendo este proceso favorecido por el carbonato de potasio (Yamuna y Lalithambika, 2002). Resalta también el uso de ácido fosfórico para interactuar con la caolinita a fin favorecer la formación de mullita, debido a la salida del aluminio de la red de la caolinita (Sahnoun *et al.*, 2012). De igual manera, la adición de $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y pequeñas cantidades de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al caolín permitió la obtención de cristales de mullita muy alargados o filamentos (Kim *et al.*, 2009). Materiales porosos con alta presencia de mullita fueron obtenidos

al utilizar minerales arcillosos ricos en materia orgánica (Bai, 2010), la adición de chamotas (Djangang *et al.*, 2008) o, más interesante aun por el resultado, la utilización de almidones de papa para generar porosidades de hasta 60 % (Barea *et al.*, 2005a; Barea *et al.*, 2005b)

En cuanto al tema de caracterización y técnicas utilizadas, existe una gran cantidad de publicaciones al respecto. Gran parte de estos trabajos se han centrado en tratar de describir los mecanismos de reacción para la obtención de la mullita a través de la ruta de sinterización, especialmente cuando se utiliza caolinita como materia prima. Sobre este último aspecto aún existe discrepancia sobre las reacciones que se dan y sobre las fases que se forman en el transcurso de la cocción (aumento de la temperatura). Muchos estudios se han realizado sobre las transformaciones de la caolinita hacia metacaolin y de esta última fase a las transformaciones que se dan entre 900 °C y 1000 °C. En estos trabajos, algunos autores afirman que inicialmente se forman fases tipo espinela (Sonuparlak *et al.*, 1987; Chakraborty *et al.*, 1978; Brindley y Nakahira, 1959a; Brindley y Nakahira, 1959b), mientras otros aseguran que es mullita primaria lo que se forma en vez de la espinela (Castelein *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 1999).

El uso de diferentes técnicas robustas ha permitido tener buenos datos sobre las propiedades fisicoquímicas de la mullita y los procesos de formación. Por ejemplo, a partir de difracción de rayos X a parte de la identificación cualitativa de la fase, se ha podido hacer un refinamiento de la celda cristalina. Mediante la técnica, se ha podido establecer que existe una mullita tetragonal en temperaturas inferiores a los 1200 °C y mullita ortorrómbica en temperaturas más elevadas (Ban y Okada, 1992; Li *et al.*, 1991); estos mismos autores también exploran el uso del refinamiento con la relación Si/Al de la fase mullita a fin de estimar su composición química.

La espectroscopia de infrarrojos (FTIR) también ha sido usada para caracterizar la mullita. Ruscher y sus colaboradores (1996), por ejemplo, demostraron que mediante FTIR es posible obtener correlaciones de tipo químico (relación Si/Al) a fin de identificar entre una mullita 3:2 o una mullita 2:1, haciendo una revisión de las bandas en la región entre 1100 y 1200 cm⁻¹. Muchos otros investigadores han establecido las bandas de vibración de la mullita y los cambios estructurales que ocurren en las materias primas hasta llegar a obtener la fase (Voll *et al.*, 2002; Beran *et al.*, 2001; Mackenzie, 1972).

La microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión con sus atributos complementarios (microquímica y difracción) han sido usadas para caracterizar la mullita y los cambios topográficos ocasionados por algún tratamiento en particular. Mediante la técnica se han logrado diferencias de dos o más tipos de morfologías conocidas como mullitas primarias, secundarias e incluso terciarias (Sainz *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 1999; Jovani *et al.*, 1979). Estos cambios morfológicos parecen estar asociados a los cambios estructurales ya descritos en el uso de la técnica de difracción de rayos X.

Análisis térmico gravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis dilatométrico también han sido utilizadas para caracterizar el proceso de formación de mullita a partir de sus materias primas. Respecto a la termogravimetría, la investigación se centra en identificar dónde se evidencian cambios de masa y la cuantificación de esta. En el caso de las arcillas, se analiza la humedad contenida en la misma, la deshidroxilación, oxidación de materia orgánica y descomposición de carbonatos. Algunos aspectos similares se analizan para los minerales de aluminio usados para la formulación de la mullita o el uso de otras materias primas no convencionales (Dong *et al.*, 2008; Sahnoune *et al.*, 2008; Chakraborty, 2003; Castelein *et al.*, 2001; Sonuparlak *et al.*, 1987).

Por lo general, el TG juega un rol significativo en la caracterización debajo de los 1000 °C; arriba de esta temperatura no se evidencian cambios significativos en la masa analizada. La calorimetría diferencial de barrido juega un rol más significativo en el proceso de producción de mullita, resulta de interés conocer la cantidad de calor liberado por fenómenos de recristalización en la región entre 900 °C y 1000 °C, así como entre 1100 °C y 1300 °C. Estos eventos están asociados a la cristalización de mullita y/o la formación de cristobalita (en el segundo rango de temperaturas). Un dato interesante aquí evidenciado es que la velocidad de calentamiento y la forma como ha sido dispuesto el material (polvo o compactado) generan cambios (desplazamientos) en los eventos de calor identificados y puede acelerar o ralentizar la formación de mullita (Sahnoune *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2004; Chakraborty, 2003; Castelein *et al.*, 2001; Sonuparlak *et al.*, 1987). Con relación a la dilatometría, aunque su uso no es tan común, hay trabajos como el de Dong y colaboradores (2008) donde se hacen correlaciones importantes como, por ejemplo, que la formación de mullita secundaria genera pequeños efectos de expansión en el material. De igual manera, destaca los datos reportados por Mazdiyasi (1972) y Schneider (1990).

La resonancia magnética nuclear también ha sido empleada como técnica de caracterización estructural y química en el proceso de síntesis de mullita, con ella se pueden identificar cambios en la transformación de la caolinita a metacaolinita y de aquí a las demás fases hasta llegar a formar mullita. Desde el punto de vista químico, la técnica permite estimar el valor de x en la fórmula de los minerales del grupo de la sillimanita (Gomes y François, 2000; Sanz *et al.*, 1988; Mackenzie *et al.*, 1985).

Finalmente, existen algunas técnicas no tan comunes que han sido utilizadas en el proceso de caracterización, como por ejemplo la espectroscopia Mössbauer y la resonancia paramagnética electrónica, útiles para determinar el ambiente químico y estructural de átomos de hierro en la mullita (Schneider y Rager, 1986). Otro aspecto importante que es necesario destacar son los métodos de cuantificación de la mullita; la mayoría fundamenta sus cuantificaciones en la difracción de rayos X, sin embargo, existen algunos trabajos que hacen uso de tratamientos ácidos a

fin de estimar la concentración de mullita en el cerámico obtenido (Mesa, 2011; Sánchez, 1965).

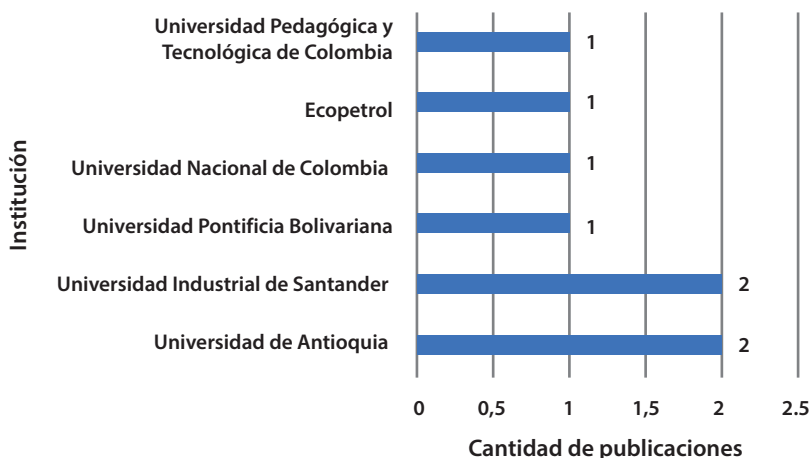
Sobre las propiedades tecnológicas de la mullita, se evidencian también varios trabajos en la literatura. Por ejemplo, se evalúa el efecto de la presencia de mullita en la resistencia mecánica del gres porcelánico (Martín, 2013), metodologías de resistencia al choque térmico (Hamidouche *et al.*, 2003), cambios en la conductividad térmica (Barea *et al.*, 2005b; Gong, 2013), resistencia a la flexión (Kanzaki *et al.*, 1985) y a la fractura (Mah y Mazdiyasi, 1983), propiedades elásticas (Ledbetter *et al.*, 1998), expansión por calentamiento (Mazdiyasi *et al.*, 1972). El *review* de Schneider *et al.* (2015) presenta datos similares, además de información asociada a propiedades eléctricas y ópticas.

3.2 La investigación a nivel nacional

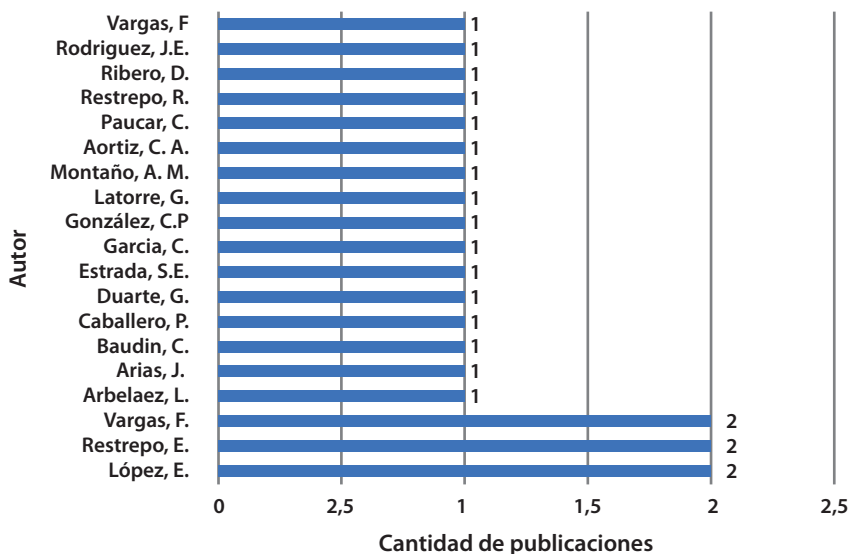
Con el estado del arte en el entorno nacional se sigue la misma dinámica que en el caso internacional. Es decir, primero se presenta información estadística y posteriormente se hace la descripción del conocimiento que se ha desarrollado en el país con relación a la mullita y los ladrillos refractarios.

Inicialmente, se muestran cuáles instituciones e investigadores de Colombia han contribuido a generar conocimiento de alto nivel en el tema de la mullita. Los resultados se presentan en las figuras 14 y 15.

Figura 14. Instituciones colombianas con publicaciones de alto nivel relacionadas con la mullita



Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

Figura 15. Autores colombianos con publicaciones de alto nivel relacionadas con la mullita

Fuente: elaborado con información de la plataforma Scopus.

De las figuras 14 y 15 se observa cómo este campo de estudio es privilegiado en las universidades públicas; solo aparece en el listado una institución privada. Se evidencia que es escasa la producción de alto nivel disponible en la plataforma Scopus de las instituciones colombianas. En relación con los investigadores, se observa una gran cantidad de ellos, sin embargo, parece no haber continuidad en publicaciones asociadas al tema de la mullita. Los autores con mayor cantidad de publicaciones están asociados a la universidad de Antioquia.

Para tener una mayor visión de la realidad, se hizo una revisión detallada de la investigación en el tema de la mullita haciendo búsqueda en bases de datos del entorno latinoamericano, repositorios institucionales y bibliotecas de las universidades del país. Los resultados se presentan en la Figura 16.

Figura 16. Panorama completo de la investigación sobre materiales refractarios en Colombia**Investigación en materiales refractarios – Estado de arte**

Fuente: elaboración propia.

Sobre la información de la Figura 16, se puede evidenciar que, aunque se haya hecho una revisión detallada sobre el tema, el conocimiento generado sobre ladrillos refractarios (incluido los de mullita) sigue siendo muy poco.

Como bien indica la Figura 16, solo se evidenciaron tres artículos y una tesis de maestría que tratan directamente la obtención de mullita para su uso como material refractario. Aun así, solo la tesis de maestría (Mesa, 2011) es la que utiliza materias primas de origen natural para la obtención de la mullita. Este trabajo resulta ser el único referente que guarda una relación importante con la presente investigación.

Con relación a los artículos, resalta los trabajos de Carlos Paucar de la Universidad Nacional de Colombia de la sede Medellín. Las publicaciones priorizan el uso de materias primas sintéticas para la obtención de mullita, periclusa y cordierita, buscando rutas para disminuir la temperatura de síntesis de estas fases (Tabares *et al.*, 2014; Paucar *et al.*, 2009; Ribero *et al.*, 2009; Ribero *et al.*, 2007; Ribero *et al.*, 2007b).

Se evidenció la producción de mullita por investigadores de la Universidad de Antioquia y Universidad Industrial de Santander a partir de catalizadores usados de la industria del petróleo (Vargas *et al.*, 2018).

Sobre los demás trabajos que buscan la construcción de ladrillos refractarios, su profundidad en el tema es bastante limitada. La gran mayoría de trabajos se enfocan en identificar su composición química y el carácter refractario a partir de la prueba de cono pirométrico equivalente (Ayala *et al.*, 2010; Sánchez *et al.*, 2014; Quintero *et al.*, 1998; Guarín *et al.*, 2021).

Un caso particular entre los trabajos realizados en el país es el uso de técnicas de recubrimiento sobre los refractarios, evidenciándose el uso de materiales como silicatos de zirconio y materias primas no convencionales como recubrimiento (Cardona y Vargas, 2019; Cadavid *et al.*, 2018).

3.3 La investigación a nivel regional

En el entorno regional no se evidenciaron investigaciones enfocadas a la síntesis de mullita de forma directa. Aun así, se encontraron varios trabajos que tratan sobre la fabricación de ladrillos refractarios, conductividad térmica de materiales, presencia de mullita en cerámicos tradicionales y evaluación de mampostería para aislamiento térmico. Todos estos trabajos están asociados a investigadores de la Universidad Francisco de Paula Santander, entre los que sobresalen Jorge Sánchez Molina y Gabriel Peña Rodríguez.

En relación con los ladrillos refractarios, se encontraron dos publicaciones (Guarín *et al.*, 2021; Sánchez *et al.*, 2014) y dos trabajos de pregrado (Peñaloza y Toloza, 2013; Sanguino y Fuentes, 2009). Los trabajos se enfocan en el uso de diferentes arcillas y lodos de plantas de tratamiento de agua potable, evaluando propiedades tecnológicas de ladrillos (absorción de agua, resistencia mecánica) y resistencia pirométrica (uso del cono pirométrico equivalente).

Otros trabajos se han enfocado en la conductividad térmica de mampostería o de materias primas que podrían ser útiles para fabricar materiales refractarios, como en el caso de la ceniza volante (Sánchez *et al.*, 2019a; Peña *et al.*, 2014; Portillo, 2014; Peña *et al.*, 2010, Sánchez *et al.*, 2018; Monroy y Mora, 2005; Monroy *et al.*, 2005).

También se evidenciaron algunos trabajos donde se evalúa el efecto de geometrías sobre la conductividad térmica de materiales de uso en construcción de obras civiles (Peña *et al.*, 2014b; Narváez *et al.*, 2019a; Narváez *et al.*, 2019b; Colmenares *et al.*, 2019).

Finalmente, se evidenciaron algunos trabajos como los de Álvarez y su equipo de trabajo (2017), Sánchez y colaboradores (2019a y 2019b), en los que se puede constatar la presencia de mullita en los materiales cerámicos que fueron elaborados, aunque ninguno de esos trabajos está direccionado al estudio de la mullita.

CAPÍTULO 4

ASPECTOS METODOLÓGICOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Difracción de rayos x

Las materias primas, así como los cerámicos obtenidos en los diferentes tratamientos, fueron inicialmente molturados en un mortero de ágata. El material fue sometido a un proceso de reducción de grano hasta lograr que todo el material atravesara la malla del tamiz 325 tyler, a fin de ser llevado al equipo de difracción de rayos X.

Un difractómetro de polvos, marca Bruker modelo D8 Advance con Geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones: voltaje: 40 kV; corriente: 40 mA; rendija de divergencia: 0,6 mm; rendija Soller Primario: 2,5°; tipo de barrido: a pasos; muestreo: 0,02035° 2Theta; rango de medición: 3,5-70,0° 2Theta; tiempo de muestreo: 0,6 segundos; radiación: CuK α 1; filtro: níquel; uso de Anti-dispersor de aire: sí; detector lineal: LynxEye; fue usado para los análisis cualitativos y cuantitativos. Se utilizó el método de Rietveld para la cuantificación tanto de las fases cristalinas como de la fracción amorfa presente en la muestra. En este último caso, se utilizó un estándar interno (*Aluminum oxide, Corundum, α -phase*) correspondiente al 20,0%.

4.2 Espectrometría de infrarrojos

Se realizó una caracterización estructural usando espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), para ello se hizo uso de un equipo marca Shimadzu, modelo FTIR 8400S. Antes de realizar el ensayo, la muestra (cristales extraídos de las arcillas, con la ayuda de lupa binocular) fue secada previamente a 120 °C durante dos horas. Se tomó 1,0 mg de muestra y se mezcló con 100,0 mg de KBr (también previamente secado), se realizó la homogenización y se colocó en un pastillador, el cual posteriormente fue llevado a una prensa manual marca Carver modelo 4350L en la que se aplicó una presión de diez toneladas métricas. Las condiciones de captura de información en el equipo fueron: modo transmitancia, rango de barrido entre 400cm^{-1} y 4000cm^{-1} , resolución de 4 cm^{-1} y número de escaneos igual a 48. El *software* de trabajo fue el IR Solution versión 1.4.

4.3 Composición química

La fluorescencia de rayos fue utilizada para establecer la composición (bulk) de las materias primas y de los materiales, luego de la concentración gravimétrica. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca BRUKER modelo S8 TIGER (longitud de onda dispersiva de 4 KW) con las siguientes características para la medida:

- Tipo de detector: centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos).
- Fuente de rayos X: tubo de rodio (Rh).
- Goniómetro: de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

La cuantificación se realizó mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U). Las pérdidas de calcinación para completar la prueba se realizaron con una velocidad de calentamiento de $3,08\text{ °C/minuto}$ hasta una temperatura de 950 °C , manteniendo dicha temperatura durante dos horas.

4.4 Análisis térmico gravimétrico y calorimetría

La caracterización de los materiales se realizó en un equipo SDT Q600 de TA Instruments, empleando atmósfera de aire (100 ml/min), un gradiente de calentamiento de 10 °C/min y un rango de barrido entre 25 °C y 1150 °C . Crisoles de alúmina fueron empleados para albergar la muestra y también como material de referencia. La interpretación de los termogramas se realizó en el *software* TA Universal Analysis de TA Instruments.

4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

El estudio de la morfología y el microanálisis químico fue realizado en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6490LV. El tratamiento de recubrimiento se realizó con oro, usando un equipo marca Denton Vacuum, desk IV.

4.6 Dilatometría

Se utilizó un dilatómetro marca NETZSCH modelo DIL 402 C. Se trabajó con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de 1200 °C, utilizando probetas de 25 mm × 6,5 mm*6,5mm y una atmósfera de aire natural. Las probetas, en el caso de los cerámicos, fueron cortadas del mismo material y pulidas manualmente hasta alcanzar las dimensiones. En el caso de las arcillas, estas fueron compactadas inicialmente en la prensa hidráulica a 60 bares de presión, cortadas y pulidas también de forma manual hasta alcanzar las dimensiones anteriormente mencionadas.

4.7 Conductividad térmica

El establecimiento del valor de conductividad térmica se hizo en un equipo analizador de Constantes Térmicas Hot Disk modelo TPS 500 S de Thermtest - *Thermal conductivity instruments*, operando a temperatura ambiente por el método fuente de plano transitorio (TPS) que se realiza conforme a la Norma ISO 22007-2. La potencia aplicada en el ensayo fue de 200 mW y un tiempo de medición de 40 segundos.

4.8 Resistencia pirosfópica

La resistencia pirosfópica (cono pirométrico equivalente) de las muestras cocidas se estableció de acuerdo con los lineamientos de la norma ASTM C24-09. En el proceso se utilizó un horno de la marca Terrigeno, modelo D8. El conformado del cono se realizó utilizando únicamente agua, posteriormente se realizó el secado natural.

