

**DESARROLLO DE CERÁMICOS REFRACTARIOS SÍLICO-ALUMINOSOS A  
PARTIR DE ARCILLAS CAOLINÍICAS DE BARICHARA (SANTANDER)**

**GREYSI ZULAY PÉREZ AYALA  
YULY CAROLINA VARGAS RODRIGUEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MINERALES, BIOHIDROMETALURGIA Y  
AMBIENTE  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS  
MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2009**

**DESARROLLO DE CERÁMICOS REFRACTARIOS SÍLICO-ALUMINOSOS A  
PARTIR DE ARCILLAS CAOLÍNÍCAS DE BARICHARA (SANTANDER)**

**GREYSI ZULAY PÉREZ AYALA  
YULY CAROLINA VARGAS RODRIGUEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director  
Ph.D. ELCY MARÍA CÓRDOBA TUTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MINERALES, BIOHIDROMETALURGIA Y  
AMBIENTE  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO Y TECNOLOGÍA DE NUEVOS  
MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2009**

Porque yo se muy bien los planes que tengo para tí, planes de bienestar y no de calamidad a fin de darte un futuro y una esperanza (Jeremías 27:11).  
**Gracias DIOS** por permitirme cumplir este sueño tan hermoso de graduarme.  
Gracias porque mi presente y mi futuro son tuyos.

A mi padre **ROBERTO PÉREZ J.** Por ser mi apoyo incondicional en cada momento de mi vida. Gracias papí por quererme tanto, por estar conmigo en todas mis felicidades y tristezas, y por luchar cada día por brindarme lo mejor, gracias por darme todo por mi felicidad.

A mi madre **BLANCA FLOR AYALA C.** por ser la mejor madre del mundo. Gracias mamá porque todo lo que soy es por tí, por enseñarme que los sueños se pueden hacer realidad con esfuerzo y dedicación, y por apoyarme en cada momento de frustración, animándome a no desfallecer. Y gracias porque a pesar de la distancia siempre estabas ahí para mí.

A mi hermano **ROBERTO PÉREZ,** por su ejemplo de fortaleza y dedicación. Este triunfo te lo dedico con toda mi alma, porque sabes que este sueño no solo es mío sino nuestro.

A mis hermanitos **NICOLAS, YULIETH Y LIZETH,** los amo con todo mi corazón, han sido la motivación más grande en mi vida, y estar lejos de ustedes fue lo más difícil durante toda mi carrera.

A mi compañera **CAROLINA VARGAS,** por su amistad durante toda la carrera, y por esforzarse para terminar exitosamente esta etapa de nuestras vidas.

A mi novio, **ARNULFO DIAZ,** gracias mi amor por ser tan especial, por apoyarme en todo momento, y por animarme a seguir adelante sin importar las complicaciones. Que Dios te bendiga cada día y nos ayude para que este sentimiento tan hermoso, crezca cada día.

A todos mis amigos, en especial a **CARO, EMITO, JANETH, JANID, OSCAR, PACHO, SERGIO, GUSTAVO, EDGAR, EDWIN, KARIME, DIANA, NESTOR, DIEGO, MARYIS, JULIS, NANY,** porque las grandes amistades se conocen en los momentos difíciles, no olviden que pueden contar conmigo en todas las circunstancias. "Se les quiere un montón".

Finalmente a toda mi familia, en especial a mi **NONITA, MI TIO, JULIAN Y MI TIA CHELA** por sus oraciones y por ayudarme en cada día a salir adelante... mi felicidad es su felicidad y mis triunfos son los suyos... **LOS AMO**

**GREYSI ZULAY**

Agradezco en primera estancia a DIOS por permitirme llegar hasta esta etapa de mi vida. Por permitirme nacer en el seno de una familia hermosísima en donde mi papá y mi mamá son la base de lo que soy y mis hermanos son la felicidad que me permiten despertarme cada día. Por ser el motor de mi vida.

A mi compañera Zulay Pérez por la constancia y por la paciencia que mostró durante todo el proyecto.

Al parche Janeth, Yanid y el Negro porque con ellos la vida universitaria fue de lo mejor “MUCHO QUERERLOS” gracias por todos los momentos compartidos y espero que nuestra amistad perdure muchisisisisisimo tiempo.

A mis amigas Ivonne y Diana Villalobos porque a pesar del tiempo nuestra amistad perdura y perdurará por siempre.

A todas las personas que me conocieron y permitieron que yo las conociera y me brindaron su amistad GRACIAS porque los mejor días de mi carrera los viví al lado de ustedes.

A, mi tía Amparo, Karen, Nathalia y Mayerly por brindarme su alegría que me ayuda para poder llevar de una mejor manera todos los percances presentados.

Finalmente a una persona a quien quiero muchisisisisisimo que me enseñó que el orgullo en ciertas circunstancias lleva a tomar malas decisiones.

No me queda más que expresarle mis más sinceros agradecimientos a todos por compartir al menos unos momentos conmigo.  
MUCHO QUERERLOS A TODOS.

**YULY CAROLINA VARGAS RODRIGUEZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

Sería interminable la lista de las personas que han contribuido no solo en la realización de este proyecto, sino en el crecimiento de nuestra vida profesional y personal durante el paso por la Universidad Industrial de Santander. Sin embargo, agradecemos a continuación a aquellas personas que contribuyeron en la culminación del presente proyecto:

A nuestra directora de proyecto, la Doctora Elcy María Córdoba Tuta, por brindarnos su conocimiento y apoyo incondicional; además, por darnos su confianza y ánimo para culminar exitosamente esta etapa de nuestras vidas.

