

## CAPÍTULO II

# CARACTERÍSTICAS DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

Para la presente investigación se utilizaron cuatro tipos de nutrientes tecnológicos y material arcilloso explotado en la región por la industria cerámica regional. Los principales aspectos se presentan a continuación.

### **6. Material arcilloso**

Esta materia prima fue recolectada de la mina de explotación de una empresa cerámica, la cual se encuentra ubicada en el sector La Alejandra, jurisdicción del municipio de El Zulia, Norte de Santander (área metropolitana de Cúcuta). Son arcillas rojas de tipo sedimentario que geológicamente hacen parte del Grupo Guayabo, tal como se ha descrito en la literatura (Pedroza, 1996). La Formación Guayabo consiste en arenas de color pardo a gris claro, limolitas y arcillolitas y arcillas arenosas grises (Jeskar Ltda., 2000). Esta formación se encuentra presente en gran parte de los municipios del área metropolitana de Cúcuta.

**Figura 9. Material arcilloso proveniente de la mina y molido pasante malla 18**



## 7. Cascarilla de arroz

Este residuo fue suministrado por la empresa Arrocería Gelvez S.A.S. El cultivo de arroz es muy importante dentro de la economía regional, especialmente en el área metropolitana de Cúcuta. Los molinos de arroz locales producen una gran cantidad de este residuo, el cual es desechado en muchos casos. La figura 10 muestra el aspecto del material usado en este trabajo.

**Figura 10. Aspecto macroscópico de la cascarilla de arroz**



## 8. Cisco de café

Al igual que con el arroz, el cultivo de café es parte importante dentro de la economía regional y nacional. El endocarpio del fruto, conocido como cisco del café, es un residuo obtenido al finalizar el proceso de la trilla, etapa que da paso a la torrefacción del grano de café. El cisco suele ser usado como combustible en algunos casos; sin embargo, la cantidad empleada en la región es baja, y el resto del residuo suele ser desechado. La figura 11 muestra el aspecto del material usado en este trabajo, el cual fue adquirido de la empresa Almacafé S.A.

**Figura 11. Aspecto macroscópico del cisco de café**



## 9. Cenizas volantes de central termoeléctrica

Debido a la abundancia de carbón mineral en la región, se construyó en la zona la central termoeléctrica. Esta empresa consume gran cantidad de carbón y deja como resultado una gran cantidad de residuos de ceniza, que incluye material precipitado conocido como ceniza volante. Parte de estos residuos son usados por la industria cementera local; sin embargo, el restante no presenta ninguna aplicación significativa en la actualidad. La figura 12 muestra el aspecto del material usado en este trabajo.

**Figura 12. Aspecto macroscópico de la ceniza proveniente de termoeléctrica**



## 10. Inquemados del proceso de cocción en horno colmena en la industria cerámica regional

Las características del proceso de combustión en el horno colmena en la industria cerámica regional (alimentación manual y tamaño de grano del carbón mineral usado), así como el hecho de ser un proceso de producción por lotes, permiten la generación de un residuo rico en cenizas y carbón aún sin reaccionar, el cual por lo general va a parar a los vertederos. La figura 13 muestra el aspecto del material usado en este trabajo, el cual fue adquirido de una empresa ladrillera del sector, vía al municipio de El Zulia.

**Figura 13. Aspecto macroscópico de los quemados del horno colmena**



## 11. Proceso cerámico realizado

El proceso cerámico para el estudio de los materiales cerámicos elaborados con nutrientes tecnológicos se ha desarrollado a escala de laboratorio, empleando la técnica de extrusión como método de conformado. El tamaño de grano del nutriente tecnológico y su concentración en la pasta cerámica son variables sobre las que se ha prestado gran atención en este trabajo de investigación. Los principales aspectos del proceso cerámico realizado se presentan a continuación.

### 11.2 Formulación de pastas

La tabla 14 muestra el modelo usado para establecer la codificación para la formulación de pastas en función del tamaño de grano y la concentración del nutriente tecnológico. Este modelo no aplica en el caso de la ceniza de termoeléctrica puesto que este residuo presenta una granulometría muy fina (pasante malla 200 Tyler). Por tanto, la influencia de esta variable no será evaluada en este trabajo.