4.9 Resistencia a la compresión

La resistencia mecánica a la compresión se determinó siguiendo las directrices de la norma NTC-682. Se utilizó un equipo de la marca Gilson Company, modelo MC-250P para recopilar información. Se utilizaron muestras cortadas del ladrillo original para realizar la prueba. Las dimensiones de las muestras fueron 5,0 cm * 7,0 cm * 2,9 cm. La carga se aplicó sobre la “cara tabla” de la muestra, pues es en esta posición en la que se suelen colocar los ladrillos refractarios para formar las paredes del horno colmena.

4.10 Absorción de agua

El porcentaje de absorción de agua fue establecido siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C20-00. Se utilizó una balanza Ohaus con resolución de 0,1g en el pesado de las muestras, así como una estufa marca Gabbrielli para el secado de estas.

4.11 Contracción de secado/cocción

Las contracciones de secado y cocción se han establecido siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C326-03: *Standard test method for drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays*. De igual manera, se tuvo en cuenta la norma NTC 676 sobre refractarios, métodos de ensayo para determinar el tamaño, medidas dimensionales y densidad aparente de ladrillos refractarios aislantes. Se utilizó un calibrador digital marca Mitutoyo para las mediciones de longitud.

4.12 Análisis cualitativo/cuantitativo de la mullita

A partir de los patrones de difracción de rayos X, se utilizó la intensidad de los planos de reflexión de la mullita para relacionar la mayor o menor concentración de mullita entre los diferentes tratamientos realizados. Los tratamientos que mostraron mejores resultados en el análisis cualitativo fueron sometidos también al análisis de difracción de rayos X, pero en este caso incluyendo refinamiento Rietveld a fin de cuantificar la cantidad de fases cristalinas presentes, así como la fracción amorfa; en este último caso usando estándar interno para tal fin (corindón). Este proceso fue realizado en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, donde tienen establecido esta metodología desde hace años.

4.13 Materias primas empleadas

Material arcilloso. Se caracterizaron cinco materiales arcillosos en este trabajo. Dos de las muestras provienen de un frente de explotación asociado al grupo geológico guayabo (GG-1 y GG-2), en la zona entre el municipio del Zulia y San Cayetano, Norte de Santander. La Figura 17 muestra un registro fotográfico del frente de extracción.

Figura 17. Registro fotográfico de la extracción de material arcilloso grupo Guayabo



Fuente: elaboración propia.

Las otras tres muestras (FC-1, FC-2 y FC-3) fueron recolectadas de la región norte de la ciudad de Cúcuta en el sector Cerro Tasajero, asociado con la formación geológica carbonera. Un registro fotográfico de los frentes de recolección se aprecia en la Figura 18.

Figura 18. Registro fotográfico de la extracción de material arcilloso formación carbonera



Fuente: elaboración propia.

Cenizas de termoeléctrica. La central Termotasajero abastece de energía al departamento Norte de Santander. El consumo de carbón mineral en sus instalaciones es cercano a las 60.000 toneladas por mes. Luego de la combustión, queda un residuo cercano al 8 %, es decir unas 5.000 toneladas de cenizas, material que en un estudio previo se ha demostrado que posee una concentración de aluminio superior a la evidenciada en las arcillas de la zona (Sánchez, 2018).

4.14 Concentración de fases arcillosas

Debido al alto contenido de fases minerales diferentes a la caolinita en las arcillas de la región (Álvarez *et al.*, 2018), se hace necesario probar algunos tratamientos a fin de aumentar la concentración de esta fase del grupo de las arcillas, debido a sus bondades para la fabricación de mullita (Lee *et al.*, 2008).

En este trabajo se exploraron dos procedimientos establecidos por el servicio geológico de los Estados Unidos de América (USGS) para el análisis de arcillas. El primer método se trata de la decantación recuperando la fracción flotante, la cual posteriormente fue evaporada con el fin de obtener solo los sólidos más finos para su posterior caracterización química (relación Si/Al).

4.15 Molienda de las mezclas establecidas

La molienda en seco de la arcilla se realizó con un molino de martillos de laboratorio marca Servitech modelo CT-058. Además, se utilizó un tamiz 12 tyler como referente de granulometría.

4.16 Técnicas de conformado utilizadas

Se realizó un prensado semiseco, para ello se utilizó una prensa hidráulica de laboratorio marca Gabrielli, con molde circular y una presión de 30 bares. En el caso del prensado, el material molido fue humectado hasta alcanzar un valor de humedad cercano al 6 % a fin de facilitar el conformado.

4.17 Proceso de secado de muestras conformadas

Las probetas, una vez conformadas, fueron sometidas a un proceso de secado natural en ambiente de laboratorio (28 °C aproximadamente) durante 24 horas a fin de no generar tensiones en el material conformado (salida rápida y no homogénea de humedad en la superficie de la probeta). Posteriormente, las probetas se llevaron a una estufa de secado con calentamiento de resistencia eléctrica durante otras 24 horas a una temperatura de 110 °C, antes de pasar al proceso de cocción.

4.18 Proceso de cocción de las muestras

Las muestras secas fueron sometidas al proceso de cocción. Las quemadas fueron realizadas en un horno de laboratorio marca Gabrielli con calentamiento de resistencia eléctrica, el cual logra alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C. Se tomó una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una mesa de 30 min al alcanzar la temperatura final. Es importante resaltar que no fue posible subir más la temperatura del horno. En las pruebas realizadas a 1250 °C se determinó que las resistencias ya dejaron de funcionar.

CAPÍTULO 5

DIAGNÓSTICO DE LOS REFRACTARIOS USADOS ACTUALMENTE

Este apartado consta de dos secciones. La primera sección trata de mostrarle al lector qué es el horno colmena y cuáles son los defectos más usuales que se pueden evidenciar a nivel macroscópico. La segunda sección muestra los resultados de caracterización de muestras de ladrillos recolectados, resaltando sus ventajas y desventajas.

5.1 Características generales de los hornos colmena

Como ya se ha mencionado anteriormente, la zona metropolitana de Cúcuta cuenta con una gran cantidad de empresas que se dedican a la fabricación de materiales cerámicos de construcción, las cuales cuentan en sus procesos de cocción hornos de llama invertida mejor conocidos en la zona como hornos colmena.

Debido a su carácter intermitente y a los tipos de productos que se fabrican (baldosa no esmaltada, tejas, ladrillos, bloques), estos hornos realizan ciclos de calentamiento/enfriamiento que pueden llegar a durar hasta una semana, alcanzando temperaturas máximas de cocción en la zona central del horno de cerca 1080 °C. Bajo esta restricción técnica, se hace necesario que los materiales que se usen en la construcción del horno posean unas características especiales a fin de realizar un proceso eficiente. Aspectos como resistencia pirosfópica (punto de ablandamiento), baja conductividad térmica, bajas dilataciones y resistencia al

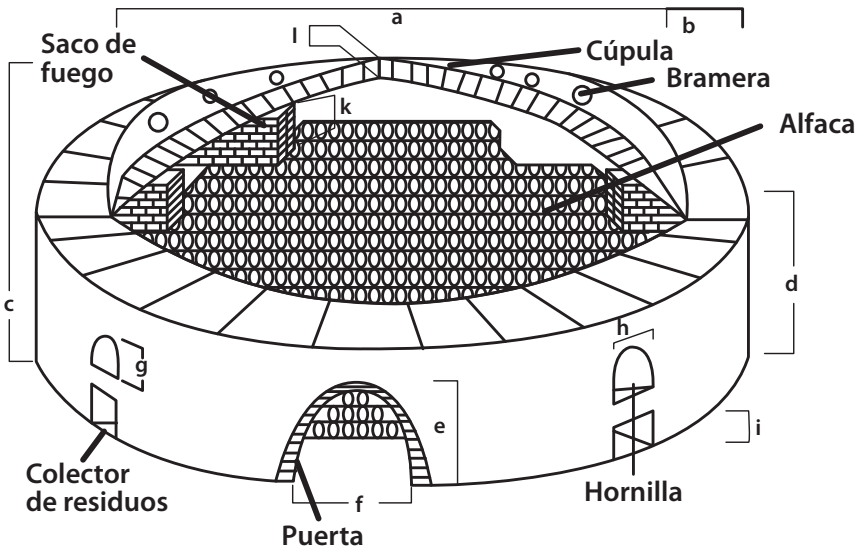
choque térmico son algunas de estas características que deberían ser tenidas en cuenta en el momento de la construcción acorde con la literatura (Brosnan, 2004).

Un caso similar se da en las empresas que realizan coquización, las cuales utilizan una tecnología similar a la de la industria cerámica. En este caso, se alcanzan temperaturas cercanas a los 1000 °C en los hornos colmena cargados con el carbón durante la etapa de pirolisis. Sin embargo, en los túneles por donde circulan los volátiles y en la zona de combustión de estos antes de desembocar en la chimenea, las temperaturas fácilmente pueden superar los 1300 °C. Además de la temperatura, es común en el proceso rociar con agua el coque para acelerar el enfriamiento, lo cual trae consigo un efecto de estrés térmico sobre la pared del horno. Este hecho, al igual que en la industria cerámica, conlleva a resaltar la importancia del uso de materiales de alta calidad con el fin de reducir pérdidas de calor, tiempos más largos de cocción y mayores costos de mantenimiento de estas unidades de producción.

En este apartado se hace una descripción de las principales características encontradas en los hornos colmena de la región, haciendo énfasis en las características de los materiales usados para su elaboración, que es el centro de atención de esta obra.

Para comenzar, se hace necesario hacer una descripción del horno colmena usado en la industria cerámica a fin de comprender los elementos esenciales de su diseño, los cuales de una u otra forma afectan la eficiencia del proceso. La Figura 19 muestra un esquema de este tipo de horno, el cual es presentado en el trabajo de Betancur y Gelves (2006).

Figura 19. Esquema del horno colmena de la industria cerámica regional



Convenciones	
A: Diámetro interno	g: Altura de la hornilla
b: Espesor de pared	h: Ancho de la hornilla
C: Altura del horno	I: Altura del colector
d: Altura hasta la base de la cúpula	J: Espesor de la cúpula
E: Altura de la puerta	K: Altura del saco de contención

Fuente: Pabón y Patiño (2001).

Como se puede ver en la imagen, este tipo de horno es de tipo cilíndrico, cuyo diámetro interno puede variar entre los 7 y 13 m, siendo el más típico el de 11 metros. El espesor de la pared varía según el tamaño del horno y la empresa. Se han evidenciado espesores desde 0,8 m (en hornos de 9 metros de diámetro) hasta los 1,8 metros en los hornos más grandes. La medida más común en la zona es de 1,10 metros de espesor (Betancur y Gelves, 2006). Con relación a la altura del cilindro, se evidenciaron datos entre 2,7 m y 3,5 m según la altura del horno; el dato más común es 2,9 m.

La altura total del horno puede variar entre 4,9 y 6,5 m, siendo el dato más típico el de 5,5 m. Con esta información es fácil describir las características de la cúpula (especies de casquete cilíndrico) del horno. Esto es, el diámetro de la cúpula sería el mismo que el diámetro interno del horno y su altura se estimaría con la diferencia entre la altura del cilindro y la altura total del horno. El espesor de la cúpula varía entre 0,31 m y 0,45 m, siendo el valor más común 0,31 metros. La cúpula contiene varios orificios denominados brameras (estos anillos están hechos en hierro), los cuales permiten la liberación del vapor de agua durante las primeras horas del proceso. Posterior a ello, estos orificios se cierran y solo se vuelven a abrir al

llegar a la etapa de enfriamiento. La cantidad de brameras es por lo general igual al número de hornillas.

De igual manera, el horno posee dos puertas de arco por donde se carga y descarga el material. El sellado de las puertas, una vez cargado el horno, se hace con material cerámico de tipo bloque de la misma arcilla de la zona, el cual se cambia cada vez que se realiza una quema o cocción. Las dimensiones de las puertas varían según el tamaño del horno, el ancho puede variar entre 1,13 y 1,70 m y el alto entre 1,85 y 2,75 metros. Los datos más típicos son 1,30 en el ancho y 1,90 m en el alto.

La alimentación del combustible (carbón en casi todos los casos), se hace a través de las hornillas (con soporte o parrilla metálica), cuya cantidad varía entre 8 y 14 de acuerdo con el diámetro interno del horno. Las dimensiones de las hornillas varían según el tamaño del horno, el ancho puede variar entre 0,30 y 0,55 m y el alto entre 0,28 y 0,5 metros. Los datos más típicos son 0,45 m en el ancho y 0,38 m en el alto.

El piso del horno, como se aprecia en la imagen, posee unos orificios que permiten la salida de los gases de combustión hacia la chimenea (tiro natural). El nombre que suele darse a cada unidad de construcciones es “alfalca”. La Figura 20 muestra un registro fotográfico de este material.

Figura 20. Alfalcas usadas al interior del horno colmena de la industria cerámica



Fuente: elaboración propia.

Finalmente, en el interior del horno se encuentran los sacos de fuego, los cuales permiten el flujo de calor hasta la cúpula del horno y protegen al material fabricado de la exposición directa a la llama que se genera en las hornillas. El tamaño de los sacos de fuego es diferente entre hornos y empresas: la altura de los mismos puede variar entre 1,30 m y 1,60 m, el ancho exterior entre 1,35 m y 1,40 m y el ancho

interior es de 0,90 m. La longitud entre la pared del horno y la cara interna de la pared del saco de fuego es de 0,50 m aproximadamente. La zona de los sacos de fuego junto con las cámaras de combustión u hornillas debe soportar las mayores temperaturas de trabajo del horno. Este hecho trae consigo la necesidad de que los materiales usados en esta zona tengan una muy alta resistencia pirosférica a fin de evitar la fusión del material y su posible derrumbamiento.

Con relación a los hornos colmena de la industria de coquización, sus características difieren en algún modo de los usados en las ladrilleras. Estos solo están conformados por la sección circular, no tienen hornillas ni sacos de fuego, solo tienen un acceso en la parte de la cúpula, así como solo una única puerta, usada para la descarga del coque. Tampoco tienen el piso hecho con alfalcas y se conectan lateralmente con el ducto de evacuación, el cual lleva los volátiles ricos en carbono e hidrogeno, además de dióxido y monóxido de carbono, a la cámara de combustión, ubicada antes de la chimenea. Es allí donde las temperaturas fácilmente pueden superar los 1300 °C. En la Figura 21 se muestran algunas de las características de estos hornos.

Figura 21. Características de hornos colmena para coquización de carbón



Figura 22. Características de hornos colmena para coquización de carbón (continuación)



Fuente: elaboración propia.

Una vez mostradas las características de los hornos, es importante reconocer los materiales de los que están hechos actualmente, así como algunos elementos de tipo técnico-económico durante su construcción, operación y mantenimiento de estos.

Desde el punto de vista de los materiales usados, se ha identificado que tanto en la industria ladrillera como en las coquizadoras no se usan ladrillos refractarios con altos estándares de calidad. Los proveedores actuales son empresas con un alto carácter artesanal, ubicados en la zona metropolitana de Cúcuta y en el departamento de Cundinamarca en la vía Ubaté-Zipaquira. Ninguno ofrece fichas técnicas con información completa sobre las propiedades tecnológicas de los ladrillos fabricados, aunque esto no quiere decir que el producto no sea bueno. La Figura 23 muestra un registro fotográfico de los diferentes ladrillos utilizados en los hornos colmena de la zona.

Figura 23. Registro fotográfico de los ladrillos usados actualmente en los hornos colmena

Fuente: elaboración propia.

5.2 Resultados de la caracterización realizada

En la presente obra se recolectaron cuatro muestras de estos materiales, los cuales fueron analizados bajo diferentes técnicas (ver apartado metodológico) a fin de conocer su composición química y mineralógica. Se analizaron los aspectos topográficos, conductividad térmica, resistencia pirosópica, propiedades de expansión térmica, porosidad y resistencia mecánica a la compresión. La Tabla 8 muestra la codificación dada a estos materiales

Tabla 8. Codificación de las muestras recolectadas

Muestra	Código
1	CUC-1
2	CUC-2
3	CUN-1
4	CUN-2

Fuente: elaboración propia.

Todos estos materiales fueron comparados con un material refractario de referencia, cuya información comercial es suministrada por una empresa altamente especializada en fabricar esta clase de materiales, pero cuyo costo unitario resulta

muy elevado para ser utilizado en las empresas de la zona, ya que el costo máximo de adquisición reportado por los constructores consultados no debería superar los 1.500 pesos puesto en obra.

Tabla 9. Datos de referencia de un proveedor de ladrillos refractarios y aislantes

Tipo de aplicación	Contenido aluminio (Al ₂ O ₃)	Contenido silicio (SiO ₂)	Porosidad aparente (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Cono pirométrico equivalente	Resistencia a la compresión (MPa)	Conductividad térmica (w/m.K)
Pared y cúpula	46,3	49,3	20 a 24	2,13-2,23	34 (1763 °C)	25-37	---
Zona de combustión	51,8	43,6	20 a 24	2,16-2,26	35 (1785 °C)	26-38	---
Aislamiento	48,0	49,0	---	0,6	---	1,0	0,15

Fuente: elaborado con datos de Gamma-Ereco (s.f.)

Como se ha expresado con anterioridad, son varias las técnicas usadas en este trabajo para caracterizar los materiales recolectados. El primer elemento de caracterización sobre el que se hace discusión tiene que ver con los aspectos dimensionales, cuyos resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Dimensiones y masa de las muestras analizadas

	Masa (g)	Dimensiones (mm)		
		Largo	Ancho	Espesor
CUC-1	3369,0	240	110	60
CUC-2	3128,0	235	110	60
CUN-1	3015,0	228	106	64
CUN-2	3072,0	230	108	65

Fuente: elaboración propia.

Con relación a las variables de masa y dimensiones, se observa en la Tabla 10 que hay diferencias entre el material fabricado en la región y el que proviene de la zona de Cundinamarca. El ladrillo local es ligeramente más grande; este hecho se ve reflejado en su masa, aunque también es importante resaltar que estos materiales locales también son más densos acorde con los resultados de absorción de agua (ver Tabla 15), lo cual explica el resultado. El mayor contenido de hierro (elemento de mayor densidad, ver Tabla 11) en CUC-1 y CUN-2 parece también tener un efecto en este resultado. Si se comparan los datos dimensionales de la Tabla 10 con el referente establecido en la norma colombiana NTC-773 (228mm*114mm*64mm), se evidencia que ninguno se ajusta a estos parámetros de referencia, sin embargo, los ladrillos de la región de Cundinamarca se acercan más al estándar de la norma.

La variación dimensional puede resultar en un problema para los constructores de hornos, ya que la falta de estandarización obliga a establecer un solo proveedor a fin de no modificar sus diseños o realizar reparaciones. Por tal razón, resulta conveniente la existencia de un proveedor que garantice siempre las condiciones exigidas en dicha norma técnica colombiana y que realicen acuerdos entre fabricantes a fin de mejorar la estandarización.

Continuando con los resultados de caracterización, en las tablas 11 y 12 se presentan los resultados de difracción y fluorescencia de rayos X.

Tabla 11. Resultados de composición química mediante FRX (% peso)

Óxido	CUC-1	CUC-2	CUN-1	CUN-2
SiO ₂	72,95	73,00	67,19	65,53
Al ₂ O ₃	16,55	17,99	23,67	23,62
Fe ₂ O ₃	5,74	4,58	4,10	5,65
K ₂ O	2,13	2,05	2,29	2,19
Na ₂ O	0,16	0,21	0,32	0,30
CaO	0,28	0,28	0,26	0,27
MgO	0,77	0,64	0,69	0,71
TiO ₂	0,84	0,84	1,06	1,06
P ₂ O ₅	0,14	0,08	0,08	0,08
SO ₃	0,15	0,09	0,06	0,23
BaO	0,05	0,05	0,09	0,10
ZrO ₂	0,05	0,04	0,03	0,03
CuO	0,02	0,02	0,03	0,05
ZnO	0,04	0,03	0,03	0,04
MnO	0,05	0,02	0,00	0,02
SrO	0,01	0,01	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03	0,03

Fuente: elaboración propia.

De la información química de la Tabla 11 se puede evidenciar que los materiales que actualmente se usan en la región tienen un predominio de silicio en su composición, muy diferente a lo que se suele encontrar en los ladrillos especializados fabricados por las grandes empresas de materiales refractarios (expresado como SiO₂ no suele superar el 50 %) con fines de uso en hornos de la industria cerámica (ver Tabla 9).