A los calificadores, Walter Pardave y Jhon Freddy Palacios, por su tiempo e interés mostrado.

Al grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), y al M.Sc. Químico Olger Mendoza, Coordinador Químico del grupo, por su valiosa ayuda y contribución.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales: Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Orlando Buitrago, y especialmente, a Daniel Garavito, por su paciencia y valiosa ayuda a lo largo de nuestra carrera universitaria y realización del proyecto.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial al profesor Henao y el Químico Jose Luis Pinto, por su interés y contribución en la realización de las pruebas.

Al ingeniero Jorge Díaz de la Universidad Santo Tomás de Aquino, y al Ingeniero Esteban Correa del laboratorio de Superficies de la Universidad de Antioquia por su tiempo y colaboración en los ensayos de caracterización.

A los artesanos de la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara (ASOGUAYABAL), por su cordialidad, y por darnos a conocer sus problemas y permitirnos contribuir en la solución de los mismos.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por brindarnos sus conocimientos durante toda la carrera, y contribuir en nuestro desarrollo personal y profesional.

Finalmente, a todos nuestros amigos, con quienes hemos compartido alegrías y tristezas durante toda la carrera; gracias por brindarnos SU AMISTAD... no olviden que es el regalo más perdurable y valioso que conservaremos siempre en nuestros corazones.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	5
1.1 OBJETIVO GENERAL	5
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	6
2.1 REFRACTARIOS DE ARCILLA	6
2.1.1 Extracción y beneficio de las materias primas para refractarios	6
2.1.2 Métodos de moldeo	7
2.1.3 Secado	7
2.1.4 Cocción de la arcilla	8
2.1.5 Contracción durante el calentamiento de los materiales refractarios	11
2.1.6 Propiedades de los materiales refractarios	11
2.1.7 Aplicaciones industriales de los refractarios	13
2.2 REFRACTARIOS DE CHAMOTA	14
2.2.1 Composición de fases en refractarios sílicoaluminosos de arcilla/chamota	14
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
3.1 MUESTREO DE LAS ARCILLAS	20
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS Y SELECCIÓN DE LAS MÁS APTAS PARA LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS	22
3.2.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de rayos X (DRX)	22
3.2.2 Análisis químico elemental por Fluorescencia de rayos X (FRX)	23
3.2.3 Análisis granulométrico por tamizaje en húmedo	23
3.2.4 Análisis térmicos (ATD-ATG)	26
3.3 BENEFICIO DE LAS ARCILLAS PARA CONCENTRAR CAOLINITA Y ELIMINAR IMPUREZAS	26
3.3.1 Dispersión/disgregación	27

3.3.2 Desarenamiento por tamizaje en húmedo	27
3.3.3 Desarenamiento por sedimentación	27
3.3.4 Separación magnética de alta intensidad	28
3.3.5 Lixiviación ácida inversa	28
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS BENEFICIADAS	30
3.5 PREPARACIÓN DE LA CHAMOTA	30
3.6 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS CHAMOTA-ARCILLA Y OBTENCIÓN DE CERÁMICOS	31
3.6.1 Determinación de la plasticidad de la arcilla	31
3.6.2 Preparación de la pasta cerámica (arcilla/chamota)	32
3.6.3 Obtención de los cerámicos	32
3.6.3.1 Composición granulométrica de la chamota	33
3.6.3.2 Relación másica chamota/arcilla	33
3.6.3.3 Temperatura de sinterización	34
3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFRACTARIOS	35
3.7.1 Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX)	35
3.7.2 Microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
3.7.3 Densidad y porosidad aparente y absorción de agua por el método de Arquímedes	37
3.7.4 Análisis térmicos	37
3.7.4.1 Punto de ablandamiento por el método del cono pirométrico	37
3.7.4.2 Resistencia al choque térmico	38
3.7.5 Resistencia a la flexión en frío	39
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS SELECCIONADAS	41
4.1.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de rayos X (DRX)	41
4.1.2 Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)	42
4.1.3 Dispersión/disgregación	43
4.1.4 Análisis granulométrico por tamizaje en húmedo	46
4.1.5 Análisis térmicos por ATD-ATG	48

4.2 BENEFICIO DE ARCILLAS	50
4.2.1 Desarenamiento por tamizaje en húmedo	50
4.2.2 Desarenamiento por sedimentación	51
4.2.3 Separación magnética de alta intensidad	53
4.2.4 Lixiviación ácida inversa	53
4.3 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS CHAMOTA-ARCILLA Y OBTENCIÓN DE CERÁMICOS	65
4.3.1 Determinación de la plasticidad de la arcilla	65
4.3.2 Obtención de los cerámicos	68
4.3.2.1 Composición granulométrica de la chamota	68
4.3.2.2 Relación másica chamota/arcilla	70
4.3.2.3 Temperatura de sinterización	73
CONCLUSIONES	82
RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXOS	89