Tabla 14. Formulación de las pastas cerámicas usando nutrientes tecnológicos

Nutriente	Tamaño de grano (micrómetros)	Concentración nutriente (% peso)			
		5	10	15	20
Cascarilla de arroz	<Malla 16	CAa-5	CAa-10	CAa-15	CAa-20
	<Malla 80	CAb-5	CAb-10	CAb-15	CAb-20
	<Malla 200	CAC-5	CAC-10	CAC-15	CAC-20
Nutriente	Tamaño de grano (micrómetros)	5	10	15	20
Cisco de café	<177	CC-5	CC-10	CC-15	CC-20
Nutriente	Tamaño de grano (micrómetros)	5	10	15	20
Inquemados de carbón	<177	IC-5	IC-10	IC-15	IC-20
Nutriente	Tamaño de grano (micrómetros)	5	10	15	20
Cenizas volantes	< 177	CT-5	CT-10	CT-15	CT-20

El material arcilloso empleado presenta un tamaño de grano < malla 16 Tyler, el cual es el usado en la industria cerámica local. La reducción del tamaño de grano para el material arcilloso y los nutrientes tecnológicos se llevó a cabo en un molino de martillos rotatorio de laboratorio marca Servitech. Está compuesto por una cámara de alimentación, una cámara de molienda, un rotor y mallas intercambiables de acero inoxidable. El material que será molido se dosifica en el cono de la entrada de la cámara de alimentación y se recolecta en el recipiente de acero pintado con epóxica. El sistema de fin de carrera evita que el motor arranque con la tapa abierta, proporcionando seguridad a la hora de la limpieza.

Las materias primas fueron pesadas en una balanza OHAUS Ranger de 15 kg y luego se realizó el proceso de homogenización. Para la humectación de la pasta se tuvo en cuenta el índice de plasticidad, acorde con el método Pfefferkorn. El conformado fue realizado en una extrusora de laboratorio modelo New Wave serie 101. El equipo de extrusión lo integran una bomba de vacío, un motor, una hélice, un manómetro, un brazo de compresión, el filtro de la cámara de vacío, una manguera de conexión, camisas o cubiertas, una matriz desfibradora, boquillas y una mesa de rodillos para el corte. Se empleó un molde rectangular de 39,6 mm x 10 mm (el largo de la pieza fue ajustado en 120 mm). La figura 14 presenta un registro fotográfico del equipo empleado.

**Figura 14. Registro fotográfico de la extrusora usada para el conformado de las probetas**



Al finalizar el proceso de corte, se puso una marca de 95 mm sobre la superficie de las probetas a fin de seguir los cambios por contracción lineal durante las etapas de secado y de cocción. Las probetas se pesaron en una balanza OHAUS Adventurer.

### **11.3 Secado de las piezas cerámicas**

Las probetas conformadas fueron sometidas a secado natural por un tiempo de 24 horas. Posteriormente, se llevaron a una estufa de secado marca Franco Gabrielli Technology (ver figura 15), donde fueron sometidas a una temperatura de 110 °C por un tiempo de 24 horas. Al final del proceso se establecieron medidas de masa y cambios en la longitud de la marca puesta al finalizar la etapa de conformado.

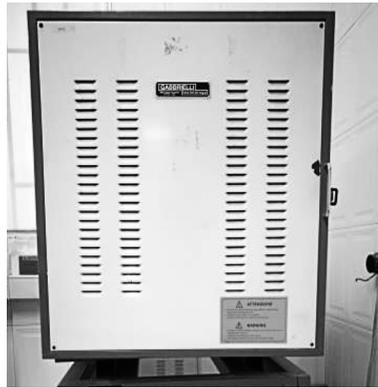
**Figura 15. Estufa de secado**



## 11.4 Cocción

El proceso se llevó a cabo en un horno mufla (calentamiento con resistencia eléctrica) marca Franco Gabrielli Technology 50019 SestoFiorentino (ver figura 16), bajo atmósfera oxidante. La velocidad de calentamiento del horno fue de 5 °C/min. Las temperaturas de cocción fueron 950, 1.000, 1.050, 1.100, 1.150 y 1.200 °C para cada una de las pastas formuladas. La temperatura final de cocción fue mantenida por un tiempo de 120 minutos.

**Figura 16. Horno empleado para la cocción de las probetas**



Al finalizar el proceso de cocción se establecieron medidas de masa y cambios en la longitud de la marca puesta al finalizar la etapa de conformado.

## 12. Técnicas de caracterización de materiales

Se emplearon diferentes técnicas complementarias para caracterizar tanto las materias primas como las probetas cocidas.

- *Difracción de rayos X*: Fue usada para identificar y cuantificar las fases presentes en los materiales analizados. El proceso fue realizado en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander. Inicialmente, la muestra fue molturada hasta lograr su paso por la malla 400 Tyler. Se usó un difractómetro de polvos, marca Bruker modelo D8 Advance con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:
  - » Voltaje: 40 kV
  - » Corriente: 40 mA
  - » Rendija de divergencia: 0,6 mm
  - » Rendija Soller Primario: 2,5°
  - » Muestreo: 0,02035° 2Theta

- » Rango de medición: 3,5-70,0° 2Theta
- » Radiación: CuK $\alpha$ 1
- » Filtro: Níquel
- » Uso de antidisipador de aire: Sí
- » Detector lineal: LynxEye
- » Tipo de barrido: A passos
- » Tiempo de muestreo: 0,6 segundos

El análisis cualitativo se llevó a cabo al comparar los difractogramas obtenidos con los patrones de difracción PDF-2, del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los análisis cuantitativos de las fases encontradas se realizaron mediante el refinamiento por el método de Rietveld del perfil observado, habiéndoles agregado a los especímenes seleccionados de las muestras una cantidad conocida de un estándar interno (Aluminum oxide, Corundum,  $\alpha$ -phase), correspondiente al 20,03; 20,29; 20,05; 20,47; 20,05; 19,99; 20,11; 20,18 y 20,40% respectivamente.