En este tipo de materiales el aluminio es el material de referencia, puesto que se ha demostrado en la literatura que algunas fases de este elemento (alúmina, corindón, mullita y cordierita) presentan buen comportamiento como refractario (Brosnan, 2004). Los resultados obtenidos dejan ver que los materiales que se fabrican en

el área metropolitana de Cúcuta son los de menor contenido de aluminio, sin diferencias significativas entre una y otra muestra. Las muestras provenientes de Cundinamarca, aunque tienen más aluminio, solo llegan a contener la mitad del aluminio encontrado en los ladrillos fabricados por las empresas de gran renombre en el tema.

Sobre los demás elementos, se tiene que las muestras de la zona de Cúcuta son ligeramente más ferrosas, lo cual se manifiesta en el tono más rojizo de los ladrillos. Junto con el hierro, se debe resaltar el sodio y el potasio por su rol como elementos fundentes que pueden llegar a tener algún efecto sobre las propiedades tecnológicas del ladrillo, entre ellas resalta un posible mayor efecto de contracción luego de puesto en obra, cuando las temperaturas de quemas no han sido tan elevadas. Al sumar estos elementos, se tiene el siguiente orden de concentración de fundentes $CUN-4 > CUC-1 > CUN-2 > CUC-2$.

Los contenidos de magnesio y calcio suelen jugar también un rol relevante como refractarios cuando están presentes como óxido de calcio y óxido de magnesio (ver Tabla 1 y Tabla 11) (Inoriza, 2003); sin embargo, la concentración de estos elementos es muy baja en todas las muestras analizadas, restándole relevancia al efecto de estas posibles fases.

Tabla 12. Análisis cuantitativo de fases mediante DRX y refinamiento Rietveld (% peso)

Fase	Número PDF-2	CUC-1	CUC-2	CUN-1	CUN-2
Cuarzo	010872096	65,0	48,1	39,7	37,6
Berlinita	010751072	2,1	1,7	1,1	0,0
Mullita	010748549	1,8	1,8	1,5	0,0
Hematita	010764579	1,9	1,0	0,7	0,8
Rutilo	010707347	0,6	0,4	0,4	0,7
Sillimanita	010847719	7,0	4,7	3,0	1,2
Muscovita	010703754	0,0	0,0	3,0	9,2
Amorfos	----	21,6	42,4	50,6	50,4

Fuente: elaboración propia.

Con relación a la composición mineralógica, no se cuenta con información disponible de las fases presentes en los ladrillos fabricados por la empresa de referencia; sin embargo, es de esperarse una alta concentración de fases como la alúmina y la mullita debido a su alta concentración de aluminio y porque estos materiales suelen recibir un proceso de cocción por arriba de los 1200 °C, donde se favorece la formación de estas fases de carácter refractario (Moreno, 2014). Por otro lado, al observar los datos de composición microestructural de las muestras recolectadas se puede observar que no se evidencia la presencia de alúmina en su

composición y que los contenidos de mullita y silimanita como fases de interés son también muy bajos (< 5 %), aunque teóricamente podría ser mucho más alta, en el caso de CUC-1, por ejemplo, se podría llegar a formarse hasta un 23 % en peso de mullita. Esta baja concentración de fases de interés podría ser explicada al tener unas bajas temperaturas de cocción de los ladrillos o porque no se está promoviendo el mecanismo que facilite la producción de mullita o alúmina (Moreno, 2014).

En el caso del cuarzo, se evidencia que las muestras de la zona de Cúcuta son las de mayor contenido de esta fase, lo cual concuerda bastante bien con los resultados de la composición química. Aunque se fabrican ladrillos de sílice como refractarios de muy alta temperatura, estos se caracterizan por su alta pureza y porque su uso los obliga a siempre estar en temperaturas muy altas de trabajo (Inoriza, 2003), lo que no suele suceder en los hornos colmena, que se ven sometidos a ciclos de calentamiento y enfriamiento. Bajo esta circunstancia, tener un alto contenido de cuarzo en la composición mineralógica del ladrillo refractario de un horno colmena podría llegar a ser contraproducente, ya que durante estos ciclos de calentamiento-enfriamiento se generan los cambios de fase del cuarzo alfa a la fase beta, generando una expansión de la celda unitaria, lo cual puede generar grietas en el material si no se hace un buen manejo de la temperatura (Brosnan, 2004). Este hecho debe verse reflejado en los coeficientes de dilatación térmica que se expondrán un poco más adelante. Como dato interesante de los materiales CUC-1 y CUC-2, está el hecho que desde el punto de vista químico ambos tienen similares contenidos de silicio, pero en la composición mineralógica se evidencian diferencias en el contenido del cuarzo, lo cual resulta curioso. Este hecho podría ser explicado con la acumulación de silicio en la fase amorfa, en este caso en mayor forma en CUC-2, cuyo origen estaría asociado a la transformación de la caolinita y moscovita evidenciadas en las arcillas de la zona, acorde con estudios previos realizados (Álvarez *et al.*, 2017).

Como dato interesante de las muestras de Cundinamarca, está el hecho de la presencia de la fase moscovita y del alto contenido de fase amorfa. La presencia de la moscovita sugiere que la temperatura de cocción de estos ladrillos no ha sido muy elevada, pero suficiente para la transformación de las fases arcillosas (posiblemente caolinita) a fase amorfa (Moreno, 2014).

La presencia de hematita, rutilo y berlinita tienen sentido debido a la presencia de hierro, titanio y fósforo evidenciados en la composición química de la Tabla 11. De estos elementos, solo el hierro juega un rol significativo en los ladrillos refractarios de la zona, aporta cambios en el color del ladrillo y puede afectar la resistencia mecánica del mismo; esto si se llega a formar un corazón negro (reducción del hierro desde Fe^{3+} a Fe^{2+} y Fe^0) debido al trabajo en atmósferas con déficit de oxígeno, como la que se da en algunos tipos de quemas para generar tonalidades en la baldosa cerámica en el horno colmena de las ladrilleras. En el caso de obtención de coque, se da un caso similar, solo que adicional a esto es posible la formación de

carburo de hierro (Brosnan, 2004). Nuevamente, el material CUC-1 parece verse más afectado por este análisis, seguido por CUN-2.

La fase amorfa, de acuerdo con el análisis realizado, debería contener los elementos alcalinos y alcalinotérreos, algo de aluminio y silicio; sin embargo, no fue posible corroborar esta afirmación en los análisis microquímicos presentados en la Tabla 16.

Una vez analizados los aspectos microestructurales y químicos, se realizó el análisis de dilatometría con un enfoque ceramista. Los datos relevantes obtenidos son mostrados en la Tabla 5.

Tabla 13. Análisis dilatométrico de las muestras

Muestra	Máxima expansión obtenida		Contracción a 1200 °C	Contracción final (%)
	% expansión	Temperatura (°C)		
CUC-1	0,518	963	1,958	2,879
CUC-2	0,515	890	1,195	2,258
CUN-1	0,539	958	2,817	4,292
CUN-2	0,683	877	3,2805	5,900

Fuente: elaboración propia.

Es notorio en la Tabla 13 que los materiales provenientes de la zona de Cundinamarca (CUN-1 y CUN-2) son más sensibles a los cambios dilatométricos. En el caso de la expansión, las diferencias pueden llegar hasta un 32 % (entre CUC-2 y CUN-2). Las temperaturas de máxima dilatación (expansión) son muy variadas y no se encontraron elementos de correlación que permitan explicar este dato. El ensayo fue realizado hasta los 1200 °C, evidenciando que a esta temperatura se están generando efectos de contracción en el material, producto de reacciones de alta temperatura (formación de fase vítrea y/o recristalizaciones). Nuevamente, los materiales CUN-1 y CUN-2 son los de mayor contracción a esta temperatura. Una vez finalizado el enfriamiento, se evidenciaron contracciones adicionales, llegando a obtenerse valores de contracción definitiva de hasta 5,90 %; nuevamente los ladrillos de Cundinamarca son los más afectados, con diferencias respecto de los de Norte de Santander de hasta 161 % (CUC-2 como referencia).

Este resultado pone de manifiesto dos temas importantes. El primero es corroborar que la temperatura de cocción de los ladrillos de la zona de Cundinamarca (especialmente CUN-2) es baja, estando en sintonía con el análisis de DRX realizado, afirmación establecida a partir de la alta contracción obtenida en ambos materiales. El segundo tema tiene que ver con los efectos que pueden generar estos materiales una vez puestos en funcionamiento en el horno o en los ductos de evacuación. Las contracciones tan elevadas pueden ser un riesgo para la estabilidad del horno, especialmente en el techo del horno colmena. De igual manera, se pueden generar

grandes espacios entre el ladrillo y el mortero por donde se pueden incrementar las pérdidas de calor, hecho que es especialmente relevante en la industria cerámica, donde se requieren grandes cantidades de energía (Bustos y Guevara, 2007). El análisis de primera derivada de estos materiales permitió identificar con mayor claridad los eventos de expansión/contracción del material. Se identificaron los eventos típicos de dilatación del cuarzo entre 575 °C y 580 °C, los cuales fueron más pronunciados en los materiales CUC-1 y CUC-2. Un evento de contracción muy significativo fue evidenciado en el perfil de CUN-2 en 968 °C, el cual probablemente esté asociado a la transformación de la metacaolinita a espinela o a mullita primaria, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Chaudhuri, 1977). Pequeños cambios dilatométricos fueron evidenciados en todos los materiales en 1162 °C y 1170 °C, posiblemente asociados a eventos de recristalización de la fase vítrea (Chaudhuri, 1977).

Los resultados del ensayo de resistencia pirosfópica de los materiales objeto de estudio se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Temperatura de ablandamiento basado en el cono pirométrico equivalente

Muestra	Cono aprobado	Temperatura de ablandamiento (°C)	Cono no aprobado
CUC-1	13	1380	14
CUC-2	14	1400	15
CUN-1	13	1360	14
CUN-2	13	1370	14

Fuente: elaboración propia.

Este parámetro es el de mayor uso entre los constructores de hornos a fin de escoger el proveedor de ladrillo refractario para usar en el horno colmena. Acorde con la norma técnica colombiana NTC-773, los ladrillos silicoaluminos (que es donde se podría clasificar estos refractarios de estudio) presentan cinco categorías en función de su resistencia pirosfópica. La categoría de menor resistencia se denomina “low duty” y se caracteriza porque los ladrillos deben tener una temperatura de ablandamiento superior al cono pirométrico equivalente número 15 (1430 °C). Si se observa los datos de la Tabla 14, ninguno de los materiales estudiados alcanza esta categoría, es decir que ninguno llega a considerarse como refractario. Sin embargo, el ladrillo CUC-2 es el más cercano al cumplimiento de la norma. Es importante tener en cuenta la temperatura de ablandamiento expuesta en este trabajo, a fin de definir el uso de estos materiales en la construcción de los hornos colmena. En el caso de la industria cerámica, no se evidencian complicaciones para su uso en paredes y techo de horno; sin embargo, se podrían tener problemas en las zonas de las hornillas y en los denominados “sacos de fuego”, ya que aquí sí se manejan temperaturas de trabajo muy elevadas. Algo similar sucede en las baterías de coquización, su uso en la cámara del horno podría no llegar a superar la temperatura

de ablandamiento; sin embargo, la acumulación de calor en los ductos provenientes de los gases de todos los hornos de la batería sí podría ser riesgoso, ocasionando derrumbamiento de estos y/o mantenimientos más frecuentes de los mismos.

Todas estas características negativas resaltadas en el análisis hecho hasta ahora para los ladrillos usados en la zona se ven reflejados en los hornos colmena luego de varios ciclos de quema. En las figuras 24 a 27 se aprecia un registro fotográfico de los defectos evidenciados en un horno colmena de la industria cerámica.

Figura 24. Defectos evidenciados en las hornillas del horno colmena



Fuente: elaboración propia.

Figura 25. Defectos evidenciados en las puertas del horno colmena



Fuente: elaboración propia.

Figura 26. Defectos evidenciados en la cúpula del horno colmena



Fuente: elaboración propia.

Figura 27. Defectos evidenciados en los sacos de fuego del horno colmena



Fuente: elaboración propia.

De igual manera, en las figuras 28 y 29 se evidencian algunos de los defectos evidenciados en los hornos de las empresas de coquización.

Figura 28. Defectos evidenciados en los ductos de la batería de coquización



Fuente: elaboración propia.

Figura 29. Defectos evidenciados en horno colmena de coquización

Fuente: elaboración propia.

Muchos de estos efectos son ocasionados por choques térmicos al finalizar el proceso de coquización. Por ejemplo, cuando se adiciona agua al horno para apagar el material, tal como se evidencia en la Figura 30.

Figura 30. Apagado del horno colmena al finalizar el proceso de coquización

Fuente: elaboración propia.

En este trabajo también se realizó un análisis de algunas propiedades tecnológicas de estos materiales refractarios, como la conductividad térmica, difusividad térmica, calor específico volumétrico, porcentaje de absorción de agua y resistencia a la compresión. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15. Algunas propiedades tecnológicas de los ladrillos analizados

Muestra	Conductividad térmica (W/m.K)	Difusividad térmica (mm ² /s)	Calor específico (MJ/m ³ K)	% absorción de agua	Resistencia a la compresión (MPa)
CUC-1	0,7404	0,5355	1,3850	10,60	36,54
CUC-2	0,7367	0,5683	1,3013	10,20	42,69
CUN-1	0,7602	0,4971	1,5373	12,68	45,04
CUN-2	0,6346	0,4853	1,3110	13,84	33,77

Fuente: elaboración propia.

La conductividad térmica es una propiedad de mucha importancia para el diseño de hornos destinados a la industria cerámica, especialmente cuando se trata de hornos de producción por lotes como en el caso del horno colmena, donde los tiempos de duración en la etapa de cocción pueden llegar a durar hasta unas 60 horas y el costo de combustible resulta ser muy representativo dentro del costo de producción. Sobre los datos de conductividad reportados en la Tabla 15, en general se pueden considerar

muy altos en relación con ladrillos refractarios de referencia (ver Tabla 9). Es más, los resultados no distan mucho de los reportados en la literatura para un ladrillo macizo de uso en mampostería, es decir que los ladrillos analizados no deberían ser considerados como aislantes (García *et al.*, 2010). Al comparar los resultados de cada material, se aprecia que CUN-2 es quien muestra los valores más bajos de conductividad térmica. Este hecho podría ser explicado en cierta forma por la mayor porosidad abierta de este tipo de ladrillo en función de los resultados de absorción de agua reportados en la misma tabla (a mayor absorción de agua, mayor porosidad abierta y mayor acceso de aire, que indica que es un muy buen aislante). Los resultados de CUN-1 resultan interesantes ya que, a pesar de tener mayor porosidad abierta que los ladrillos de Cúcuta, su conductividad térmica es más elevada. Una posible explicación podría estar asociada al efecto de la mineralogía existente en este material, especialmente por el contenido de moscovita y cuarzo (García *et al.*, 2010; Lassinantti, 2010). En el caso de la moscovita, en la literatura su rol como aislante térmico es resaltado (Gray y Uher, 1977), el mayor contenido de esta fase en CUN-2 (9,2%) contribuiría a que tenga el valor más bajo de conductividad. Por el contrario, CUN-1 tiene solo una tercera parte del contenido de moscovita respecto a CUN-2. Además, tiene una ligera mayor concentración de cuarzo, fase que se caracteriza por tener una más alta conductividad térmica.

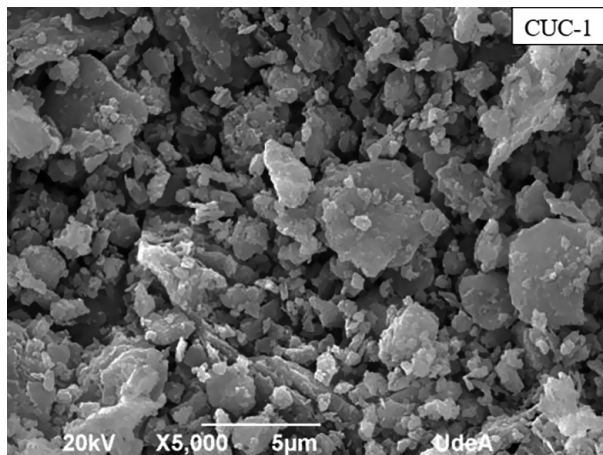
Respecto a los datos de difusividad térmica, estos también son considerados como altos, favoreciéndose la transferencia de calor. Al ser comparado con un ladrillo normal de mampostería ($0,52\text{mm}^2/\text{s}$) (Holman, 2002), no se evidencian diferencias significativas; es más, los datos de la zona de Cúcuta resultan más altos. Respecto de la capacidad calorífica volumétrica, se entiende que un mayor valor de este término conlleva a un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio térmico, es por ello por lo que CUN-1 tiene la menor difusividad térmica. Sobre el tema, resultan interesantes los resultados de CUC-1 que, a pesar de tener el segundo más grande valor de capacidad calorífica volumétrica, su difusividad es más alta que, por ejemplo, CUN-1. Bajo este análisis la densidad parece jugar un rol relevante en los resultados obtenidos, es por ello por lo que, al modificar este parámetro, se podrían tener cambios muy importantes en las variables tecnológicas de tipo térmico a fin de favorecer la eficiencia energética de los hornos colmena. Es por ello por lo que se han realizado algunas pruebas durante el desarrollo de esta investigación a fin de mejorar esta propiedad.

Con relación al porcentaje de absorción de agua, como ya se ha dicho con anterioridad, está directamente asociada con la porosidad abierta y esta a su vez depende del grado de sinterización/vitrificación del cerámico (Álvarez *et al.*, 2017). Acorde con lo anterior, los resultados de la Tabla 15 dejan ver que la mayor porosidad de los materiales de la zona de Cundinamarca se debe a que han sido sometidos a temperaturas de cocción más bajas respecto a los de la zona de Cúcuta, respaldando los análisis hechos mediante DRX y dilatometría.

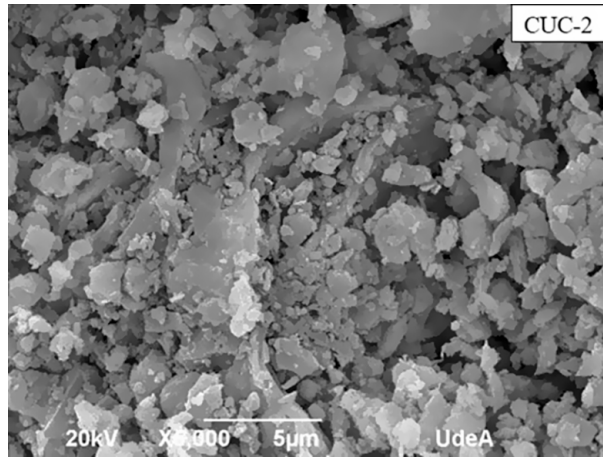
Los datos de la Tabla 15 dejan ver el siguiente orden $CUN-1 > CUC-2 > CUC-1 > CUN-2$ para la resistencia a la compresión de los ladrillos objeto de estudio. El hecho de que CUN-1 tenga mayor resistencia mecánica resulta curioso ya que es más poroso que CUC-2, por ejemplo, y porque además se ha dicho que podría tener una menor temperatura de cocción respecto a los materiales de Norte de Santander. Una posible explicación podría estar asociada con el mayor contenido de fase amorfa (ver Tabla 12) producto de la transformación de las fases arcillosas originales, la cual actuaría como elemento cementante tanto en CUN-1, CUN-2 y CUC-2.

Las figuras 31 a 34 presentan los resultados de microscopía electrónica de barrido. Las microfotografías fueron obtenidas a 5000X a fin de realizar un mejor análisis comparativo. La principal conclusión obtenida es que en todos los materiales aún se evidencia la frontera entre granos, signo de una baja sinterización, lo cual afecta la porosidad y la resistencia mecánica. Un análisis detallado de las imágenes deja ver una ligera mayor cementación en los materiales CUN-1 y CUN-2, con lo cual se explicaría la hipótesis propuesta para los valores de resistencia mecánica.