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Diagrama causa efecto del planteamiento del problema	3
<b>Figura 2.</b> Diagrama de fases sistema $Al_2O_3 / SiO_2$	15
<b>Figura 3.</b> Diagrama de fases ternario $Al_2O_3 - SiO_2 - FeO$	17
<b>Figura 4.</b> Metodología empleada para el desarrollo del proyecto	19
<b>Figura 5.</b> Frentes de explotación de algunas arcillas de la vereda Guayabal	21
<b>Figura 6.</b> Cazuela de Casagrande	32
<b>Figura 7.</b> Prensa hidráulica para el conformado de las probetas	35
<b>Figura 8.</b> Equipo empleado para el análisis SEM	36
<b>Figura 9.</b> Horno adecuado para el cálculo del índice de ablandamiento	38
<b>Figura 10.</b> Máquina universal para ensayos de flexión	40
<b>Figura 11.</b> Curva potencial zeta Vs pH para el cascajo	44
<b>Figura 12.</b> Curva potencial zeta Vs pH para la arcilla negra	45
<b>Figura 13.</b> Distribución granulométrica para el cascajo	47
<b>Figura 14.</b> Distribución granulométrica para la arcilla negra	47
<b>Figura 15.</b> Resultado ATD-ATG para la muestra de cascajo	48
<b>Figura 16.</b> Resultado ATD-ATG para la arcilla negra	48
<b>Figura 17.</b> Diagrama Pourbaix para el sistema hierro-oxalato	54
<b>Figura 18.</b> Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro	55
<b>Figura 19.</b> Efecto del pH sobre la disolución de hierro	56
<b>Figura 20.</b> Cinética de la lixiviación de hierro en las arcillas	57
<b>Figura 21.</b> Difractograma realizado a muestra beneficiada de cascajo a 3h	58
<b>Figura 22.</b> Difractograma realizado a muestra beneficiada de cascajo a 4h	58
<b>Figura 23.</b> Difractograma realizado a muestra beneficiada de a. negra a 3h	59
<b>Figura 24.</b> Difractograma realizado a muestra beneficiada de a. negra a 4h	59
<b>Figura 25.</b> Fotografías de arcilla cascajo lixiviada a diferentes tiempos	60
<b>Figura 26.</b> Fotografías de arcilla negra lixiviada a diferentes tiempos	61

<b>Figura 27.</b> Diagrama de flujo del proceso de beneficio aplicado	64
<b>Figura 28.</b> Determinación del límite líquido	66
<b>Figura 29.</b> Clasificación del cascajo en diagrama de Casagrande	67
<b>Figura 30.</b> Propiedades físico-mecánicas del refractario en función de la granulometría de la chamota	69
<b>Figura 31.</b> Fotografías de refractarios fabricados con diferentes %chamota	70
<b>Figura 32.</b> Propiedades físico-mecánicas del refractario en función del Porcentaje chamota	71
<b>Figura 33.</b> Propiedades físico-mecánicas del refractario en función de La temperatura de sinterización	73
<b>Figura 34.</b> Probeta sinterizada a 1200°C. Micrografías SEM-EDX	74
<b>Figura 35.</b> Probeta sinterizada a 1300°C. Micrografía SEM	76
<b>Figura 36.</b> Probeta sinterizada a 1400°C. Micrografía SEM-EDX	77
<b>Figura 37.</b> Conos patrones antes y después de alcanzar temperatura estándar	78
<b>Figura 38.</b> Ciclos de calentamiento y enfriamiento soportados por los Refractarios en función de la temperatura de sinterización	80

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Condiciones empleadas para la preparación de las pulpas	25
<b>Tabla 2.</b> Análisis cuantitativo del cascajo	41
<b>Tabla 3.</b> Análisis cuantitativo arcilla negra	41
<b>Tabla 4.</b> Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X para las muestras de cascajo y arcilla negra	43
<b>Tabla 5.</b> Potencial zeta para cascajo con y sin dispersante	44
<b>Tabla 6.</b> Potencial zeta para la arcilla negra con y sin dispersante	45
<b>Tabla 7.</b> Características de estabilidad de las arcillas en función del potencial	46
<b>Tabla 8.</b> Análisis químico elemental por Fluorescencia de rayos X para cada una de las malla empleadas en el tamizaje en húmedo	50
<b>Tabla 9.</b> Porcentajes de eliminación de Si, Al y Fe con el tamizaje por malla Tyler 200	51
<b>Tabla 10.</b> Análisis químico elemental por Fluorescencia de rayos X para los sedimentos del cascajo y arcilla negra	52
<b>Tabla 11.</b> Contenido de $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ en las arcillas beneficiadas por sedimentación	53
<b>Tabla 12.</b> Análisis químico elemental por Fluorescencia de rayos X de las arcillas beneficiadas	62
<b>Tabla 13.</b> Cuantificación de las especies cristalinas de la arcilla cascajo beneficiada	63
<b>Tabla 14.</b> Valores de humedad para el cálculo del límite líquido	65
<b>Tabla 15.</b> Valores de humedad para el cálculo del límite plástico	66
<b>Tabla 16.</b> Valores límites de plasticidad de la arcilla	67
<b>Tabla 17.</b> Contracción de los refractarios antes y después de la sinterización	72
<b>Tabla 18.</b> Resultados obtenidos del índice de ablandamiento de cada una de las probetas sinterizadas a diferentes temperaturas	78

<b>Tabla 19.</b> Valores de temperatura según conos estándar ORTON	79
<b>Tabla 20.</b> Caracterización de los cerámicos en función de la temperatura	81