- *Fluorescencia de rayos X*: Fue usada para establecer la composición química de los materiales analizados. Los análisis cuantitativos se realizaron mediante el método Quant-Express (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U), en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva de 4 kW marca Bruker, modelo S8 TIGER, 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.

El valor de las pérdidas por ignición (LOI) fue determinado mediante la calcinación de los especímenes seleccionados de las muestras con una velocidad de calentamiento de 3,08 °C/min hasta una temperatura de 950 °C, manteniendo dicha temperatura durante dos horas.

- *Análisis térmico gravimétrico/calorimetría diferencial de barrido*: Fue usada para caracterizar las materias primas e identificar fases y eventos exotérmicos/endotérmicos. Se usó un equipo SDT-600, empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y una atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/min. Aproximadamente 15 mg de muestra (pasante malla 80 Tyler) fueron usados para la prueba. Crisoles de alúmina fueron usados para cargar la muestra y como referencia.

- *Microscopia electrónica de barrido*: Fue usada para establecer aspectos morfológicos de las materias primas. Se empleó un detector de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio para establecer aspectos microquímicos de las muestras. El equipo utilizado fue un microscopio FESEM, MERLIN de Carl Zeiss, con capacidad analítica EDX y WDX de Oxford. Este es un sistema de ultra alta resolución que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis. Las muestras fueron recubiertas con oro para su análisis.

### **13. Normas usadas para el establecimiento de las propiedades tecnológicas**

Las medidas de contracción en secado y cocción fueron hechas siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C326-03 (Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays). La medida de longitud fue realizada con un calibrador digital.

El establecimiento del porcentaje de absorción de agua fue establecido siguiendo el procedimiento establecido en la norma técnica colombiana NTC 4321-3 para baldosas cerámicas (Parte 3: Método de ensayo para determinar la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente).

La resistencia mecánica a la flexión (y el módulo de rotura) fue realizada siguiendo el procedimiento de la norma técnica colombiana NTC 4321-4 (Parte 4: Método de ensayo para determinar el módulo de rotura y la resistencia a la flexión), usando un equipo de laboratorio marca Gabbrielli.

Para las medidas de conductividad térmica se usó la técnica experimental de flujo lineal transitorio de calor (alambre caliente), empleando el sistema KD2-Pro Thermal Properties Analyzer de Decagon Devices, Inc. Consiste en dos agujas de acero inoxidable de 3 mm de longitud y 1,4 mm de diámetro separadas 6 mm: una funciona como fuente de calor y la otra como sensor de temperatura. Dicho sensor cumple con las especificaciones de la norma IEEE 442- 1981 y ASTM D5334-00. A cada probeta se le toman cinco lecturas, con una diferencia de tiempo entre cada medición de 5 min.

### **14. Metodología para la selección de la pasta de mejor comportamiento**

El proceso consiste en la comparación de los valores numéricos obtenidos para las diferentes propiedades tecnológicas analizadas en relación con valores propuestos en la literatura que definen la aplicabilidad del cerámico. Se analizaron las ventajas y desventajas de cada material, y luego se seleccionó el nutriente que presentó

las mayores ventajas para realizar el proceso de correlación entre las propiedades tecnológicas y la estructura y morfología del cerámico a las diferentes temperaturas de cocción. Se eligió el nutriente tecnológico con el mejor comportamiento en las propiedades tecnológicas analizadas (incluyendo el efecto de la granulometría) para este proceso.

El proceso comparativo se realizó a través de la elaboración de pruebas de TG/DSC de la pasta cerámica actual y la pasta modificada. Se analizaron los flujos de calor de los dos materiales (empleando masas muy similares para el ensayo) a fin de evidenciar si había variaciones en los eventos endotérmicos durante la cocción. De igual forma se buscó evidenciar si había eventos de tipo exotérmico que pudieran aportar calor al sistema. El análisis de información fue mayoritariamente de tipo cualitativo, ya que no hubo una buena discriminación de los eventos térmicos que permitiesen realizar el proceso matemático de integración del área bajo la curva para el cálculo del calor endotérmico/exotérmico evidenciado en el perfil de DSC.