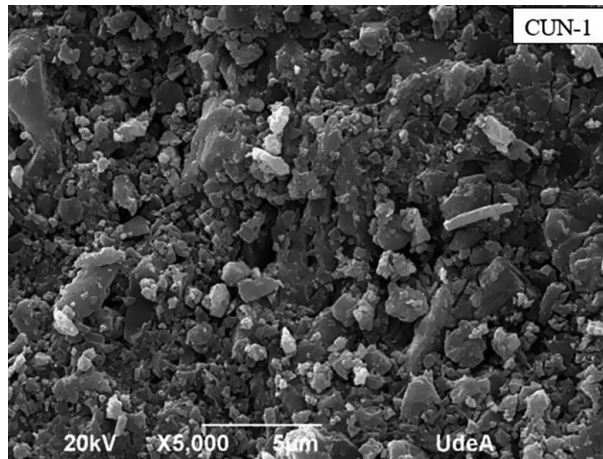
Figura 31. Micrografía SEM de la muestra CUC-1



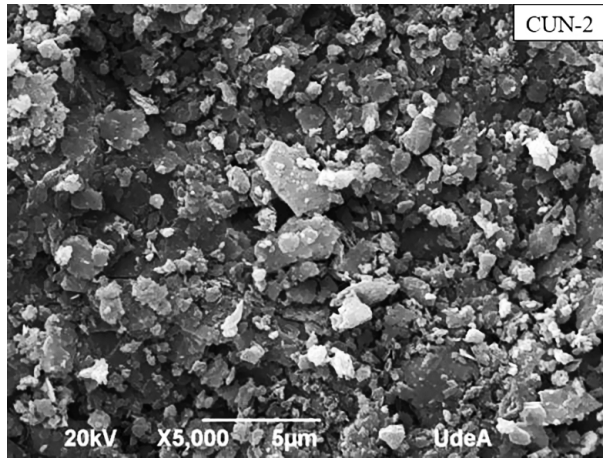
Fuente: elaboración propia.

Figura 32. Micrografía SEM de la muestra CUC-2

Fuente: elaboración propia.

Figura 33. Micrografía SEM de la muestra CUN-1

Fuente: elaboración propia.

Figura 34. Micrografía SEM de la muestra CUN-2

Fuente: elaboración propia.

De forma complementaria, se recolectó información microquímica de la matriz cerámica de cada material refractario. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Análisis microquímico de la matriz cerámica de cada muestra (% atómico, EDX)

Elemento	CUC-1	CUC-2	CUN-1	CUN-2
O	56,77	53,79	54,43	44,96
Si	30,52	31,65	35,90	37,78
Al	9,36	9,32	7,89	12,94
Fe	1,99	3,27	0,60	1,92
K	0,92	1,49	1,17	1,79
Ti	0,44	0,47	---	0,61

Fuente: elaboración propia.

Los resultados obtenidos (Tabla 16) no dejan ver aspectos diferenciadores significativos respecto a los datos de FRX (Bulk) mostrados en la Tabla 11. Aunque se esperaba una mayor concentración de aluminio en la matriz para los materiales CUN-1 y CUN-2 acorde con el análisis de DRX, no se logró corroborar esto con los datos mostrados en la Tabla 16. El análisis de EDX de morfologías evidenciadas (no mostradas aquí) en los materiales permitió identificar cristales de cuarzo en todos los materiales. Un aspecto importante identificado en CUN-2 fue la presencia de zonas ricas en azufre, oxígeno y bario, hecho que pudiese llegar a asociarse con la presencia de sulfatos, explicando así las eflorescencias (manchas) presentes en la superficie de este material (ver flecha en Figura 23).

Adicionalmente, a través de un instrumento de recolección se lograron obtener otros datos interesantes sobre los materiales (ladrillos) usados en la zona como refractarios. Por ejemplo, el valor comercial de un ladrillo de la zona puesto en obra puede estar entre \$430 y \$450 la unidad, mientras que, para el ladrillo que viene del interior del país, su precio puesto en obra varía entre \$700 y \$750 pesos la unidad. Estos valores fueron recolectados iniciando la pandemia; para el final de la etapa experimental, se sabe que los precios han subido producto de la dificultad de producir y al aumento del precio del carbón mineral.

Los principales problemas en los ladrillos, de acuerdo con los constructores de hornos de la zona, varían entre la industria cerámica y la industria de coquización, aunque hay elementos en común. En el sector de coquización es muy notorio el proceso de ablandamiento y fusión del ladrillo (Figura 28), lo cual genera derrumbes en los ductos que llevan los gases a las chimeneas. De igual manera, los choques térmicos y las dilataciones del material conllevan a la caída de estas piezas, especialmente en la puerta del horno (figuras 29 y 30). En el caso de la industria cerámica, los agrietamientos en el horno y el desmoroneo del material son los aspectos visuales más evidenciados. Estos comportamientos podrían asociarse a choques térmicos y coeficientes de dilatación térmica muy altos. Aunque también es notorio el derrumbe del material en las hornillas por las altas temperaturas de trabajo. Un hecho importante a resaltar es que ningún constructor puso de manifiesto la conductividad térmica del material. Sobre esta variable existe un desconocimiento sobre esta propiedad, el principal indicador de compra en ambos sectores económicos es la resistencia pirosférica (punto de ablandamiento). La variabilidad dimensional es otro de los argumentos que han destacado los constructores, tema sobre el cual se ha realizado un análisis con anterioridad.

Al ser cuestionados sobre la vida útil y el mantenimiento de estos hornos, en ambas industrias se han logrado establecer varios aspectos.

En el caso de la industria cerámica, la vida media es de 10 años y los mantenimientos en hornos de más de 10 metros de diámetro interno se llegan a realizar cada 2 años. En hornos de 10 metros de diámetro interno o menos, los mantenimientos pueden llegar a realizarse durante periodos más prolongados, con valores que pueden llegar hasta los 5 años para realizar una intervención. Durante estos mantenimientos se suele hacer cambio de cúpula, camisa interna del horno, renovación de sacos de fuego, cambios de alforjas en mal estado y renovación de arcos de hornillas y puertas.

La construcción de un horno colmena de 11 metros de diámetro interno, que es el más común en la región, requiere de unas 120.000 unidades de ladrillo, al incluir la chimenea este valor puede alcanzar las 145.000 unidades. La mano de obra para su construcción puede llegar a unos 40 millones de pesos y un costo total cercano a los 300 millones de pesos por horno. En el caso de los mantenimientos, teniendo en

cuenta los elementos anteriormente descritos, el costo puede llegar a los 25 millones de pesos y requiere unas 35.000 unidades de ladrillo en el proceso.

En el caso de los hornos de coquización, existe cierta variación en la información entregada por los constructores. Un constructor expresó que se requieren 5.500 unidades refractarias y 2.500 unidades de ladrillo normal. Otro constructor llegó a ser más específico al aclarar que requiere 200 unidades tipo corbatín para el piso y 5.000 unidades de geometría rectangular y de tipo cuña para la cúpula. El costo aproximado material de estos hornos, usando solo material regional, estaría en torno a los 2,1 millones de pesos (solo el horno, sin ducto y fachadas) y con material proveniente de Cundinamarca el costo puede llegar a los 4 millones de pesos.

La vida útil de estos hornos de coquización varía según la proveniencia del material. Si es ladrillo regional, puede durar entre 4 y 5 años, pero si la construcción se hace con material de Cundinamarca, su duración puede ser de más de 10 años. Los mantenimientos se realizan con una frecuencia de entre 8 y 12 meses, sobre todo en arcos de puertas, piso, cúpula y ductos, sobre todo en la zona cercana a la chimenea, que es donde se acumula más calor. Cada horno requiere para su mantenimiento cerca de 450 unidades de ladrillo, este proceso se repite para cada horno de la batería construida. El costo total de cada reparación puede estar en torno a 1,7 millones de pesos.

Finalmente, se cuestionó a los constructores si tienen interés en adquirir un ladrillo refractario hecho en la zona que tuviese un mejor comportamiento del que actualmente se maneja, a lo cual el 100 % expresó una respuesta afirmativa. El costo que estarían dispuestos a pagar por este material de mejor comportamiento debería estar en un rango entre los 1.000 y 1.500 pesos.

CAPÍTULO 6

CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS PARA MULLITIZACIÓN

Cinco materiales arcillosos y un material residual de un proceso industrial (cenizas de termoeléctrica) fueron tomados como partida para este proceso de caracterización (acorde con la metodología descrita en el apartado 7), a fin de evidenciar cuál posee las mejores condiciones para realizar el proceso de mullitización y/o mejora del material refractario. A continuación, se presentan los resultados obtenidos. Aunque inicialmente se había considerado el estudio de otros materiales ricos en aluminio provenientes de la zona de Abrego, Norte de Santander, no fue posible su recolección debido a condiciones de orden público (zona del Catatumbo).

6.1 Materiales arcillosos

Como se ha expresado con anterioridad, se recolectaron cinco tipos de materiales arcillosos cuya información mineralógica y química se presenta a continuación en las tablas 17 y 18.

Tabla 17. Composición mineralógica de las arcillas de la zona usadas en este trabajo

Fase	Tarjeta PDF-2	GG-1	GG-2	FC-1	FC-2	FC-3
Cuarzo	010872096	30,3	42,6	33,7	13,3	25,9
Caolinita	010781996	11,4	10,5	13,2	15,3	18,0
Moscovita	010896216	15,7	13,3	12,0	20,2	12,1
Hematita	010715088	1,5	1,3	N.C	N.C	0,5
Ortoclasa	010831324	0,4	0,4	0,7	0,7	0,6
Albita	010711150	0,4	0,8	1,2	1,3	1,0
Rutilo	010707347	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4
Anatasa	010707348	0,4	0,4	0,6	0,3	0,7
Amorfos	----	39,6	30,3	38,4	48,5	40,8

Fuente: elaboración propia.

Tabla 18. Composición química de las arcillas de la zona usadas en este trabajo

Óxido	GG-1	GG-2	FC-1	FC-2	FC-3
SiO ₂	59,83	69,08	68,06	58,42	62,81
Al ₂ O ₃	20,23	13,89	16,09	15,56	18,74
Fe ₂ O ₃	4,86	5,58	1,74	2,86	3,02
K ₂ O	2,031	1,556	1,451	1,586	1,37
Na ₂ O	0,593	0,373	0,381	0,318	0,34
CaO	0,76	0,96	1,87	5,45	1,46
MgO	0,67	0,47	0,59	0,91	0,64
TiO ₂	0,838	0,753	0,847	0,442	0,803
P ₂ O ₅	0,106	0,089	0,027	0,038	0,031
SO ₃	0,050	0,03	0,020	0,090	0,01
BaO	0,068	0,058	0,047	0,035	0,038
ZrO ₂	0,023	0,043	0,022	0,006	0,017
CuO	0,007	0,005	0,004	0,004	0,006
ZnO	0,020	0,018	0,008	0,011	0,010
V ₂ O ₅	0,038	0,029	0,032	0,023	0,040
SrO	0,038	0,036	0,041	0,034	0,042
Cr ₂ O ₃	0,010	0,009	0,012	0,008	0,015
LOI	9,83	7,03	8,77	14,19	10,6

Fuente: elaboración propia.

Los resultados de las tablas 17 y 18 resultan relevantes ya que permiten reconocer cuáles materias primas poseen más potencial para el proceso de mullitización. Dos aspectos relevantes fueron tenidos en cuenta para este filtro. El primero es el contenido de aluminio, el cual contribuye a aumentar la resistencia pirosférica a través de la formación de fases como la alumina, cordierita o la misma mullita (Brosnan, 2004). Lo segundo es el contenido de fases arcillosas presentes, especialmente el contenido de caolinita, del cual se sabe es responsable de la formación de mullita primaria y secundaria (Li y Thomson, 1991)

A partir de la información química (Tabla 18), se observa que las muestras GG-1 y FC-3 son las de mayor contenido de aluminio, debido a ello se han seleccionado para el desarrollo de pruebas posteriores de concentración de aluminio a través de técnicas gravimétricas. Este procedimiento se hará debido a que la cantidad de aluminio expresado como Al_2O_3 es muy baja, aunque se logró mejorar ligeramente su concentración respecto a lo reportado en la Tabla 11 para los refractarios comercializados en la zona actualmente (16,55 y 17,99 %); su concentración sigue siendo inferior que la de los ladrillos provenientes de la zona de Cundinamarca y aun mucho más bajos comparados con los estándares de alta calidad mostrados en la Tabla 9 (mayor al 45 %).

Desde el punto de vista mineralógico, se seleccionó la arcilla FC-2 debido a que este material es el que contiene el mayor contenido de fases filosilicatos (35,5 % entre caolinita y moscovita), las cuales, como ya se ha dicho, promoverán la formación de mullita en el cerámico. A este material no se le realizó prueba de concentración debido a que se caracteriza por tener un tamaño muy fino de grano, lo cual dificulta el trabajo mediante técnicas gravimétricas. De igual manera, se seleccionó esta arcilla debido a que posee junto FC-3 los menores contenidos de óxidos fundentes (sodio, potasio y hierro), hecho que pudiese contribuir a reducir la fusión del refractario a altas temperaturas (Brosnan, 2004). De igual manera, posee un mayor contenido de cuarzo, el cual puede ralentizar la formación de fase vítrea y/o evitar la fusión a baja temperatura (Fernández, 2000).

6.2 Ceniza de termoeléctrica

Este material proviene de la central termoeléctrica ubicada en el municipio de San Cayetano, Norte de Santander. La producción de esta clase de residuos asciende a cerca de 5.000 toneladas por mes. La selección de esta materia prima fue establecida a partir de estudios previos realizados (Peña *et al.*, 2014a; Díaz, 2015). Los resultados de composición química y mineralógica son presentados en las tablas 19 y 20.

Tabla 19. Composición mineralógica de la ceniza de termoeléctrica (% peso, Rietveld)

Fase	No. Tarjeta pdf-2	Nombre	Cuantitativo (%)	
Cristalino	SiO ₂	000-78-1252	Cuarzo	5,9
	SiO ₂	000-89-8937	Cuarzo	6,0
	Al _{4,59} Si _{1,41} O _{9,7}	000-79-1455	Mullita	23,4
	Fe ₂ O ₃	010-73-0603	Hematita	1,9
Total cristalino			37,2	
Amorfos y otros			62,8	

Fuente: Sánchez (2018).

Tabla 20. Composición química de la ceniza de termoeléctrica (FRX)

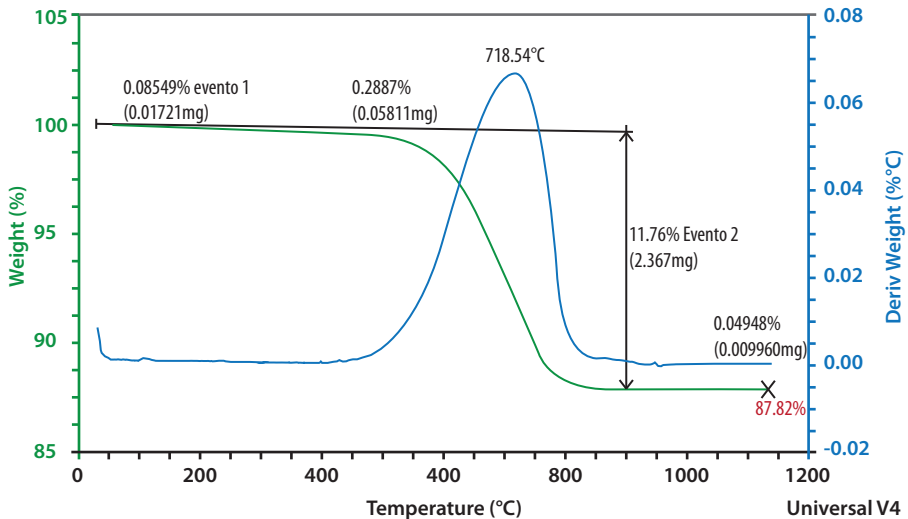
Elemento	Concentración (peso)	Óxido	Concentración (% peso)
Si	24,70 %	SiO ₂	52,85
Al	13,90 %	Al ₂ O ₃	26,27
Fe	5,44 %	Fe ₂ O ₃	7,77
K	1,09 %	K ₂ O	1,31
Ca	0,83 %	CaO	1,17
Ti	0,70 %	TiO ₂	1,16
Mg	0,39 %	MgO	0,65
P	0,25 %	P ₂ O ₅	0,56
Na	0,16 %	Na ₂ O	0,26
S	0,11 %	SO ₃	0,21
Ba	0,10 %	BaO	0,11
V	0,06 %	V ₂ O ₅	0,11
Cu	0,03 %	CuO	0,04
Zn	0,03 %	ZnO	0,04
Zr	0,02 %	ZrO ₂	0,03
Sr	0,02 %	SrO	0,02
Ni	0,02 %	NiO	0,02
Mn	0,01 %	MnO	0,02
LOI			7,36

Fuente: Sánchez (2018).

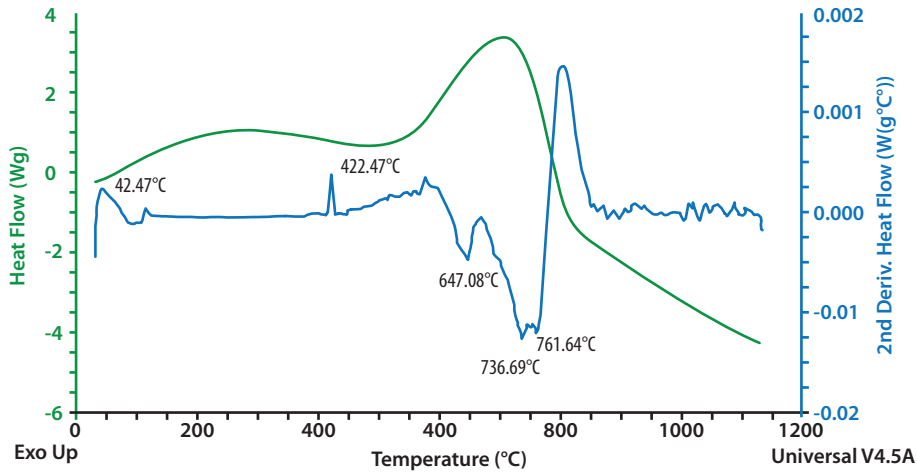
De la información de las tablas 19 y 20 se logran evidenciar varios aspectos que hacen interesante el uso de la ceniza volante. El primero de ellos es el contenido de aluminio, que expresado como Al_2O_3 es más alto que las demás materias primas objeto de estudio (26,27 % respecto a 20,23 % de GG-1 que la de mejor resultado). Los aspectos negativos desde el punto de vista químico se relacionan con el alto contenido de hierro en este residuo, que puede afectar la calidad del refractario si se llega a usar, entre ellos la fusión, reducción y formación de carburos de hierro en presencia de carbón. Desde el punto de vista mineralógico, es interesante la presencia de mullita en la ceniza, la cual es bastante representativa.

Un análisis térmico gravimétrico y otro de calorimetría diferencial de barrido fueron realizadas a fin de obtener información adicional de este material, especialmente para establecer si las pérdidas de calcinación evidenciadas en la Tabla 20 son producto de húmedas, carbonatos o por presencia de materia orgánica residual. Los resultados se presentan en las figuras 35 y 36.

Figura 35. Perfiles TG y DTG de la ceniza de termoeléctrica (atmósfera de aire)



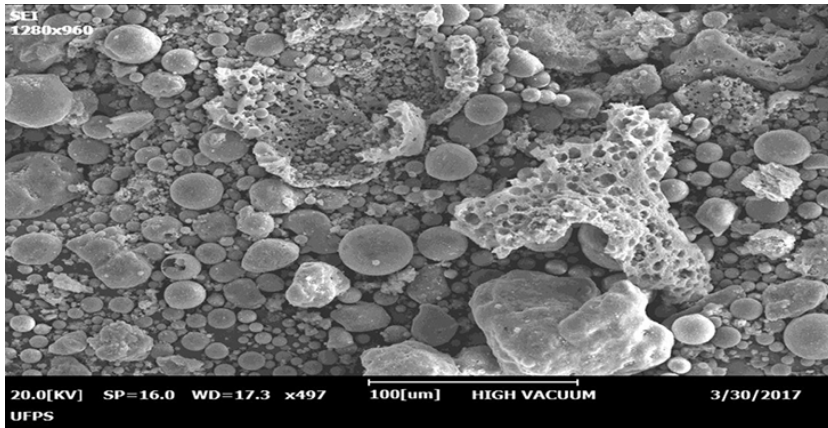
Fuente: elaboración propia.

Figura 36. Perfil DSC de la ceniza de termoelectrica (atmósfera de aire)

Fuente: elaboración propia.

De la información de las figuras 35 y 36 se evidencia que el material se caracteriza por tener una pérdida de masa (cerca del 12 %) que comienza cerca de los 500 °C y se mantiene hasta cerca de los 850 °C. Este rango de temperaturas permite descartar que esta pérdida de masa sea asociada a humedad, muy seguramente se trata de materia orgánica residual, debido al evento exotérmico evidenciado en la Figura 36. Bajo esta consideración, la presencia de materia orgánica residual podría llegar a ser un punto a favor de la ceniza a la hora de usarse en la elaboración de ladrillos refractarios, puesto que una vez se oxide generaría porosidad, lo cual resulta conveniente en aras de obtener un cerámico refractario de baja conductividad térmica.