## LISTA DE ANEXOS

**Anexo A.** Método empleado en la Técnica de Difracción de Rayos X.

**Anexo B.** Difractogramas de las arcillas recolectadas en la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara.

**Anexo C.** Procedimiento experimental en la prueba de lixiviación acida inversa.

**Anexo D.** Estudio de la composición granulométrica de la chamota.

**Anexo E.** Determinación del Índice de Plasticidad en arcillas.

**Anexo F.** Preparación de muestras para análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

**Anexo G.** Densidad y Porosidad aparente por el método de Arquímedes.

**Anexo H.** Índice de ablandamiento por el método de cono pirométrico estándar (PCE).

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESARROLLO DE CERÁMICOS REFRACTARIOS SILICO-ALUMINOSOS A PARTIR DE ARCILLAS CAOLINÍICAS DE BARICHARA (SANTANDER) \*

**AUTORES:** PÉREZ AYALA, Greysi Zulay, y, VARGAS RODRÍGUEZ, Yuly Carolina \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Arcillas, Caolinita, Sinterización, Refractarios, Chamota, Mullita.

### DESCRIPCIÓN:

El presente proyecto estudió el beneficio de dos arcillas provenientes de Barichara Santander, denominadas por los artesanos de la región como cascajo y negra, con el fin de utilizarlas en la fabricación de refractarios silicoaluminosos. El proceso de beneficio se llevó a cabo mediante operaciones metalúrgicas de tamizaje en húmedo, sedimentación, concentración magnética y lixiviación ácida inversa, mejorándose la calidad de las arcillas al eliminar algunas de sus impurezas e incrementando el %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente; y una vez selecciona la arcilla de mayor calidad, se empleó en el estudio de obtención de refractarios compuestos de arcilla-chamota bajo diferentes concentraciones y temperaturas.

La chamota fue preparada por quemado de la arcilla beneficiada a 1300°C, y clasificada en rangos de tamaño de partícula de 100 µm a 2 mm. Se estudió la fabricación de los refractarios con diferentes mezclas arcillas/chamota, moldeando las pastas cerámicas bajo presión; posteriormente secadas al ambiente y en estufa entre 50 y 100°C. Finalmente se sinterizaron los cerámicos entre 1200 y 1400°C, en horno eléctrico bajo atmósfera oxidante. Los cerámicos obtenidos fueron caracterizados empleando técnicas de análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX); microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM); densidad y porosidad aparente por método de Arquímedes; punto de ablandamiento por método de conos pirométricos, estabilidad térmica por ATD-TGA; resistencia a la flexión en frío; según norma ICONTEC 682 y resistencia al choque térmico según norma ICONTEC 1 432.

Teniendo en cuenta los resultados, se seleccionó el cascajo para fabricar los cerámicos, por su reducción de Fe y aumento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 97.5% y 73.39% respectivamente. Se determinó que las mejores condiciones para fabricar los refractarios, son: mezcla de 20%chamota-80%arcilla, sinterizada por 2 horas a 1300°C. Finalmente se concluye que es posible desarrollar refractarios arcilla-chamota, para usos que no excedan los 1600°C.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEVELOPMENT OF REFRACTORY ALUMINIUM SILICATE CERAMICS FROM KAOLINITES CLAY FROM BARICHARA (SANTANDER) \*

**AUTHORS:** PÉREZ AYALA, Greysi Zulay, y, VARGAS RODRÍGUEZ, Yuly Carolina \*\*

**KEY WORDS:** Clay, Kaolinite, Sintering, Refractories, Chamotte, Mullite.

### DESCRIPTION:

This project studied the benefit of two clay which come from Barichara (Santander). They were designated by the region artisans as “Cascajo” and “Negra” to use them in the manufacture of aluminium silicate refractories. The process of benefiting was carried out by metallurgy operations of sifting in wet, sedimentation, magnetic concentration, and reversed acid lixiviation, getting better the quality of clay by disposing of some of their impurity and increasing the %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  present; and once the clay of the highest quality is selected, it was used in the study of obtaining composed refractories of chamotte-clay under different concentrations and temperatures.

The chamotte was prepared by burning the benefited clay to  $1300^\circ\text{C}$ , and it was classified in levels of particle size from  $100\ \mu\text{m}$  to 2 mm. It was studied the manufacture of refractories with different mixtures of clay-chamotte, molding the ceramic paste under pressure; later dried by the exposure to the environment, and in a stove between  $50$  and  $100^\circ\text{C}$ . Finally, the ceramics were sintered between  $1200$  and  $1400^\circ\text{C}$  in an electric kiln under an oxidizing atmosphere. The obtained, ceramics were characterized by using mineralogic analysis techniques by the diffracting of x-rays (DXR), and the fluorescence of x-rays (FRX); the micro-structure by sweeping electronic microscopy (SEM); apparent density and porosity by the Arquimedes method; softening point by the pirométrico cone method, thermic stability by ATD-TGA; resistance to the cold bending; according to the ICONTEC 682 norm, and resistance to the thermic shock according to the ICONTEC 1432 norm.

By taking into account the results, it was selected the Cascajo to fabricate the ceramics by its reduction of Fe and the increasing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of 97.5% and 73.39% respectively. It was determined that the best conditions to fabricate the refractories are: the mixture of 20% chamotte-80% clay sintered by two hours of exposure to  $1300^\circ\text{C}$ . Finally, it is concluded that it is possible to develop clay-chamotte refractories, for uses that do not exceed  $1600^\circ\text{C}$ .