Finalmente, se realizó un análisis SEM/EDX con miras de identificar la existencia de las cenósferas típicas en esta clase de materiales. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 37.

Figura 37. Micrografías SEM de la ceniza de termoeléctrica

Fuente: elaboración propia.

Evidentemente, en la Figura 37 se evidencia esta morfología característica de la ceniza de termoeléctrica. Esta característica conlleva a suponer que en estas formas se encuentra tanto la fracción amorfa como cristalina, y como se resaltó en la Tabla 19, se tendría un mayor predominio de la primera (amorfos) con un valor cercano al 63 %. Bajo esta consideración, se ha pensado que el aluminio presente en este material, sobre todo el que está al interior de las cenósferas, tendría dificultad para reaccionar con la fracción arcillosa si se llega a formular una mezcla para la obtención de un ladrillo refractario rico en mullita con estas dos clases de materia prima; es por ello que se pone en consideración la realización de algún tratamiento que permita la liberación del aluminio de las cenósferas antes de ser usada.

CAPÍTULO 7

TRATAMIENTOS A LOS MATERIALES SELECCIONADOS

Es este apartado se hace una descripción de los tratamientos realizados a las materias primas seleccionadas como candidatas en el Capítulo 6.

7.1 Tratamiento de concentración de material arcilloso

Las muestras GG-1 y FC-3 fueron las seleccionadas de acuerdo con el capítulo anterior para este proceso. Al hacer una revisión de la literatura (Legorreta *et al.*, 2013), se evidenció que no existen tratamientos confiables para la concentración de arcillas sedimentarias. La razón de ello se debe al tamaño de grano muy fino y las densidades muy similares en las fases presentes como el cuarzo, feldespatos y arcillas.

Aun así, se procedió a realizar un tratamiento similar al realizado por el servicio geológico de los Estados Unidos como elemento de prueba. Este tratamiento consistió en los siguientes pasos:

1. Pesar el material arcilloso.
2. Poner la muestra en una solución desfloculante (hexametáfosfato de sodio) por 12 horas.
3. Dispersar la muestra en un equipo de agitación.
4. Llevar la muestra a una probeta de 1000 ml.
5. Aforar la probeta hasta alcanzar los 1000 ml.
6. Agitar la probeta durante un tiempo determinado, asegurando que quede bien sellada.

7. Empezar el proceso de sedimentación. Se hace seguimiento visual a fin de observar cómo se da el comportamiento de sedimentación de la fase más pesada y gruesa.
8. Definir un tiempo para la separación de la fracción sólida sedimentada y de la que aún queda en solución, sobre la cual se espera se encuentre mayor cantidad de fases de arcilla.
9. Separar por succión y gravedad la fracción sólida aún en solución.
10. Centrifugar y llevar a la estufa de secado.

Figura 38. Muestra un registro fotográfico del proceso realizado



Fuente: elaboración propia.

El material concentrado fue caracterizado mediante fluorescencia de rayos X, con miras a determinar si hubo un aumento de la cantidad de aluminio, asociado al aumento de fases arcillosas producto del tratamiento de separación. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 21.

Tabla 21. Composición química de los materiales GG concentrados

Óxido	FC-3	GG-1
SiO ₂	53,322	55,144
Al ₂ O ₃	22,140	22,013
Fe ₂ O ₃	2,764	3,786
K ₂ O	1,784	2,190
Na ₂ O	0,607	0,813
CaO	3,374	0,769
MgO	0,862	0,733
TiO ₂	0,905	0,828
P ₂ O ₅	0,537	0,627
SO ₃	0,108	0,048
BaO	0,047	0,071
ZrO ₂	0,011	0,011
CuO	0,004	0,002
ZnO	0,011	0,018
V ₂ O ₅	0,047	0,037
SrO	0,038	0,040
Cr ₂ O ₃	0,014	0,011
LOI	13,426	12,859

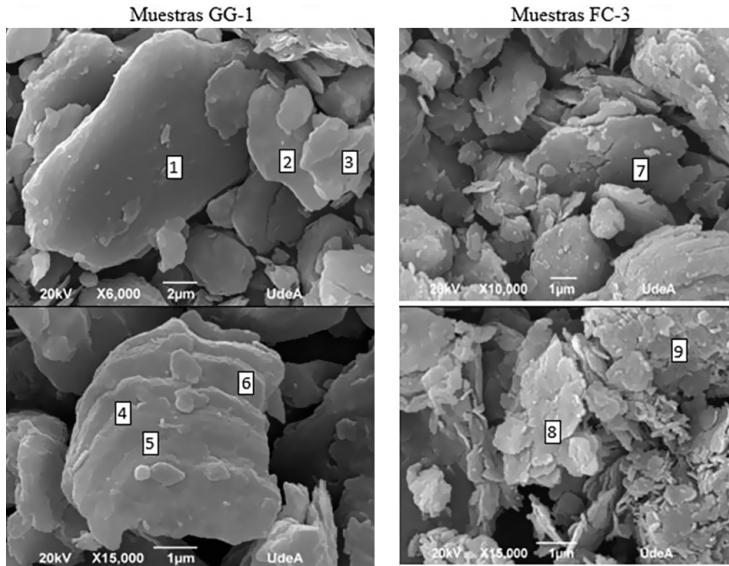
Fuente: elaboración propia.

De la información de la Tabla 21 se aprecia que el tratamiento de concentración sí logró incrementar el contenido de aluminio pasando, en el caso de GG-1, de 20,23 % a 22,01 % y, en el caso FC-3, de 18,74 % a 22,14 %. Estos valores pueden ser un poco más altos si se elimina el porcentaje de pérdidas de calcinación, el cual es más alto en el material concentrado. Aun así, las mejoras obtenidas desde el punto de vista económico no son muy alentadores, ya que se requieren muchas operaciones y aditivos para obtener esta pequeña mejora, con lo cual ni siquiera se logra alcanzar el 23,62 % presente en las muestras de los ladrillos provenientes de la zona de Cundinamarca. Bajo este escenario, la alternativa más conveniente es usar el material arcilloso FC-2 que es el que tiene mayor contenido de fases arcillosas en combinación con la ceniza de termoeléctrica.

Sobre el proceso de concentración realizado, surgen los cuestionamientos sobre por qué no funcionó la metodología, producto de ello se realizó un trabajo

complementario a fin de establecer las causas que permitan explicar este comportamiento. Los resultados obtenidos dejan ver que los cristales donde se halla la caolinita se encuentran formando una mezcla de varias fases, entre ellas el cuarzo, lo cual sería la causa del poco incremento en el proceso de concentración. Las principales evidencias asociadas a esta afirmación se presentan en las figuras 39 a 42 y en la Tabla 22.

Figura 39. Micrografías SEM de los cristales asociados a la fase caolinita y moscovita



Fuente: elaboración propia.

Tabla 22. Información microquímica de las morfologías identificadas en los cristales de las arcillas GG-1 y FC-3

Ubicación	Elemento químico				
	Oxígeno	Silicio	Aluminio	Hierro	Potasio
GG-Sitio 1	26,38	34,84	21,08	3,68	14,03
GG-Sitio 2	34,16	49,94	10,61	2,90	2,38
GG-Sitio 3	31,08	37,61	17,97	3,24	10,11
GG-Sitio 4	38,35	42,79	18,86	0,00	0,00
GG-Sitio 5	36,00	46,60	17,40	0,00	0,00
GG-Sitio 6	43,59	38,34	15,82	2,25	0,00
FC-Sitio 7	38,03	38,69	17,05	4,64	1,59
FC-Sitio 8	40,74	36,49	17,42	2,37	2,98
FC-Sitio 9	40,40	36,44	18,79	2,57	1,80

Fuente: elaboración propia.

Figura 40. Microfotografía de cristales del material FC luego de lavado usando malla 230 tyler

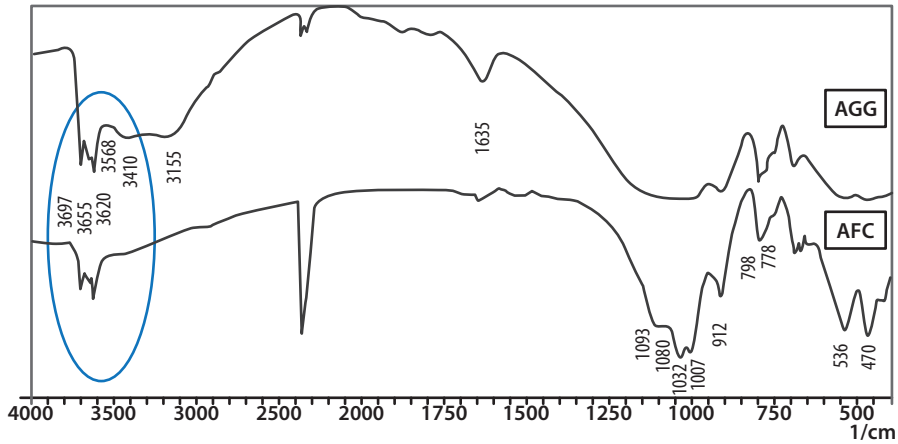


Fuente: elaboración propia.

Figura 41. Microfotografía de cristales del material GG luego de lavado usando malla 230 tyler



Fuente: elaboración propia.

Figura 42. Espectros FTIR de los cristales negro (FC) y amarillo (GG)

Fuente: elaboración propia.

La Figura 39 deja ver la existencia de morfologías lamelares tanto en el material GG como el material FC. Este tipo de morfologías son características de fases como la caolinita y la moscovita (21). Sin embargo, al observar la información microquímica, varios aspectos interesantes deben ser destacados. Lo primero es que se evidenció en la mayoría de las mediciones microquímicas la presencia de elementos como Si, Al, O, Fe y K, tanto en la muestra GG como FC. Las mediciones realizadas en los sitios 4, 5 y 6 se caracterizan por la ausencia de potasio, los elementos allí presentes se ajustan a los que deberían estar presentes en la caolinita. Sin embargo, su relación Si/Al (2,45) es mucho más elevada que la reportada en la literatura para esta fase (1,04) (Shemang *et al.*, 2007; Yahaya *et al.*, 2017); este hecho conlleva a sugerir que, a pesar de tener cristales muy pequeños como los de la Figura 39 (no más de 3 micras), se trata de cristales con presencia de más de una fase, posiblemente la mezcla de caolinita y cuarzo. Esto se afirma debido a que en los cristales de aspecto negro (FC) y amarillo (GG) observados en las figuras 40 y 41, al ser analizados mediante la técnica de FTIR (Figura 42), se evidencian bandas de vibración características del cuarzo (1080 cm^{-1} , 798 cm^{-1} y 778 cm^{-1}) junto con las de caolinita (3697 cm^{-1} , 3655 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} , 912 cm^{-1} , 696 cm^{-1} , 536 cm^{-1} y 470 cm^{-1}), siendo esta última la fase predominante en función de la intensidad de las vibraciones de ambos espectros.

En relación con los cristales lamelares con presencia de hierro y potasio (sitios 1, 2, 3, 7, 8 y 9) que están presentes en ambas muestras, su microquímica guarda relación con los minerales del grupo de las micas (Behrmann, 1984). Dos aspectos son importantes a discutir, lo primero es que la cantidad de hierro y silicio resulta bastante elevada, lo cual no es tan usual en las fórmulas ideales de la moscovita reportadas en la literatura (Behrmann, 1984; Dana, 2008), algo similar a lo que

sucede con la caolinita. La relación Si/Al en los cristales de GG es 2,46 y FC es de 2,09 mientras que en la fórmula ideal de la moscovita está en torno a 1,04, esto podría llevar a conclusiones similares a las propuestas para la caolinita.

Bajo esta coexistencia (cuarzo + caolinita y cuarzo + moscovita) y tan reducido tamaño de grano, resultaría difícil su separación, lo cual explicaría la poca efectividad del tratamiento realizado. Las mejoras obtenidas serían explicadas por la presencia de cristales de cuarzo de mayor tamaño evidenciados en las figuras 40 y 41 en color blanco-crema, lo cual es coherente con los datos de las tablas 18 y 21.

7.2 Tratamiento realizado a la ceniza de termoeléctrica

Como ya se ha mencionado, esta ceniza proviene de la central termoeléctrica ubicada en San Cayetano, Norte de Santander, la cual usa carbón mineral para la generación energética. Como ya se mencionó en el Capítulo 9, estas cenizas se caracterizan por la presencia de aluminio y porque este elemento estaría de forma significativa al interior de las cenósferas evidenciadas mediante SEM en la Figura 37.

Al hacer una revisión de la literatura, se evidenció que un tratamiento ácido podría contribuir a liberar el aluminio presente en estas cenósferas; es por ello por lo que se escogió el ácido fosfórico, ya que los demás podrían dejar trazas de azufre y nitrógeno durante la lixiviación, además de que en los trabajos evidenciados se reporta un buen comportamiento para la lixiviación de aluminio (Arslan y Boybary, 1993; Bournonville *et al.*, 2006; Matjie *et al.*, 2005). Este tratamiento busca tener una mayor cantidad de aluminio disponible para la formación de mullita al mezclar con el material arcilloso seleccionado, que en este caso sería FC-2, debido al descarte GG-1 y FC-3.

El procedimiento que se realizó fue el siguiente:

1. Se recolectó la ceniza y se llevó a la estufa de secado, ya que este material tenía una muy alta humedad.
2. El material fue pasado por la malla 10 a fin de remover los grumos. Este material es muy fino y no requirió ninguna molienda adicional.
3. En un agitador magnético con calentamiento se colocó un beaker con 500 ml de agua destilada.
4. Se inició la agitación y se adicionaron lentamente 250 gramos de ceniza.
5. Se ajustó la agitación a 600 revoluciones por minuto.
6. Después de 5 minutos de agitación, se adicionó el ácido fosfórico. La cantidad adicionada fue ajustada para tener un 5 % relación peso/volumen de agua. Se usó ácido orto-fosfórico al 85 % de pureza marca Chemí. La adición se realizó lentamente.

7. Luego de 5 minutos de reacción, se subió la temperatura a 50 °C y se dejó en agitación por 2 horas.
8. Luego de este tiempo, el material se dejó enfriar, se pasó a unas bandejas metálicas y se llevó a una estufa de secado con temperatura de 120 °C, a fin de evaporar el agua presente.
9. El material seco se pasó por un tamiz malla 10 tyler a fin de remover los grumos y se almacenó en una bolsa plástica hasta su uso.

Figura 43. Ceniza de termoeléctrica durante el tratamiento con ácido fosfórico



Fuente: elaboración propia.

7.3 Formulaciones de pastas y condiciones de conformado

Acorde con el diagnóstico realizado a los ladrillos de la zona y a las necesidades expresadas por los constructores, se estableció como relevantes en el diseño de los refractarios las propiedades tecnológicas de resistencia pirosfópica, resistencia mecánica y conductividad térmica.

Con la finalidad de aumentar la resistencia mecánica, se consideró que se debería priorizar el uso de la ceniza que es la que tiene el mayor contenido de aluminio. De igual forma, a fin de reducir la conductividad térmica, se consideró que la presencia residual de materia orgánica en la ceniza favorecerá la formación de poros que contribuirían a reducir el paso de calor, con lo cual se considera relevante que exista una mayor concentración de ceniza como materia prima.

Por otro lado, con el fin de mejorar la resistencia mecánica del refractario, se consideró que un alto uso de material arcilloso rico en caolinita favorecería la formación de mullita y a su vez aumentaría la resistencia mecánica del ladrillo.

En función de lo anterior, se decidieron hacer las siguientes formulaciones

Tabla 23. Formulaciones realizadas

Materia prima	Nombre de la pasta formulada				
	A	B	C	D	E
Arcilla FC-2	100 %	15 %	30 %	15 %	30 %
Ceniza normal	0 %	85 %	70 %	0 %	0 %
Ceniza modificada	0 %	0 %	0 %	85 %	70 %

Fuente: elaboración propia.

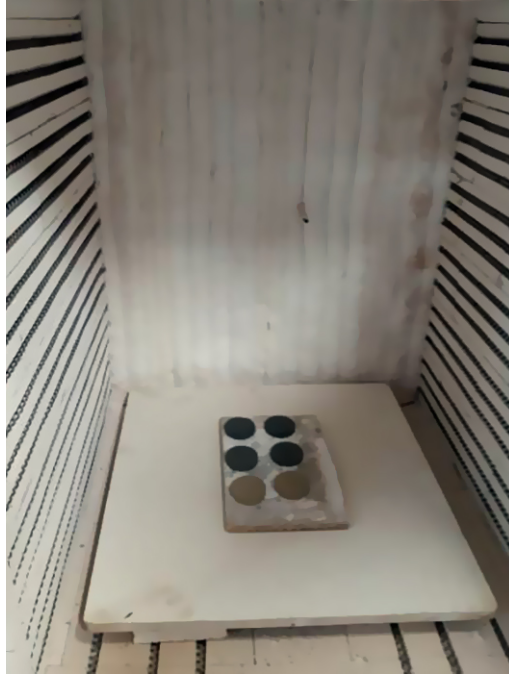
Estas pastas fueron humectadas y homogenizadas hasta obtener una humedad del 6 % y luego fueron sometidas al proceso de conformado por prensa, usando el equipo mostrado en la Figura 1. La presión de prensado fue de 30 bares. Durante el conformado, se tomó como patrón de comparación la altura de la probeta; esto conllevó a que la masa usada en cada caso fuese diferente, gracias a las diferencias de densidad de la arcilla y la ceniza. La forma del molde usado fue de tipo circular.

7.4 Tratamientos asociados a las condiciones de cocción

Aunque en la propuesta inicial se había resaltado el uso de hornos eléctricos y a gas, esta última opción no fue posible de realizar. Aunque se logró adquirir el equipo, no fue posible su puesta a punto debido a algunos requerimientos para el buen funcionamiento del sistema de dosificación del gas. Es por ello por lo que solo se contó con el horno eléctrico, cuya temperatura máxima de trabajo alcanzada fue de 1200 °C.

Respecto a este último equipo, debido al gran tamaño de este (ver Figura 44), no fue posible usar velocidades de calentamiento más altas que 5 °C/min, debido a que la capacidad de las resistencias no dio para mantener la misma temperatura entre la programada y la medida por la termocupla al interior del horno. Acorde con lo anterior, solo se trabajó con una sola velocidad de calentamiento correspondiente a 5 °C/min. Bajo las restricciones mencionadas, se estableció hacer la cocción de probetas de las diferentes formulaciones a 1100 °C, 1150 °C y 1200 °C. La temperatura final de cada tratamiento fue mantenida durante 30 minutos.

Figura 44. Registro fotográfico del horno utilizado en este trabajo



Fuente: elaboración propia.

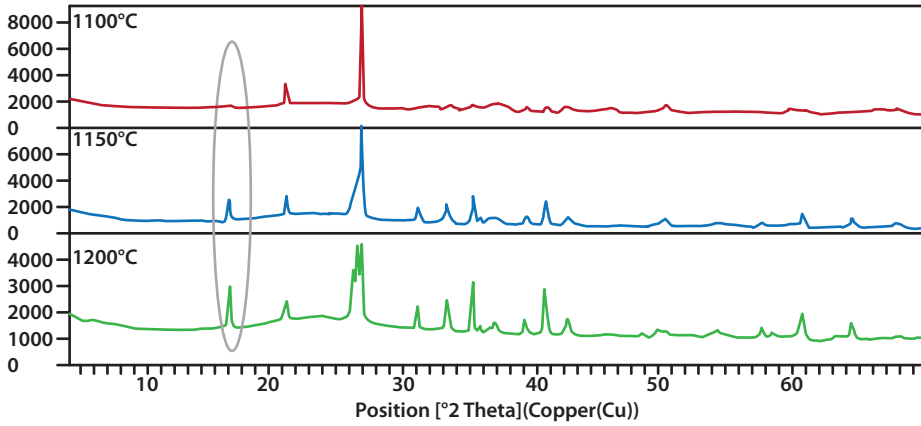
CAPÍTULO 8

ANÁLISIS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE MULLITA

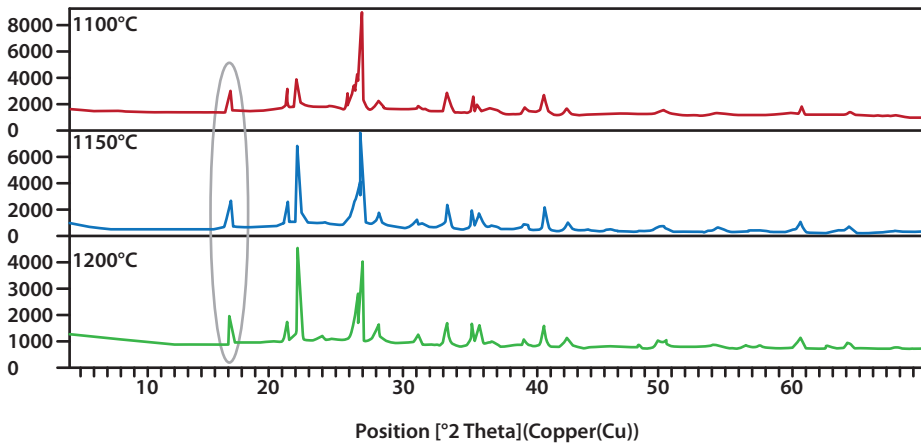
Los análisis realizados de tipo estructural y de porosidad se presentan a continuación.