---

\* Degree Work.

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering and Materials Science School.  
Director: Ph.D. Elcy María Córdoba Tuta.

## INTRODUCCIÓN

La minería representa para Santander uno de sus sectores económicos mas importantes; este departamento posee minas de oro, plata, uranio, plomo, fósforo, zinc, yeso, caliza, cuarzo, arcillas, caolín, asfalto, mármol, carbón y cobre en 51 municipios. El 42.1 % de las minas en actividad son explotadas para la fabricación de materiales de construcción (INGEOMINAS, 1999).

La Vereda Guayabal del municipio de Barichara cuenta con 105 núcleos familiares que conforman la asociación de artesanos ASOGUAYABAL, distribuidos en 75 viviendas de los cuales 64 poseen chircal para la producción artesanal de la teja y el ladrillo (ALCALDIA DE BARICHARA).

Las familias que conforman dicha asociación, son artesanos que elaboran tejas y ladrillos, entre otros productos de construcción, a base de arcillas con un proceso de manufactura muy rústica. De tal forma que sus técnicas de trabajo les fueron heredadas por sus ancestros, prevaleciendo gracias a la tradición familiar transmitida de generación en generación, y constituida como patrimonio cultural de la región.

Debido a la falta de tecnificación y de conocimiento acerca del tipo de materia prima con la que cuentan, los artesanos no han aprovechado de la mejor manera las arcillas de su región, lo cual les ha impedido elaborar productos de mejor calidad con composición y propiedades controladas. Esto último ha limitado su desarrollo y competitividad en el mercado regional y nacional, así como la posibilidad de mejorar su calidad de vida; teniendo en cuenta que es este su sustento familiar.

Un producto cerámico que estos artesanos podrían llegar a fabricar con sus arcillas son los refractarios sílico-aluminosos de gran demanda en la industria nacional. No obstante, esta posibilidad depende, entre otros, de la calidad de la materia prima.

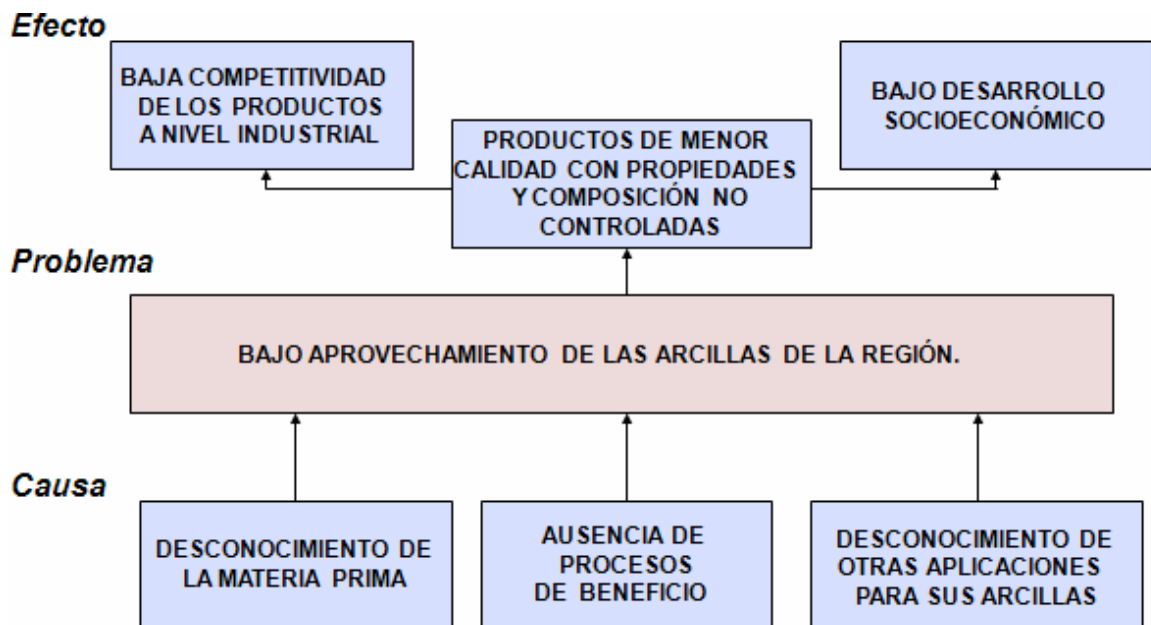
Dado que las arcillas naturales presentan asociaciones minerales que bajan el punto de fusión o disminuyen las propiedades de sus productos cerámicos, resulta imprescindible su beneficio, como etapa previa a la obtención del cerámico.

Teniendo en cuenta lo anterior, con el presente proyecto se pretendió estudiar la factibilidad técnica de desarrollar refractarios sílico-aluminosos a partir de las arcillas de la vereda Guayabal, previamente beneficiadas.

La realización de este proyecto es de gran importancia para la región teniendo en cuenta la ayuda que se les proporcionará a las familias de la vereda Guayabal para que fabriquen un producto de mayor calidad y valor que los tradicionales, ladrillos y tejas. Lo cual les permitirá mejorar su calidad de vida, al obtener mayores ingresos debido a la comercialización de los refractarios.