8.1 Análisis mediante difracción de rayos X

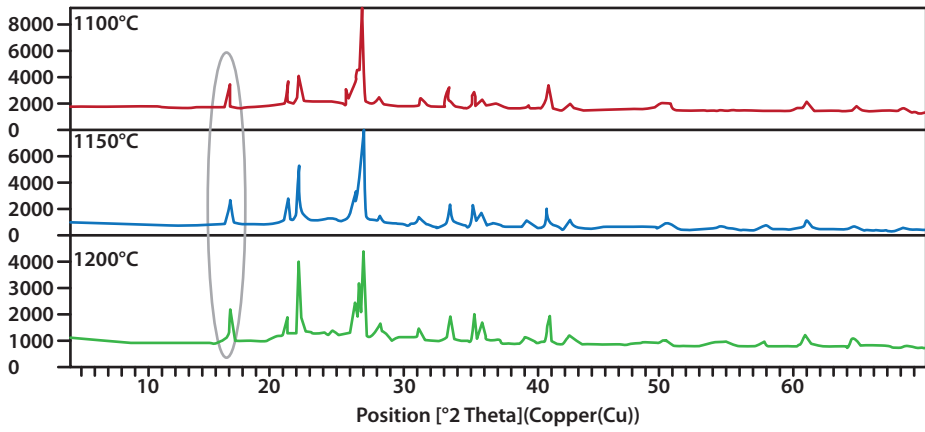
Como se mencionó en el apartado de metodología, el análisis de la formación de mullita fue realizado mediante difracción de rayos X, para ello se hizo seguimiento del plano de reflexión (110) en cada uno de los tratamientos. La mayor cantidad de mullita se valorará a partir de la intensidad de la señal de dicho plano. A continuación, en las figuras 45 a 49 se muestran los resultados para la formulación con solo arcilla, arcilla-ceniza modificada y arcilla-ceniza normal.

Figura 45. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta A

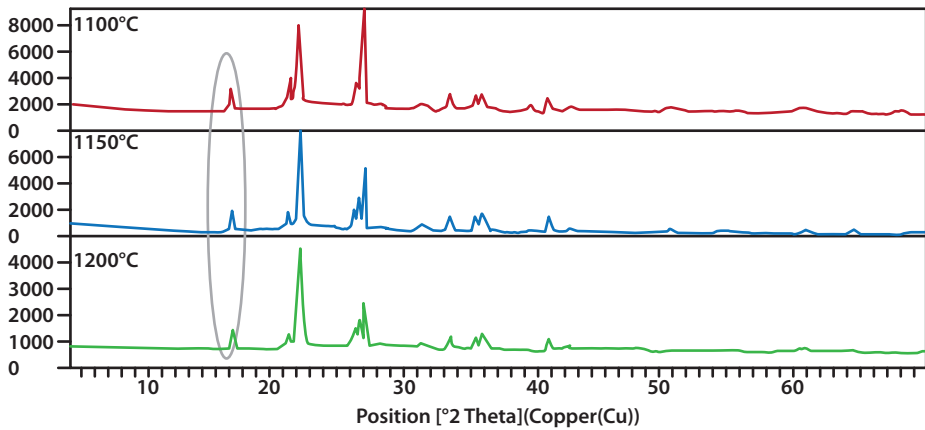
Fuente: elaboración propia.

Figura 46. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta B

Fuente: elaboración propia.

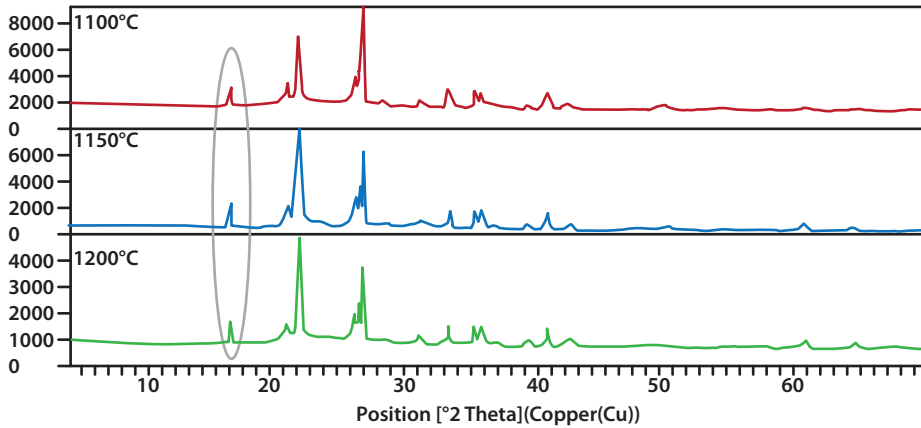
Figura 47. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta C

Fuente: elaboración propia.

Figura 48. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta D

Fuente: elaboración propia.

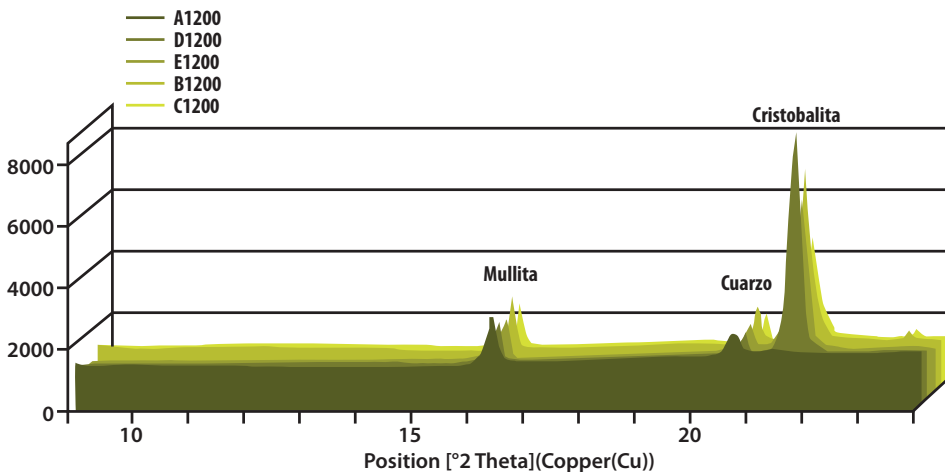
Figura 49. Seguimiento de la formación de mullita mediante DRX-pasta E



Fuente: elaboración propia.

De la información de las figuras 45 a 49 se logró evidenciar que, en todos los casos, la formación de mullita se ve favorecida con el aumento de la temperatura, es decir que los mejores resultados se dan a la temperatura de 1200 °C en cada formulación. Es por ello por lo que en la Figura 50 se presenta el comparativo de todos los tratamientos a dicha temperatura enfocado en el plano (110). Además, se muestra información de planos de reflexión del cuarzo y cristobalita identificados también en los difractogramas realizados.

Figura 50. Comparativo del plano (110) de la mullita de todas las formulaciones calcinadas a 1200 °C



Fuente. Elaboración propia

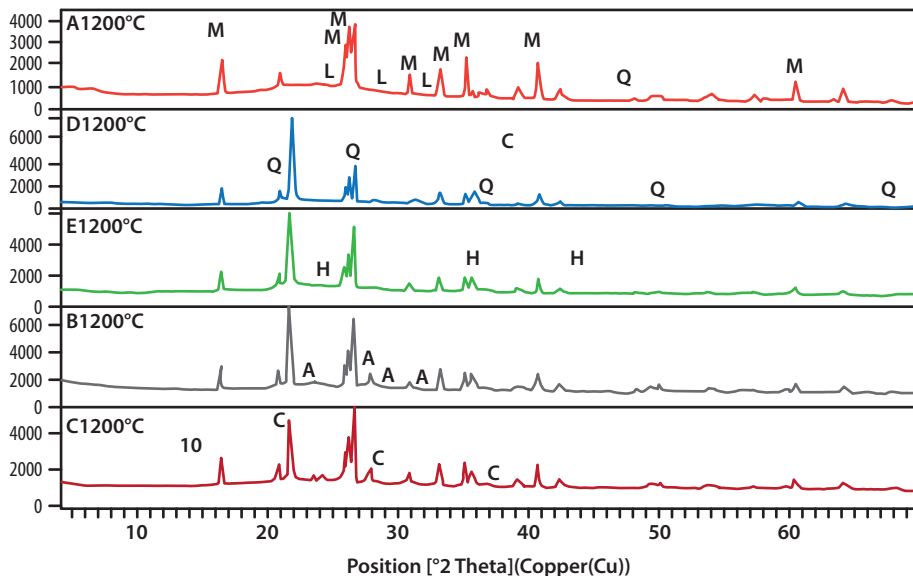
De la Figura 50 se puede concluir, acorde con la intensidad del plano (110) presente en la posición 2theta cercano a 16,5°, que las formulaciones que generan más mullita son las A1200 (solo arcilla FC-2) y B1200 (85 ceniza normal y 15 arcilla FC-2).

De acuerdo con este resultado, se procedió a realizar un análisis cuantitativo a fin de conocer un estimado de la cantidad de mullita formada; esta información será mostrada más adelante en la Tabla 24.

Sin embargo, antes de realizar dicha cuantificación se hace necesario conocer qué otras fases están presentes en dichos cerámicos. En una primera aproximación se observa la información presentada en la Figura 50, donde muestra información de dos fases mayoritarias adicionales a la mullita identificada en las muestras, esto es el cuarzo y la cristobalita, para la primera fase se trata del plano (100) y para la cristobalita del plano (101).

El seguimiento de la altura de la señal permite inferir cómo evolucionó la formación de cada una de estas fases en cada formulación. En el caso del cuarzo, se evidencia una intensidad similar entre tratamientos, excepto para B1200, donde se puede afirmar que hay una mayor formación de esta fase posible a partir de la recristalización de la fase amorfa de la ceniza. En el caso de la cristobalita, es interesante observar que no se evidencia la reflexión del plano (101) en el cerámico A1200 (solo arcilla); esto resulta interesante ya que en un trabajo previo con arcilla de formación grupo guayabo, conformado por prensa y calcinación arriba de 1100 °C, sí se observa dicha fase desde los 1100 °C (Álvarez *et al.*, 2017). Este comportamiento hace pensar que aspectos como la granulometría, mineralogía y composición química tienen un efecto importante en la formación de fases de alta temperatura. Por otro lado, está la descripción de las demás fases presentes en estos materiales. Los resultados se presentan en la Figura 51.

Figura 51. Difractogramas de todas las pastas calcinadas a 1200 °C



Nota: M: mullita; Q: cuarzo; C: cristobalita; H: hematita; A: anortita; L: leucita

Fuente: elaboración propia.

De la Figura 51 se logra observar que, además de las fases mayoritarias de mullita, cuarzo y cristobalita, existen en el material fases minoritarias como la hematita, la cual se evidenció en todos los cerámicos; el feldespato leucita (potásico) solo se evidenció en el material A1200, mientras que el feldespato tipo anortita (cálcico) se evidenció en todas las muestras con presencia de ceniza, pero sobre todo cuando la ceniza no recibió ningún tratamiento (B1200 y C1200). A continuación, en la Tabla 24 se presentan los resultados de cuantificación mediante refinamiento Rietveld de los cerámicos A1200 y B1200.

Tabla 24. Análisis cuantitativo de fases en los cerámicos A1200 y B1200 (% peso)

Fase	Número PDF-2	A1200	B1200
Cuarzo	010791906	4,2	8,1
Cristobalita	010751544	0,0	8,6
Mullita	010791275	27,0	26,2
Hematita	010730603	1,1	1,7
Leucita	010707347	0,3	0,0
Anortita	000411486	0,0	8,0
Amorfos	----	67,4	47,4

Fuente: elaboración propia.

De los resultados de la Tabla 24, se pueden concluir varias cosas. Lo primero es que con los tratamientos realizados se logró aumentar el contenido de mullita, respecto a los resultados de los refractarios actuales (ver Tabla 12), donde este valor no llega al 5%. Este cambio podría traer mejoras en el refractario. Un aspecto que podría ser negativo en el material B1200 es su alto contenido de cristobalita, el cual podría llegar a generar problemas de fisuras en el horno una vez puesto en obra debido a los cambios de fase de la cristobalita, similares a los que se dan en el cuarzo (Brosnan, 2004).

8.2 Porosidad abierta y masa

Como aspecto complementario, en la Tabla 25 se presentan los valores de porcentaje de absorción de agua de estos dos materiales y la masa de estas probetas.

Tabla 25. Masa y porcentaje de absorción de agua de los cerámicos A1200 y B1200

Material	% Absorción de agua	Masa probeta (gr)
A1200	1,75%	34,30
B1200	30,30	20,01

Fuente: elaboración propia.

Sobre los resultados de la Tabla 25, se pueden evidenciar varias cosas. En relación con el porcentaje de absorción de agua, cada material tiene un punto favor y uno en contra. El material A1200 tiene la ventaja de tener muy poca porosidad, tal vez asociada a la alta fase vítrea presente que fue evidenciada mediante DRX. Esto permite que el cerámico tenga una muy alta resistencia mecánica; sin embargo, esto también podría favorecer el aumento de la conductividad térmica, por ser un material más denso. Todo lo contrario se da en B1200, en donde tal vez se obtenga una baja conductividad térmica, pero su resistencia mecánica será moderada. Con relación a la masa de los materiales, es notorio que hay una diferencia muy significativa entre uno y otro. El hecho de que B1200 sea más liviano se da por las características de la ceniza; esta diferencia de peso puede ser valiosa ya que se podría tener una estructura más liviana en los hornos, sobre todo al usarlos en la zona de bóveda o cúpula.

CAPÍTULO 9

TRATAMIENTOS Y ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

A partir de los resultados del diagnóstico realizado a los ladrillos usados actualmente en la industria cerámica, se logró determinar que estos tienen una conductividad muy alta, casi que similar a la de un ladrillo de obra. Es por ello por lo que en este apartado se han presentado los resultados de algunos esfuerzos realizados encaminados a reducir el valor de este parámetro en función del incremento de la porosidad del ladrillo.

9.1 Descripción de materiales usados y tratamientos previos

Como ya se ha mencionado, los esfuerzos se encaminaron a reducir la conductividad a partir del aumento de la porosidad, es por ello por lo que se exploró la adición de materiales orgánicos residuales provenientes de la industria y agroindustria local, pensado en el concepto de economía circular y, además, en reducir los costos de fabricación del material refractario, que en este caso se busca que sea más aislante.

Se utilizó en esta investigación la cascarilla de arroz, cisco de café, residuos de madera de carpintería (aserrín) y residuos de poliestireno expandido, más conocido como icopor en el territorio colombiano; todos ellos disponibles en abundancia en el área metropolitana de Cúcuta. Estos materiales fueron sometidos a un proceso de reducción de tamaño de grano a través de molienda seca en un molino de martillos de laboratorio, hasta lograr que el material lograra pasar la malla 60 tyler.

9.2 Características de la técnica de medición

Como se mencionó en el apartado 4.7, la conductividad térmica fue establecida a través del método fuente de plano transitorio (TPS) que se realiza conforme a la Norma ISO 22007-2. Este ensayo fue realizado en la Universidad del Valle, en la ciudad de Cali. Las probetas usadas fueron de tipo cuadrada con un espesor cercano a los 22 milímetros y superficie completamente lisa. En la Figura 52 se presenta un registro fotográfico del montaje realizado para la captura de información.

Figura 52. Montaje usado para medición de conductividad térmica



Fuente: elaboración propia.

9.3 Análisis de los tratamientos empleados

Se decidió realizar unas pruebas con la arcilla GG-1, ya que para el momento de los ensayos era la que tenía más potencial para ser usada debido a su mayor contenido de aluminio. Este material fue mezclado con residuos molidos de los materiales ya mencionados en diferentes proporciones, como se aprecia en la información de la Tabla 26. El conformado en este caso se realizó por la técnica de extrusión, ya que a través del prensado no se contaba con un molde que permitiese obtener una probeta con un espesor mayor a 20 mm, como lo solicitó el laboratorio. La cocción de las probetas se realizó hasta los 1000 °C.

Tabla 26. Conductividad térmica para los diferentes tratamientos realizados

Material cerámico	Conductividad térmica (W/mK)	Difusividad térmica (mm ² /s)	Calor específico volumétrico (MJ/m ³ K)
GG-0%- cisco de café	0,7811	0,7722	0,926
GG-5% cisco de café	0,5846	0,5437	1,075
GG-10% cisco de café	0,4423	0,5254	0,843
GG-15% cisco de café	0,3280	0,4254	0,774
GG-5% cascarilla de arroz	0,6114	0,7064	0,851
GG-5% aserrín de carpintería	0,5963	0,6126	0,977
GG-5% icopor	0,2864	0,4851	0,593

Fuente: elaboración propia.

De la información de la Tabla 26 se puede evidenciar que la adición de estos residuos a la pasta cerámica sí contribuye a reducir la conductividad térmica del cerámico de referencia. Se aprecia el efecto significativo que tiene el icopor para reducir tanto la conductividad térmica como la difusividad y el calor específico, que son otros parámetros muy valiosos en el diseño de materiales refractarios y aislantes. Este material es más efectivo que la cascarilla de arroz, cisco de café y aserrín en el mismo nivel de sustitución del 5%. Aun así, las experiencias obtenidas dejan de manifiesto la dificultad de moler este residuo, así mismo resulta bastante difícil realizar el conformado, lo cual es muy relevante para su escalamiento a nivel industrial.

Luego del icopor, el cisco de café es quien presenta mejor resultado en cuanto a disminución de la conductividad térmica. Las explicaciones a este comportamiento se relacionan más a la influencia del efecto mineralógico y no a la porosidad generada debido a la combustión de la biomasa. En el caso de la cascarilla de arroz, este efecto mineralógico muy posiblemente se da por la composición de la fracción inorgánica presente en ella, la cual ha sido documentada en la literatura (Lozano, 2020), que es muy rica en óxido de silicio y puede alcanzar hasta cerca del 20% del valor total de la cascarrilla. Este óxido de silicio podría llegar a convertirse en cuarzo durante la cocción de la pasta cerámica (Sánchez *et al.*, 2018), y es bien sabido que esta fase resalta por tener valores de conductividad más significativos que la misma fase vítrea del cerámico (García *et al.*, 2010; Gong *et al.*, 2013). Algo similar podría suceder con la pasta cerámica con aserrín, en la literatura está documentado que las cenizas de estos residuos de madera son muy ricos en calcio (Zhai *et al.*, 2021), los cuales al quedar expuestos después de la oxidación de la materia orgánica podrían reaccionar con los aluminosilicatos de la arcilla y terminar formando fases cristalinas de mayor conductividad térmica en el cerámico, como la gehlenita en

baja temperatura y el feldespato anortita por arriba de los 1000 °C (García *et al.*, 2007; Gong *et al.*, 2013).

La realización de pruebas con mayor contenido de cisco de café se tomó debido a dos criterios: el primero es que fue el que mostró la más baja conductividad en el cerámico y segundo porque fue el residuo que permitió realizar un proceso de conformado por extrusión con menos complicaciones, además de que muestra a simple vista que con este residuo se logra tener el cerámico con más alta resistencia mecánica (prueba simple de impacto). Bajo estos argumentos, se cuestionó si adicionar más cisco de café aún hacía viable el proceso cerámico y analizar los efectos de la conductividad térmica, lo cual mostró un resultado favorable, aunque menos marcado con solo 5 %. Este último comportamiento podría asociarse con el alto contenido de potasio presente en la ceniza del cisco que favorecería la fundencia cerámica de los granos cercanos (Sánchez *et al.*, 2018), pero al final de cuentas se tendría un efecto neto a favor de la porosidad producto de la desaparición de la fase orgánica durante la cocción. Esta proposición del rol del potasio podría explicar también el efecto de mayor resistencia mecánica del cerámico respecto a los otros residuos usados.

Con relación a la difusividad térmica y el calor específico, también se evidencian valores más bajos a medida que se incrementa la cantidad de cisco añadido. Con 10 % ya se logra tener una menor difusividad que los refractarios fabricados en la zona de Cúcuta y con 15 % se obtienen mejores valores que los reportados para los materiales refractarios provenientes de la zona de Cundinamarca (ver Tabla 15). Los valores de difusividad del cerámico con 15 % de adición de cisco tienen valores más bajos que los reportados en la literatura para el ladrillo de arcilla común ($0,52\text{mm/s}^2$) (Holman, 2002), demostrando que sí se logran mejoras en esta propiedad asociada a la transferencia de calor y que se relacionan con la densidad y el calor específico.

De los resultados obtenidos en este apartado se concluye que es posible reducir la conductividad térmica significativamente. Este hecho puede resultar muy ventajoso en el diseño de materiales refractarios y con baja conductividad térmica para la industria cerámica regional, ya que estudios previos han demostrado que una parte significativa del calor suministrado por el combustible se pierde por transferencia de calor de las paredes del horno al exterior (Bustos y Guevara, 2007; Vera, 2005).

CAPÍTULO 10

ANÁLISIS TÉCNICO/ ECONÓMICO EN EL HORNO COLMENA

En este apartado se han querido mostrar algunas aproximaciones sobre las ventajas y desventajas que traería la inclusión de las mejoras obtenida en esta investigación en los ladrillos refractarios de la zona. Lamentablemente, no se logró obtener los valores de conductividad térmica del cerámico A1200 y B1200 a fin de tener unos cálculos más ajustados. Se muestra un análisis sobre la conductividad térmica, calor específico, dilataciones y vida útil.

Con relación al calor específico, si se toman como referencia los valores promedio de todos los refractarios usados en los hornos de la zona (Tabla 15) y los mejores resultados (15 % de cisco de café) obtenidos en la Tabla 26; se evidencia que hay una reducción en esta propiedad tecnológica del 44 %. Este cambio resulta favorable ya que al calcular el calor que se acumula en las paredes del horno este se reduciría, con lo cual este calor se podría llegar a usar en la cocción del material o se llegaría a reducir la cantidad de combustible usado.

Tomando como guía los resultados realizados por Bustos y Guevara (2007), quienes realizaron un balance de energía en un horno colmena de la industria cerámica, se podrían estimar los efectos de este cambio en el calor específico. En dicho trabajo, se estimó una temperatura promedio de la pared del horno (temperatura exterior y temperatura exterior), debido al gran espesor de este; el valor inicial antes de comenzar la quema fue de 317 K y al terminar la quema fue de 778 K. La masa de material que ocupa las paredes del horno se estimó con la masa del ladrillo (promedio de la Tabla 15, esto es 3,17 kg) y la cantidad de ladrillos requeridos

(125.000 unidades) para la construcción de este, valor que fue establecido a través de diálogo con constructores para un horno de 11 metros de diámetro interno. El calor específico inicial usado en ese trabajo fue de 0,88 kJ/kg-K y el poder calorífico del carbón de 29.573 kJ/kg.

$$\begin{aligned} \text{Calor acumulado en paredes ahora} &= \text{Masa paredes} * \text{calor específico} * (\text{T}_{\text{final}} - \text{T}_{\text{inicial}}) \\ &= (380.400\text{kg}) * (0,88\text{kJ/kg-K}) * (778\text{K} - 317\text{K}) \\ &= 154.320.672 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Lo que equivale 5218 kg de carbón mineral.

Si en la expresión anterior al calor específico se le aplica la reducción de 44 % ya discutida, el calor acumulado en el horno por la quema sería 86.284.548 kJ, equivalente a 2.918 kg de carbón mineral de la zona. La diferencia entre ambos datos sería de 2.300 kg que se considera un ahorro muy significativo. Si todo este calor se ahorra, esto equivaldría a unos 600.000 COP/Quema (\$280.000/tonelada).

Con relación a la pérdida de calor por paredes, el concepto de conductividad térmica por conducción se vuelve relevante. Un análisis similar al realizado para el calor específico se ha realizado. En este caso, se tomó como referencia el promedio de la conductividad térmica de los ladrillos que se reportó en la Tabla 15 (0,7179 W/m-K) y la mejora del valor de conductividad de la Tabla 26 para el 15 % de adición de cisco de café (0,328W/m-K), usando los datos recolectados por Bustos y Guevara (2007) de temperaturas internas y externas, espesor y área. Los cálculos fueron realizados para la pared del horno, las dos puertas que tienen menor espesor, la cúpula y el piso, descontado en este último caso los orificios que dejan las alfalcas para el flujo de gases de combustión. La Tabla 27 muestra el calor perdido hacia el medio a través de estos elementos, así como el carbón equivalente que este valor representa.

Tabla 27. Estimación de la modificación de las pérdidas de calor al medio producto de la conductividad térmica del ladrillo

Ladrillo según tipo de conductividad térmica	Calor transferido al medio (kJ)				Carbón mineral equivalente (kg)
	Piso	Pared	Cúpula	Puertas	
Actual	26.719.551	7.555.947	9.033.171	2.002.093	1532
Modificado con cisco de café	12.206.571	3.451.862	4.126.717	914.637	700

Fuente: elaboración propia.

Los datos mostrados en la Tabla 27 dejan ver que también resulta ventajoso la modificación de la conductividad térmica de los elementos de cerramiento del horno para reducir las pérdidas de calor al medio. Bajo las aproximaciones realizadas, se obtuvo una reducción de pérdidas de 832 kg, lo que representa el 83 % de una tonelada métrica. Si esta cantidad de energía logra utilizarse en el proceso, se tendría una reducción de cerca de 215.000 COP en cada quema.

Entre los dos datos evaluados anteriormente se tendría un ahorro teórico de 815.000 COP por quema. Una empresa del sector con trabajo permanente y bien gestionado logra hacer un ciclo por semana, es decir cuatro quemas al mes en esta clase de hornos. Lo que equivaldría 3.260.000 COP por mes y al año un ahorro de 39.120.000 pesos colombianos.

Si se tomara en cuenta el costo de un ladrillo refractario elaborado en la zona, que está entorno a los \$450, y se estableciera un valor de compra para el nuevo material refractario aquí propuesto de \$1000, se tendría una diferencia de \$550 /unidad, es decir que en las 120.000 unidades requeridas se tendría una inversión adicional de 66.000.000 de pesos. Está inversión se recuperaría en menos de 2 años solo con los ahorros obtenidos por la modificación de estas dos propiedades tecnológicas hasta ahora analizadas, a sabiendas que la vida útil media de estos hornos es de 10 años.

En relación con los efectos de dilataciones y vida útil de los ladrillos aquí propuestos a partir de aumentar el contenido de mullita, no se cuenta con evidencias que permitan asegurar que van a ser mejores que los actuales respecto a estos dos temas. Sin embargo, es claro que, al ser cocidos a una mayor temperatura, los refractarios con mayor contenido de mullita no tendrán contracciones significativas (con relación a los actuales), una vez puestos en funcionamiento. Esto prevendría de alguna manera la separación de juntas y la formación de fisuras por donde se pueda escapar el calor. De igual manera, al tener menos contracciones se reduciría el riesgo de derrumbamiento de cúpulas. En el caso del material B1200, se requiere la realización de ensayos dilatómétricos con miras de evidenciar el impacto que tiene la presencia de cristobalita en su composición.

La mayor presencia de mullita en estos refractarios obtenidos podría favorecer la estabilidad del ladrillo refractario, mejorar su resistencia mecánica y reducir el efecto del ataque químico y del choque térmico. Sin embargo, como ya se ha mencionado, se requiere de ensayos a escala real a fin de evidenciar cómo es su comportamiento.

CONCLUSIONES

La revisión del estado del arte dejó ver que el estudio de los materiales refractarios de mullita ha ganado mucho interés en el transcurso de los años. Sin embargo, en el caso colombiano se evidenció que no son muchos los trabajos e investigadores dedicados a este tema.

La caracterización de los ladrillos usados actualmente en los hornos colmena y hornos de coquización (fabricados en la zona o provenientes de la zona de Cundinamarca) permitió establecer que ninguno de estos materiales se clasifica como refractario acorde con la norma técnica colombiana NTC-773. Una de las principales características evidenciadas en estos materiales es que presentan una temperatura de cocción muy baja, lo cual hace que presenten baja concentración de fases refractarias como la mullita o la alúmina. De igual manera, se evidencia una concentración de aluminio que es baja comparada con referentes.

Con relación a las materias arcillosas recolectadas, se evidenció que en estos materiales, por más que fueron seleccionados estratégicamente en búsqueda del mayor contenido de aluminio, la cantidad presente de este elemento es muy baja (inferior al 20 % como Al_2O_3), inferior incluso a la evidenciada en los ladrillos provenientes de la zona de Cundinamarca.

La ceniza volante mostró ser el material con mayor contenido de aluminio de todos los estudiados. Este material fue sometido a un tratamiento con ácido fosfórico a fin de promover la lixiviación del aluminio de las cenósferas presentes en este material.

El tratamiento de concentración realizado no mostró resultados satisfactorios. Los análisis realizados dejan ver que la presencia de más de una fase en los cristales donde están las fases arcillosas (caolinita + cuarzo o moscovita + cuarzo) no facilita este proceso.

El material proveniente de la formación carbonera FC-2 mostró ser el de mayor contenido de fases arcillosas (caolinita y moscovita), por lo cual fue seleccionado para los tratamientos de mullitización.

El seguimiento de la formación de mullita mediante DRX dejó ver una relación directa entre el aumento de la temperatura y la cantidad de mullita formada en todos los tratamientos.

El tratamiento con ácido fosfórico no mostró ser beneficioso para la formación de mullita. Los cerámicos calcinados a 1200 °C fabricados con solo arcilla FC-2 y el tratamiento con 85 % de ceniza y 15 % de arcilla FC-2 mostraron ser los más eficientes para la formación de mullita. La mayor cantidad de mullita obtenida fue de 27 %, similar entre A1200 y B1200.

Los experimentos con cisco de café dejaron ver que esta adición es beneficiosa para disminuir la conductividad térmica, hecho que resulta beneficioso con miras a obtener un cerámico refractario y a su vez aislante.

El análisis técnico-económico dejó ver que las mejoras propuestas para los materiales refractarios, traería beneficios importantes, como el menor consumo de combustible debido a las menores pérdidas por conducción en las paredes. De igual manera, este nuevo material tendría menos cambios dilatométricos debido a su más alta temperatura de cocción, lo cual llegaría a reducir las fisuras en el horno y la formación de orificios por donde se pierda el calor. Aunque no se logró determinar este efecto, se esperaría que este material propuesto tenga una más alta resistencia pirosfópica, reduciendo así la frecuencia de los mantenimientos del horno.

RECOMENDACIONES

Es importante seguir con el tema de estudio; sería interesante explorar el conformado por extrusión a fin de contrastar los resultados aquí obtenidos.

De igual manera, sería interesante realizar nuevos experimentos aumentando el contenido de arcilla FC-2 cuando se hacen mezclas con ceniza, de modo que se logre obtener un cerámico de mayor resistencia mecánica pero que a su vez no sea tan poroso, lo cual resulta más atractivo para los fabricantes (constructores).

También resulta conveniente caracterizar materiales que incluyan el material FC-2, ceniza de termoelectrica y cisco de café, explorando su mineralogía y la conductividad térmica.

Por último, resultaría útil construir un modelo a escala de laboratorio del horno a fin de identificar con claridad las temperaturas exterior e interior del mismo (pared y cúpula), esto con el fin de determinar con certeza los cambios en transmisión y acumulación de calor.

REFERENCIAS

- Aguilar-García, O., Bribiesca-Vasquez, S. y Zarate-Medina, J. (2009). Adiciones de pseudoboehmita a una porcelana tipo stoneware y su efecto en las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (1), 343-350.
- Aksay, I. A., Dabbs, D. M. y Sarikaya, M. (1991). Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10), 2343-2358.
- Álvarez-Rozo, D. C., Sánchez-Molina, J., Corpas-Iglesias, F. A. y Gelves, J. F. (2018). Características de las materias primas usadas por las empresas del sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta (Colombia). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(6), 247-256.
- Álvarez-Rozo, D., Sánchez-Molina, J. y Gelves, J. F. (2017). Influence of raw materials and forming technique in the manufacture of stoneware ceramic. *Ingeniería y competitividad*, 19(2), 93-105.
- Anggono, J. (2005). Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 7(1), 1-10.
- Arslan, M. y Boybay, M. (1993). The interaction of orthophosphoric acid and fly ash. *Resources, conservation and recycling*, 9(4), 295-310.

- Ayala, G. Z. P., Rodríguez, Y. C. V. y Tuta, E. M. C. (2010). *Beneficio de una arcilla caolinítica de la región de Barichara (Santander) para la fabricación de refractarios. Dyna*, 77(164), 29-38.
- Bai, J. (2010). Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. *Ceramics International*, 36(2), 673-678.
- Ban, T. y Okada, K. (1992). Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1), 227-230.
- Barea, R., Osendi, M. I., Ferreira, J. M. y Miranzo, P. (2005b). Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta materialia*, 53(11), 3313-3318.
- Barea, R., Osendi, M. I., Miranzo, P. y Ferreira, J. M. (2005a). Fabrication of highly porous mullite materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 777-779.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G. y Clark, S. M. (1995). Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. *Physics and chemistry of minerals*, 22(4), 207-217.
- Behrmann, J. H. (1984). A study of white mica microstructure and microchemistry in a low grade mylonite. *Journal of structural geology*, 6(3), 283-292.
- Beran, A., Voll, D. y Schneider, H. (2001). Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(14), 2479-2485.
- Betancur, J. y Gelves, J. F. (2006). *Diagnóstico de los procesos de secado, cocción y manejo ambiental en las empresas productoras de tableta vidriada de la zona metropolitana de San José de Cúcuta*[Trabajo de grado]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P. y Depelseñaire, G. (2006). Stabilization of minerals by reaction with phosphoric acid: Evolution of model compounds. *Process Safety and Environmental Protection*, 84(2), 117-124.
- Brindley, G. W. y Nakahira, M. (1959a). The kaolinite mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(7), 311-314.
- Brindley, G. W. y Nakahira, M. (1959b). The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(7), 314-318.
- Brosnan, D. (2004). *Alumina-Silica Brick, in Refractories handbook*. Editorial Taylor & Francis Group.

- Burnham, C. W. (1964). Crystal structure of mullite. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 62, 158-165.
- Bustos, C. y Guevara, Y. (2007). *Evaluación comparativa técnica, económica y ambiental de hornos colmena utilizando como combustible carbón, fuel Oil, gas natural y el nuevo combustible tipo CCTA* [Trabajo de grado Ingeniero de producción industrial]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Cadavid-Iglesias, E. H., Vargas-Galvis, F., López-Gómez, M. E., Mesa, C. M., Vargas, F. A., Latorre, G. y Peña, G. (2018). Manufacture of oxy-acetylene thermally sprayed coatings on refractory substrates from unconventional feedstock material. *Dyna*, 85(205), 338-347.
- Capacidad calorífica. (2020). En *Wikipedia*. <https://bit.ly/3iSGrf2>
- Cardona, R. y Vargas, F. (2019). Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios. *TecnoLógicas*, 22(44), 98-111.
- Castelein, O., Soulestin, B., Bonnet, J. P. y Blanchart, P. (2001). The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27(5), 517-522.
- Castro, Y. (2000). *Inventario geológico minero, ambiental, tecnológico y empresarial de los minerales no energéticos del Norte de Santander*. Jeskar Ltda.
- Chakraborty, A. K. (2003). DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. *Thermochimica Acta*, 398(1-2), 203-209.
- Chakraborty, A. K. y Ghosh, D. K. (1978). Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, 61(3-4), 170-173.
- Chargui, F., Hamidouche, M., Belhouchet, H., Jorand, Y., Doufnoune, R. y Fantozzi, G. (2018). Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 57(4), 169-177.
- Chaudhuri, S. P. (1977). A Review on the Kaolinite-Mullite Transformation. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 36(4), 71-81.
- Chen, Y. F., Wang, M. C. y Hon, M. H. (2004). Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2389-2397.
- Cividanes, L. S., Campos, T. M., Rodrigues, L. A., Brunelli, D. D. y Thim, G. P. (2010). Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55(1), 111-125.

- Cohen Arazi, S., Rossini, A. y Krenkel, T. G. (1972). Nuevo proceso para la producción de mullita. En *Anales LEMIT. Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT). Boletín de la Sociedad Española de Cerámica 10*, (5).
- Colmenares, A. P., Sánchez, J. y Díaz, C. X. (2019). Comparative thermal analysis of extruded ceramic products between multi perforated brick and modified bricks in cells distribution. In *Journal of Physics: Conference Series 1386*(1), 120-130).
- Conductancia térmica. (2020). En *Wikipedia*. <https://bit.ly/3F8GqLC>
- Conductividad térmica. (2020). En *Wikipedia*. <https://bit.ly/3FjWsSK>
- Cúcuta como vamos. (2017). *Informe de calidad de vida 2017*. Portal Cúcuta cómo vamos. <https://bit.ly/3Fd3kBz>
- Dana, J. D. (2008). *Manual of mineralogy*. Durrie & Peck. <https://www.amazon.com/-/es/Cornelis-Klein/dp/0471312665> (Book)
- Da Silva, V. J., de Araújo Neves, G., Gonçalves, W. P., Gomes, J., Menezes, R. R., Lira, H. D. L. y de Lima Santana, L. N. (2015). Production of Mullite from Bentonite Clays and Alumina Residue. *Materials Science 820*, 84-89. Trans Tech Publications Ltd.
- Díaz, CX. (2016). *Elaboración y caracterización de un material compuesto, de matriz polvos de arcilla atomizados y refuerzo residuos de la combustión del carbón, conformado por prensado uniaxial*. Tesis de maestría, Universidad Francisco de Paula Santander.
- Díaz, J. I., Sánchez, J. S. y Prato, J. G. (2016). Energy-Environmental diagnosis of the ceramic sector companies in the metropolitan area of Cúcuta, Norte de Santander, Colombia. *Key Engineering Materials 663*(1), 133-139.
- Díaz, J. y Sánchez, J. (2011). *Introducción a los hornos utilizados en la industria cerámica tradicional*. Editorial Universidad Francisco de Paula Santander.
- Difusividad térmica. (2020). En *Wikipedia*. <https://bit.ly/3Pik3rW>
- Djangang, C. N., Elimbi, A., Melo, U. C., Lecomte, G. L., Nkoumbou, C., Soro, J. y Njopwouo, D. (2008). Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks. *Ceramics international*, 34(5), 1207-1213.
- Dong, Y., Feng, X., Feng, X., Ding, Y., Liu, X. y Meng, G. (2008). Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash. *Journal of alloys and Compounds*, 460(1-2), 599-606.
- Fernández Abajo, M. (2000). *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*. Beralmar SA, Terrassa. Laboratorio Técnico Cerámico S.L.

- Flórez-Vargas, A. O., Sánchez-Molina, J. y Blanco-Meneses, D. S. (2018). Las arcillas de las formaciones geológicas de un área metropolitana, su uso en la industria cerámica e impacto en la economía regional. *Revista EIA*, 15(30), 133-150.
- Gamma-Erecos. (s.f.), *Catálogo comercial cerámica roja*. Portal GAMMA. <https://bit.ly/3PKEiyE>
- García, J., Orts, M., Saburit, A. y Silva, G. (2010). Thermal conductivity de traditional ceramics, part II, influence de mineralogical composition. *Ceramics international* 36, 2017-2024.
- Gomes, S. y François, M. (2000). Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and 29Si MAS NMR. *Cement and concrete research*, 30(2), 175-181.
- Gómez, M. E. (2014). *Elaboración de cerámicos refractarios porosos de óxido de magnesio*.
- Gong, L., Wang, Y., Cheng, X., Zhang, R. y Zhang, H. (2013). Thermal conductivity of highly porous mullite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 67, 253-259.
- Goodridge, R. D., Wood, D. J., Ohtsuki, C. y Dalgarno, K. W. (2007). Biological evaluation of an apatite–mullite glass-ceramic produced via selective laser sintering. *Acta biomaterialia*, 3(2), 221-231.
- Gray, A. S. y Uher, C. (1977). Thermal conductivity of mica at low temperatures. *Journal of Materials Science*, 12(5), 959-965.
- Guarín, A., Sánchez-Molina, J. y Bermúdez-Carrillo, J. C. (2021). Effect of use residual sludge from water treatment plants as a partial substitute for clay for refractory bricks production. *Revista UIS Ingenierías*, 20(1), 11-22.
- Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Olagnon, C. y Fantozzi, G. (2003). Thermal shock behaviour of mullite ceramic. *Ceramics International*, 29(6), 599-609.
- Holman, J. P. (2002) *Heat Transfer* (Novena edición). McGraw-Hill International Book Company.
- Inoriza, R. (2003). Introducción a los materiales refractarios. *Técnica Industrial*, 248, 54.
- Instituto colombiano de normas técnicas y certificación. (2018). NTC 773 Clasificación de ladrillos refractarios de arcilla refractaria (silicoaluminosos o de baja alúmina) y de alta alúmina. Editoril ICONTEC; Bogotá.