A continuación se muestra el diagrama causa efecto que sintetiza la problemática presentada. (Figura 1)

**Figura 1.** Diagrama causa- efecto para el planteamiento del problema.



## **VIABILIDAD**

Para la realización de este proyecto se contó con el apoyo y respaldo de la asociación ASOQUAYABAL, la cual está conformada por todos los artesanos interesados de la zona, y de los grupos de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, y en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales de la Universidad Industrial de Santander. Dado que uno de los pilares misionales de esta última, es la extensión, es decir; brindar apoyo tecno-científico a la sociedad en pro de su desarrollo.

Por otro lado, este proyecto contó con la financiación proveniente de los recursos económicos que la Vicerrectoría de Investigación y Extensión asignó para el desarrollo del macro-proyecto **“DISEÑO DE UN PROCEDIMIENTO SISTEMATIZADO PARA LA FABRICACIÓN DE TEJAS Y LADRILLOS CON LAS ARCILLAS DE LA VEREDA GUAYABAL DEL MUNICIPIO DE BARICHARA”**, código 5426.

## **FINALIDAD**

Este proyecto tuvo como fin aportar conocimiento que permita ayudar a la implantación de procesos de elaboración de ladrillos refractarios a partir de las arcillas de la vereda Guayabal del municipio de Barichara (Santander).

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

- Realizar un estudio sobre la factibilidad técnica de obtener refractarios sílico-aluminosos de alta calidad, a partir de arcillas beneficiadas provenientes de la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar un estudio sobre el beneficio de las arcillas caoliníticas de la Vereda Guayabal, para obtener una caolinita de la mayor pureza posible.
- Realizar un estudio sobre la obtención de refractarios sílico-aluminosos a partir de diferentes mezcla de caolinita-chamota.

## **2. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **2.1 REFRACTARIOS DE ARCILLA [4]**

Las arcillas utilizadas para la fabricación de ladrillos refractarios se dividen en magras, arcillas plásticas, y caolín, con las que se obtienen composiciones que oscilan entre 18 al 44% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del 50 al 80% de  $\text{SiO}_2$ . Los ladrillos de alta y muy alta refractariedad contienen una porción considerable de arcilla magra y semiplástica.

Igualmente se añade arcilla calcinada, o chamota, al ladrillo, para reducir la contracción durante la cocción y para dar mayor estabilidad durante su utilización.

En otras palabras en los ladrillos de muy alta y alta refractariedad se dosifican cuidadosamente las proporciones de los diversos materiales que entran en la composición a fin de dar, el máximo rendimiento para un uso concreto, ya que no puede esperarse un ladrillo de gran calidad en todas sus propiedades.

Sin embargo, se han dedicado muchos esfuerzos para producir ladrillos con la menor porosidad posible, a fin de obtener una mayor resistencia a la escoria, mediante una cuidadosa dosificación granulométrica de la chamota, moldeado a presión elevada y cocción a temperaturas elevadas.

#### **2.1.1 Extracción y beneficio de las materias primas para refractarios [16]**

Muchas arcillas refractarias se extraen por el método de pozo abierto. Después que es extraída de la cantera se procede a realizarle los siguientes pasos:

1. Trituración y molienda: Los bloques más blandos de arcilla se pasan por la trituradora de mandíbula, y luego se pasan por el molino de bola para reducir considerablemente su tamaño.

2. Tamizado: Es necesario tamizar los materiales triturados para que el material con el tamaño requerido se separe del producto de grano grueso.

3. Separación Magnética: Se utiliza para la separación de todos los minerales que contengan hierro aun en pequeñas cantidades. Esto incluye óxidos de hierro, sulfuros y minerales más complejos.

4. Flotación: Consiste en agitar el mineral, finamente pulverizado, con agua, a la que se le adiciona un espumante, que produce gran cantidad de burbujas pequeñas, de tal modo que a ellas se le adhieran ciertos tipos de partículas hidrofóbicas haciéndolas flotar.

### **2.1.2 Métodos de Moldeo [16]**

Los refractarios densos se fabrican de una mezcla de arcilla plástica (magra) y arcilla no plástica (como lo son la chamota y el cuarzo), esto se hace con el fin de que la mezcla presente buenas propiedades frente a la cocción, concretamente, en la disminución de la contracción del cerámico. Los procesos de moldeo más utilizados son:

- ❖ Moldeo con gradilla
- ❖ Extrusión y corte por alambre
- ❖ Prensado en seco

### **2.1.3 Secado [28]**

El secado tiene por objeto eliminar el agua libre, no combinada, contenida en la pasta cruda e incorporada durante la preparación de las materias primas. La necesidad e importancia de esta operación, previa a la cocción, esta en consonancia con el porcentaje de humedad de la pasta. Es por tanto, particularmente relevante en las masas plásticas de arcilla y, por el contrario, es

innecesaria en la preparación de masas prensadas en seco o aglomeradas químicamente.

El agua libre de la pasta puede diferenciarse, en agua de poro y agua intergranular; la primera rellena los espacios huecos entre las partículas del agregado, sin contribuir al volumen total aparente de la masa. La segunda recubre las partículas granulométricas base, y añade su volumen al total.

La operación de secado, como fase previa de la cocción, se justifica, teniendo en cuenta que es muy importante lograr que el material absorba la fuerte contracción térmica inicial, de forma lenta y homogénea; para así, evitar la aparición de fisuras obteniendo un material con la mínima porosidad abierta.