- Jovani, M., Alonso, J. J. y Manglano, J. J. (1979). Estudio por microscopia electrónica de barrido (SEM) de pastas cerámicas refractarias y de la mullita en ellas formada. *Bol. Soc. Esp. Cerám*, 18(2), 85-92.
- Kanzaki, S., Tabata, H., Kumazawa, T. y Ohta, S. (1985). Sintering and mechanical properties of stoichiometric mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(1), C-6.
- Kaya, C., Butler, E. G. y Lewis, M. H. (2003). Microstructurally controlled mullite ceramics produced from monophasic and diphasic sol-derived pastes using extrusion. *Journal of materials science*, 38(4), 767-777.
- Kim, B. M., Cho, Y. K., Yoon, S. Y., Stevens, R. y Park, H. C. (2009). Mullite whiskers derived from kaolin. *Ceramics International*, 35(2), 579-583.
- Kingery, W. D. (1955). Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 38(1), 3-15.
- Kolli, M., Hamidouche, M., Fantozzi, G. y Chevalier, J. (2007). Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin. *Ceramics International*, 33(8), 1435-1443.
- Lassinantti M., Gualtieri A., Gagliardi S., Ruffini P., Ferrari R y Hanuskova M. (2010). Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. *Applied Clay Science* 49, 269-275.
- Ledbetter, H., Kim, S., Balzar, D., Crudele, S. y Kriven, W. (1998). Elastic properties of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(4), 1025-1028.
- Lee, K. N., Miller, R. A. y Jacobson, N. S. (1995). *New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide*. <https://bit.ly/3HoWyvi>
- Lee, S., Kim, Y. J. y Moon, H. S. (1999). Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2841-2848.
- Lee, W. E., Souza, G. P., McConville, C. J., Tarvornpanich, T. y Iqbal, Y. (2008). Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 465-471.
- Legorreta-García, F., Hernández-Cruz, L. y Mata Muñoz, P. F. (2013). Estudio de la remoción de impurezas de arcillas caoliníticas del estado de Hidalgo (México). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 33(2), 308-315.
- Li, D. X. y Thomson, W. J. (1991). Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation. *Journal of materials research*, 6(4), 819-824.

- Li, J. H., Ma, H. W. y Huang, W. H. (2009). Effect of V₂O₅ on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1535-1539.
- Linares J., Huertas F. y Capel J. (1983). *La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento* (479-490). Editorial universidad de Granada. <https://bit.ly/3Y7mmBY>
- Liu, K. C., Thomas, G., Caballero, A., Moya, J. S. y De Aza, S. (1994). Mullite formation in kaolinite- α -alumina. *Acta metallurgica et materialia*, 42(2), 489-495.
- Lozano Rojas, C. L. (2020). *Alternativas de usos de la cascarilla de arroz (Oriza sativa) en Colombia para el mejoramiento del sector productivo y la industria*. [Trabajo de grado]. Universidad Nacional Abierta y a Distancia.
- MacKenzie, K. J. D. (1972). Infrared frequency calculations for ideal mullite (3Al₂O₃ 2SiO₂). *Journal of the American Ceramic Society*, 55(2), 68-71.
- MacKenzie, K. J. D., Brown, I. W. M., Meinhold, R. H. y Bowden, M. E. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6), 293-297.
- MacKenzie, K. J. D., Meinhold, R. H., Brown, I. W. M. y White, G. V. (1996). The formation of mullite from kaolinite under various reaction atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(2), 115-119.
- Mah, T. I., y Mazdiyasi, K. S. (1983). Mechanical properties of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(10), 699-703.
- Martín Marquéz, A. J. (2013). Efecto del crecimiento de cristales de mullita sobre las propiedades físicas y tecnológicas de gres porcelánico [disertación doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid.
- Matjie, R. H., Bunt, J. R. y Van Heerden, J. H. P. (2005). Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal. *Minerals Engineering*, 18(3), 299-310.
- Mazdiyasi, K. S. y Brown, L. M. (1972). Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite). *Journal of the American Ceramic Society*, 55(11), 548-552.
- Medall, F. (1989). *Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas* [Disertación de postdoctorado] Universitat de València.

- Mesa Toro, C. M. (2011). *Estudio de la producción de agregados mullíticos para la industria refractaria* [Trabajo de grado Maestría]. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.
- Monroy, R. y Mora, S. (2005). *Estudio para producir bloque termoarcilla a partir de arcilla, poliestireno y cenizas* [Trabajo de grado Ingeniería Industrial]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Moreno Erazo, Á. X. (2014). *Obtención tecnológica de mullita a partir de arcillas y caolines refractarios argentinos, y alúmina calcinada o alúminas hidratadas* [Disertación doctoral]. Universidad Nacional de La Plata.
- Narváez-Ortega, M. S., Sánchez-Molina, J. y Díaz-Fuentes, C. X. (2019a). Characterization of the physical-mechanical and thermal behavior of a clay building unit designed with thermo-insulating attributes and a coffee cisco organic additive. *Journal of Physics: Conference Series* 1386(1), 012084. IOP Publishing.
- Narváez-Ortega, M. S., Sánchez-Molina, J. y Díaz-Fuentes, C. X. (2019b). Comparative evaluation of the physical, mechanical and thermal properties of traditional H10 and H15 red clay blocks manufactured by the ceramic industry from San José de Cúcuta, Colombia. *Journal of Physics: Conference Series* 1388 (1), 012007. IOP Publishing.
- Okada, K. y Ôtsuka, N. (1989). Synthesis of mullite whiskers by vapour-phase reaction. *Journal of materials science letters*, 8(9), 1052-1054.
- Okada, K., Uchiyama, S., Isobe, T., Kameshima, Y., Nakajima, A. y Kurata, T. (2009). Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12), 2491-2497.
- Olmos, L. F. (1964). Resistencia de los materiales cerámicos a los cambios bruscos de temperatura. *Bol. Soc. Española Cerámica*, 3(6).
- Pabón, R., y Patiño, L. (2001). *Estudio de la operación de los hornos colmena, utilizando combustible líquido "fuel oil" en la empresa Cerámicas Fortres de Ureña Estado Táchira- Venezuela* [Trabajo de grado tecnólogo químico]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Pask, J. A. y Tomsia, A. P. (1991). Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(10), 2367-2373.
- Paucar, C., Garzón, A. I. D., Rodríguez, D. R., Alvarez, K. Q. y García, C. P. G. (2009). Cordierita $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ sintetizada por la ruta de los hidroxigeles. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (26), 39-46.

- Peña, G., Arciniegas, V. J. U. y Moreno, H. J. D. (2010). Efecto de la presión de compactación en las propiedades termofísicas de polvos de arcilla roja elaboradas por atomización. *Respuestas*, 15(2), 25-33.
- Peña, G., Ferrer-Pacheco, M. Y. y Dulce-Moreno, H. J. (2014a). Efecto del tratamiento térmico en la morfología y conductividad térmica de cenizas volantes de la combustión de carbón. *Facultad de Ingeniería*, 23(37), 85-92.
- Peña, G., Molina, J. S. y Monroy, R. (2008). Efecto de la Concentración de Poliestireno Expandido en la Conductividad Térmica Efectiva de Bloques de Termoarcilla. *Revista Colombiana de Física*, 40(2).
- Peña, G., Peña, Y., & Gomez, M. (2014b). Determinación experimental de la conductividad térmica efectiva en bloques extinguidos de arcilla roja. *Revista Ciencia en Desarrollo*, 5(2), 15-20.
- Peñalosa, L y Tolosa J. (2013). *Evaluación de mezclas de arcillas para la fabricación de ladrillos refractarios en el área metropolitana de Cúcuta* [Trabajo de grado de Ingeniería Industrial]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Piluso, P., Gaillard, L., Lequeux, N. y Boch, P. (1996). Mullitization and densification of (3Al₂O₃+ 2SiO₂) powder compacts by microwave sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(2), 121-125.
- Pineda Quintero, J. D. (2014). *Desarrollo técnico-comercial del sector del ladrillo refractario en Colombia durante los últimos 30 años* [Trabajo de grado]. Universidad Pontificia Bolivariana sede Medellín.
- Portillo A. (2014). *Efectos de la adición de polvos de cascarilla de arroz en las propiedades mecánicas y térmicas de un material compuesto a base de polvos de arcilla atomizada, elaborado por proceso de extrusión* [Trabajo de grado maestría]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Pysik, A., Han, C., Cheng, L., Malanga, M., Mao, F., Merrick, D., Prunier, A., Todd, C., Turmel, D. y Yang, K. (2005). *Development of Acicular Mullite Materials for Diesel Particulate Filters Application* [imagen]. Deer conference.
- Quintero, C. A., Segura, E. y Delgado, E. (1998). Caracterización química y mineralógica de las cromitas de la zona de Bello y San Pedro (Departamento de Antioquia). *Revista Colombiana de Química*, 27(1), 51-60.
- Ramírez, P. (2010). *Planteamiento estratégico para el desarrollo de la innovación tecnológica en el sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta* [Trabajo de Maestría]. Universidad Nacional Experimental del Táchira.

- Ribero, D., Restrepo, R., Paucar, C. G. y Garcia, C. P. (2007b). Influencia del tipo de dispersión mecánica en la síntesis de mullita cristalina. *Scientia et technica*, 1(36).
- Ribero, D., Restrepo, R., Paucar, C. y Garcia, C. (2007). Disminución de la temperatura en la síntesis de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles. *Dyna*, 74(153), 95-100.
- Ribero, D., Restrepo, R., Paucar, C., & García, C. (2009). Highly refractory mullite obtained through the route of hydroxyhydrogels. *Journal of materials processing technology*, 209(2), 986-990.
- Rodrigo, P. D. D., y Boch, P. (1985). High purity mullite ceramics by reaction sintering. *International Journal of High Technology Ceramics*, 1(1), 3-30.
- Rodriguez, C., Cultrone, G., Sanchez-Navas, A. y Sebastian, E. (2003). TEM study of mullite growth after muscovite breakdown. *American Mineralogist*, 88(5-6), 713-724.
- Rüscher, C. H., Schrader, G. y Götte, M. (1996). Infra-red spectroscopic investigation in the mullite field of composition: $Al_2 (Al_2 + 2xSi_2 - 2x) O_{10-x}$ with $0.55 > x > 0.25$. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(2), 169-175.
- Sadik, C., El Amrani, I. E. y Albizane, A. (2014). Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(2), 83-96.
- Sahnoun, R. D., & Bouaziz, J. (2012). Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. *Ceramics International*, 38(1), 1-7.
- Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeuriot, P. y Valdivieso, F. (2008). Algerian kaolinite used for mullite formation. *Applied Clay Science*, 38(3-4), 304-310.
- Sainz, M. A., Serrano, F. J., Amigo, J. M., Bastida, J. y Caballero, A. (2000). XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(4), 403-412.
- Sánchez, C. S. (1965). La mullita y su identificación en es cerámicos. Reunión Técnica de la Sección de Refractarios, celebrada en La Toja (Pontevedra)
- Sánchez, J. (2010). *Estrategias para la competitividad del clúster de la cerámica del área metropolitana de Cúcuta*. [Trabajo de grado de Maestría en Gerencia de Empresas]. Universidad Nacional Experimental del Táchira.
- Sánchez, J. (2018). *Aplicaciones de los nutrientes tecnológicos en la industria cerámica del área metropolitana de Cúcuta* [Tesis doctoral]. Universidad de Jaén.
- Sánchez, J., Cacique, J. A. O. y Isidro, L. P. (2014). Evaluación de mezclas de arcillas para la fabricación de ladrillos refractarios que sirvan para la reconversión tecno-

- lógica de los hornos utilizados en Norte de Santander. *Revista de Investigaciones Universidad del Quindío*, 26(1), 59-66.
- Sánchez, J., Gelves, J. F. y Romero-Arcos, Y. A. (2012). Caracterización tecnológica y del talento humano de las empresas fabricantes de cerámica roja ubicadas en el área metropolitana de Cúcuta. *Respuestas*, 17(2), 71-80.
- Sánchez, J., Roza, D. C. Á. y Díaz, J. F. G. (2018). Cisco de café como posible material sustituto de arcilla en la fabricación de materiales cerámicos de construcción en el área metropolitana de Cúcuta. *Respuestas*, 23(1), 27-31.
- Sánchez-Molina, J., Corpas-Iglesias, F. A. y Rojas-Suárez, J. P. (2019a). Cenizas volantes de termoeléctrica como materia prima para la fabricación de materiales cerámicos de construcción: efecto de la temperatura de cocción sobre el material. *Información tecnológica*, 30(1), 285-298.
- Sánchez-Molina, J., Sanchez-Zuñiga, J. y Gelves, J. F. (2019b). Unburned bodies of mineral carbon coming from Colmena kilns placed in the metropolitan area of San José de Cúcuta, Colombia: Possibilities of reuse. *Journal of Physics: Conference Series* 1388(1), 012009. IOP Publishing.
- Sanguino, A. y Fuentes, M. (2009). *Elaboración de ladrillos refractarios requeridos para fabricar y reparar hornos en la empresa Incolmine Ltda* [Trabajo de grado tecnología química]. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Sanz, J., Madani, A., Serratos, J. M., Moya, J. S. y Aza, S. (1988). Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(10), C418-C421.
- Schneider, H. y Eberhard, E. (1990). Thermal expansion of mullite. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(7), 2073-2076.
- Schneider, H. y Rager, H. (1986). Iron incorporation in mullite. *Ceramics international*, 12(3), 117-125.
- Schneider, H., Fischer, R. X. y Schreuer, J. (2015). Mullite: crystal structure and related properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10), 2948-2967.
- Schneider, H., Schreuer, J. y Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite—a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 329-344.
- Serra, M. F., Conconi, M. S., Gauna, M. R., Suárez, G., Aglietti, E. F. y Rendtorff, N. M. (2016). Mullite (3Al₂O₃· 2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), 61-67.

- Shemang, E., Suh, C. E., Ekosse, G. E., y Coetzee, S. H. (2007). Crystal morphology and indicative microchemistry of kaolinite from kaolin occurrences in Alkaleri region, northeastern Nigeria. *GeoActa*, 6, 25-36.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. y Aksay, I. A. (1987). Spinel phase formation during the 980 C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(11), 837-842.
- Tabares, R., Gómez, J., Rodríguez, J., Gil, J., Molsalve, M. y López, E. (2014). Elaboración de cerámicos refractarios porosos de óxido de magnesio. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 143-150.
- Transmitancia térmica. (2020). En *Wikipedia*. <https://bit.ly/3BnhleX>
- Unidad de Planeación Minero Energética (UPME). (2012). *Estudio de producción de coque y carbón metalúrgico, usos y comercialización*. <https://bit.ly/3iSjuZL>
- Vargas, F., Restrepo, E., Rodríguez, J. E., Vargas, F., Arbeláez, L., Caballero, P. y Duarte, G. (2018). Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings. *Ceramics International*, 44(4), 3556-3562.
- Vera, E. (2005). *Modelación de la Presión y Velocidad en el Proceso de Combustión de un Horno tipo Colmena* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional Experimental del Tachira.
- Voll, D., Angerer, P., Beran, A. y Schneider, H. (2002). A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vibrational Spectroscopy*, 30(2), 237-243.
- Yahaya, S., Jikan, S. S., Badarulzaman, N. A., y Adamu, A. (2017). Effects of acid treatment on the SEM-EDX characteristics of kaolin clay. *Traektoriâ Nauki= Path of Science*, 3(9).4001-4005.
- Yamuna, A., Devanarayanan, S. y Lalithambika, M. (2002). Phase-Pure Mullite from Kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(6), 1409-1413.
- Yoldas, B. E. y Partlow, D. P. (1988). Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and microstructural effects. *Journal of materials science*, 23(5), 1895-1900.
- Zhai, J., Burke, I. T., Mayes, W. M. y Stewart, D. I. (2021). New insights into biomass combustion ash categorisation: A phylogenetic analysis. *Fuel* 287, 119469.
- Zhou, H. M., Qiao, X. C. y Yu, J. G. (2013). Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. *Applied Clay Science* 80, 176-181.

Este libro fue compuesto en caracteres
Minion a 11 puntos, impreso sobre papel
Bond de 75 gramos, encuadernado con
el método *hot melt* y con un tiraje de 200
ejemplares, Bogotá, Colombia.



John Freddy Gelves Díaz

Doctor en Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia. Ingeniero de Producción Industrial de la Universidad Francisco de Paula Santander. Investigador asociado en la categorización del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia más reciente. Dentro de su producción científica actual, cuenta con treinta (30) artículos científicos publicados en revistas científicas nacionales e internacionales, dos (2) libros de divulgación y tres (3) capítulos en libros de investigación, además de ser ponente en diferentes congresos científicos relevantes a nivel nacional e internacional.

Actualmente se desempeña como docente investigador en la Universidad Libre, seccional Cúcuta, siendo codirector del Grupo de Investigación en Competitividad y Sostenibilidad para el Desarrollo, además de ser investigador activo del Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica de la Universidad Francisco de Paula Santander.

Dentro del perfil profesional destaca su rol como formador de profesionales en el campo de la ingeniería en diferentes instituciones universitarias de la región y el país, también su rol científico en áreas de trabajo como la catálisis heterogénea, tecnología de plasma frío, cerámicos, caracterización de materiales, valorización de biomasa vegetal hacia fuentes de energía, producción limpia y economía circular. Es consultor y formulador de proyectos, especialmente los relacionados con ciencia y tecnología.



Jorge Hernando Bautista Ruiz

Doctor en Ingeniería: Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia. Especialista en Docencia de la Física (UPTC). Magister en Metalurgia y Ciencia de los Materiales (UPTC). Licenciado en Física y Matemáticas de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC).

Es docente asociado de la Universidad Francisco de Paula Santander sede Cúcuta. En esta institución se ha desempeñado como director del programa de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales y Director General (E) del Centro de Investigación de Materiales Cerámicos (CIMAC).

Ha sido categorizado como investigador Senior por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia en las convocatorias 833 de 2018 y 894 de 2021. Sus líneas de investigación están enfocadas en la caracterización de materiales, evaluación de procesos corrosivos, cerámicos y síntesis y caracterización de películas delgadas. Autor y coautor de cerca de ochenta (80) artículos científicos publicados en revistas indexadas y homologadas.

APORTES A LA INVESTIGACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA DEL ÁREA METROPOLITANA DE CÚCUTA

Incluye

- ▶ Estado del arte de la investigación, materias primas y su caracterización.
- ▶ Transformaciones fisicoquímicas durante el proceso de cocción.
- ▶ Diagnóstico de los materiales usados actualmente.
- ▶ Necesidades de mejoramiento para la industria que usa hornos tipo colmena.

Este libro es una nueva versión que integra las características de los materiales refractarios que se usan en la industria cerámica y coquizadoras del área metropolitana de Cúcuta, empleando alternativas de mejora basadas en la formación de mullita como fase beneficiosa en la matriz del ladrillo refractario a partir de materias primas propias de la zona y en la exploración de mejoras a partir de la reducción de la conductividad térmica, y teniendo en cuenta dos etapas fundamentales; la primera asociada a la caracterización de los materiales usados evidenciando sus bondades y debilidades, y la segunda donde se realiza un trabajo experimental a fin de encontrar materias primas y condiciones de fabricación adecuadas.

Dirigido a estudiantes de pregrado, posgrado, profesores y personal de diferentes empresas dedicadas a la elaboración de material refractario para la industria cerámica del área metropolitana de Cúcuta a partir de la mullitización de materiales arcillosos y tratamientos de generación de porosidad.

Área: Ingeniería y tecnología

Subárea: Ingeniería de los materiales



Universidad Francisco
de Paula Santander
Vigilada Mineducación



Grupo de Investigación en
Tecnología Cerámica



CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS



e-ISBN 978-958-503-578-2