#### **2.1.4 Cocción de la Arcilla [28]**

La cocción es sin duda la etapa más delicada del proceso de fabricación de un refractario ya que condiciona las propiedades más importantes y específicas del producto final.

Los parámetros básicos de la cocción son la temperatura, el tiempo de tratamiento y la velocidad de calentamiento y enfriamiento.

A menudo, la temperatura de cocción es la de utilización del material, para evitar cambios dimensionales, por la continuación del proceso de sinterización durante su uso a mayores temperaturas.

Los procesos que se desarrollan durante la cocción son complejos y dependen de cada material en particular.

En general, se puede decir que la cocción da lugar a los siguientes efectos:

1. Transformaciones cristalográficas o cambios de fase en estado sólido, con aparición de especies estables a elevada temperatura, que deben mantenerse o hacerse reversibles, en lo posible, al enfriar el material.
2. Descomposición térmica de minerales hidratados (hidróxidos, agua de composición, etc.), carbonatos, sulfuros, material orgánicas, etc.
3. Sinterización de los granos cristalinos, bien mediante formación de fases vítreas intercristalinas directas o procedentes de la matriz de aglomeración.

La descomposición térmica de los minerales y las transformaciones cristalográficas tienen lugar, en su mayor parte, durante el proceso de calentamiento. Como estos fenómenos llevan aparejados, o bien una pérdida de masa, o bien una variación de densidad en las fases cristalinas involucradas, dan lugar a contracciones o dilataciones permanentes, que deben ser absorbidas lo más homogéneamente por el material. Esto obliga, en la generalidad de los casos, a que el calentamiento sea progresivo y adecuado al comportamiento físico-químico de la materia.

Para comprender mejor el proceso de cocción de las arcillas, es necesario considerar que en cada uno de los minerales presentes se generan diferentes cambios en función de la temperatura, por ejemplo:

❖ **Caolinita:** Al ser calentada, no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470° C, en ese momento, los iones OH<sup>-</sup> de la estructura cristalina comienzan a ser eliminados en forma de vapor de agua (OH<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O + O<sup>2-</sup>), ésta genera la destrucción de la red cristalina de la caolinita convirtiéndose en un cuerpo amorfo conocido como metacaolín [(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> → 2(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) + 2H<sub>2</sub>O]. Aproximadamente a los 970 °C, el metacaolín se transforma en espinela (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub>O) cuya estructura cristalina es cúbica y es la fase mayoritaria del sistema (30-

40%). A 1150-1250°C la espinela se transforma en mullita por reacción polimórfica y por encima de 1250°C el aluminosilicato amorfo forma núcleos de mullita los cuales crecen lentamente en forma de agujas orientadas en las tres direcciones espaciales, que confiere a la pieza cerámica gran dureza, resistencia mecánica y química.

❖ **Mullita:** A partir de los 400°C inicia a perder el agua de cristalización, pero su estructura cristalina es la misma. Alrededor de los 900 y 1000°C se producen cambios cristalográficos y comienza la vitrificación, apareciendo la mullita, y por ende, aumentando la resistencia mecánica al material.

❖ **Cuarzo:** Cerca de los 573°C el cuarzo transforma su estructura cristalina de cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$ , siendo este, el mayor generador de grietas debido a las contracciones que presenta, por los cambios de volumen.

Algunas transformaciones cristalinas y recristalizaciones operan lentamente, o tienen lugar con retraso a temperaturas superiores a su punto de transformación. Lo cual obliga a mantener el material a la temperatura de cocción el tiempo suficiente, para que se alcance un grado práctico de estabilización, o bien incorporarle ciertos compuestos mineralizadores que aceleren la sinterización.

La sinterización y vitrificación de los granos cristalinos y de la matriz intercrystalina tiene lugar principalmente a las máximas temperaturas, y es función del tiempo de permanencia en ellas. La vitrificación depende de las impurezas que acompañen a las fases cristalinas (óxidos metálicos).

Un aumento excesivo de la temperatura de cocción o del tiempo de cocción por encima de sus valores óptimos, puede ser desfavorable, ya que se facilita la vitrificación del material. La excesiva formación de fase vítrea perjudica las propiedades mecánicas y térmicas del cerámico.

En el caso de especies fácilmente reversibles y que presentan una variación relativamente importante de densidad (como en el caso del cuarzo), el enfriamiento debe ser controlado cuidadosamente para evitar la rotura o desconchado de la pieza en la proximidad de los puntos de transformación.

### **2.1.5 Contracción durante el calentamiento de los materiales refractarios [28-16]**

Es importante reducir la contracción del material refractario durante la cocción debido a las siguientes razones:

- ❖ Permite la producción de un refractario cocido con dimensiones aproximadas a las que se desean
- ❖ Evita el alabeo del refractario durante la cocción
- ❖ Permite un mayor peso de los ladrillos listos para cocción
- ❖ Hace innecesario el control de la temperatura máxima de cocción

Uno de los métodos para reducir la contracción en cocción del refractario consiste en agregar material no plástico tal como la chamota (arcilla cocida), puesto que este material ya ha sido cocido una vez, y por lo tanto ha alcanzado un volumen estable que actúa de cierto modo como esqueleto de compactación del ladrillo durante su cocción. [24]

### **2.1.6 Propiedades de los materiales refractarios [16]**

Una de las características importantes es la **Refractariedad**, ya que es esta propiedad la que permite obtener la temperatura en la cual el cerámico empieza a fundirse. El punto de ablandamiento, es determinado, entre otros, por el método del cono pirométrico equivalente (PCE), que es una medida del contenido de calor expresado por la inclinación del cono durante el ciclo térmico. Este método permite

comparar conos estándar (con temperaturas de ablandamiento conocidas y reguladas por las normas ASTM), con conos elaborados previamente con el material a analizar, al ser sometidos a temperaturas elevadas. Se someten los conos estándar con las muestra de trabajo un ciclo de calentamiento, que permita doblar los conos patrón, una vez alcanzada la temperatura de ablandamiento de cada cono patrón, se observa si el cono de trabajo ha sufrido el mismo comportamiento, registrando así dicha temperatura. Si esto no ocurre, se eleva la temperatura hasta lograr que el material analizado doble su punta, registrando el valor de temperatura del cono patrón cuyo comportamiento ocurre al mismo tiempo, o cercano a este.

Una propiedad relacionada con la anterior, y a menudo más útil, es la temperatura de rotura bajo carga. Los refractarios suelen ceder bajo carga a una temperatura muy inferior a la que les correspondería según su PCE. Para determinar esta variable, se somete el refractario a una carga conocida y se calienta hasta que se pandea o se deforma en general, registrándose la temperatura correspondiente. Este valor es de gran importancia, pues sirve para predecir las propiedades mecánicas del refractario durante su uso.

Otro factor esencial para evaluar la calidad de un refractario es su estabilidad dimensional porque, a lo largo de su uso industrial, los materiales refractarios se someten a ciclos de calentamiento y enfriamiento que originan la dilatación y contracción, respectivamente, de las piezas. Los cambios dimensionales importantes reducen la estabilidad y pueden conducir a la rotura de la estructura refractaria.

Un fenómeno afín muy observado con materiales refractarios es el desconchado, término con el que se designa la fractura, fragmentación o exfoliación del refractario, que provoca la exposición de la masa interna del material. Normalmente, el desconchado es consecuencia del gradiente de temperatura en

el interior del material, la compresión estructural por sobrecarga y la variación del coeficiente de dilatación térmica en el interior del ladrillo.

### **2.1.7 Aplicaciones Industriales de los refractarios [2-4]**

Los materiales refractarios, se usan para la construcción de diferentes tipos de hornos industriales y aparatos que funcionan a altas temperaturas (superiores a 1000° C).

El alto horno es un gran consumidor de material refractario, ya que para la construcción de una moderna unidad se requiere aproximadamente de un millón de ladrillos. Prácticamente todos los refractarios utilizados en el alto horno y en hornos de recuperación consisten en ladrillos de arcilla refractaria. En la zona de combustión se utilizan ladrillos de arcilla muy dura, que generalmente se han moldeado al vacío, prensados en seco o comprimidos neumáticamente, y cocidos a altas temperaturas, para dar una estructura densa y una baja contracción al recalentado. Estos refractarios presentan resistencia a la escoria y a la presión bajo las severas condiciones que existen en esta zona del horno.

Los ladrillos que se encuentran en la parte superior del horno, la chimenea, no necesitan tener tanta refractariedad como los de la parte inferior, porque la temperatura desciende aproximadamente a 400<sup>0</sup>C en la salida; sin embargo los ladrillos deben ser duros y resistentes a la abrasión de la carga móvil, y deben ser estables bajo el efecto detonante del monóxido de carbono.

Debido a su bajo costo, buena resistencia mecánica y habilidad para soportar temperaturas aproximadas de hasta 3000<sup>0</sup>F (1649<sup>0</sup>C) bajo carga, el ladrillo refractario sílico-aluminoso es un material común para la construcción de hornos en general, y puede ser utilizado aún en procesos básicos para partes de hornos que no estén en contacto con escorias básicas.

## **2.2 REFRACTARIOS DE CHAMOTA [2]**

Los refractarios de chamota están hechos de arcilla refractaria o arcilla caolinítica mezclada con chamota, siendo esta, la porción arcillosa quemada, no plástica libre de humedad. Este tipo de refractarios pertenecen al grupo de refractarios sílicoaluminosos cuyo contenido de  $Al_2O_3$  varía entre 30 y 45%.

Los refractarios fabricados con arcillas refractarias son conocidos como materiales arcilla-chamota, en la cual, la arcilla adicionada en la mezcla, permite mejorar la sinterabilidad y moldabilidad del ladrillo, contribuyendo así en el aumento de sus propiedades refractarias. Algunas arcillas caoliníticas de pureza razonable, poseen cierta refractariedad y son por consiguiente empleadas en la fabricación de los refractarios de arcilla/chamota; estas arcillas, imparten la cohesión de las mezclas, asegurando el moldeo a presión y la buena sinterización durante el quemado.

La impureza común en arcillas caoliníticas es el cuarzo. A temperaturas moderadamente altas (1300-1350°C), el cuarzo se presenta inerte en la estructura, actuando como relleno no plástico.

Pero a temperatura entre 1350-1400°C, el cuarzo actúa como agente fundente activo, formando multicomponentes eutécticos de bajo punto de fusión con la arcilla.

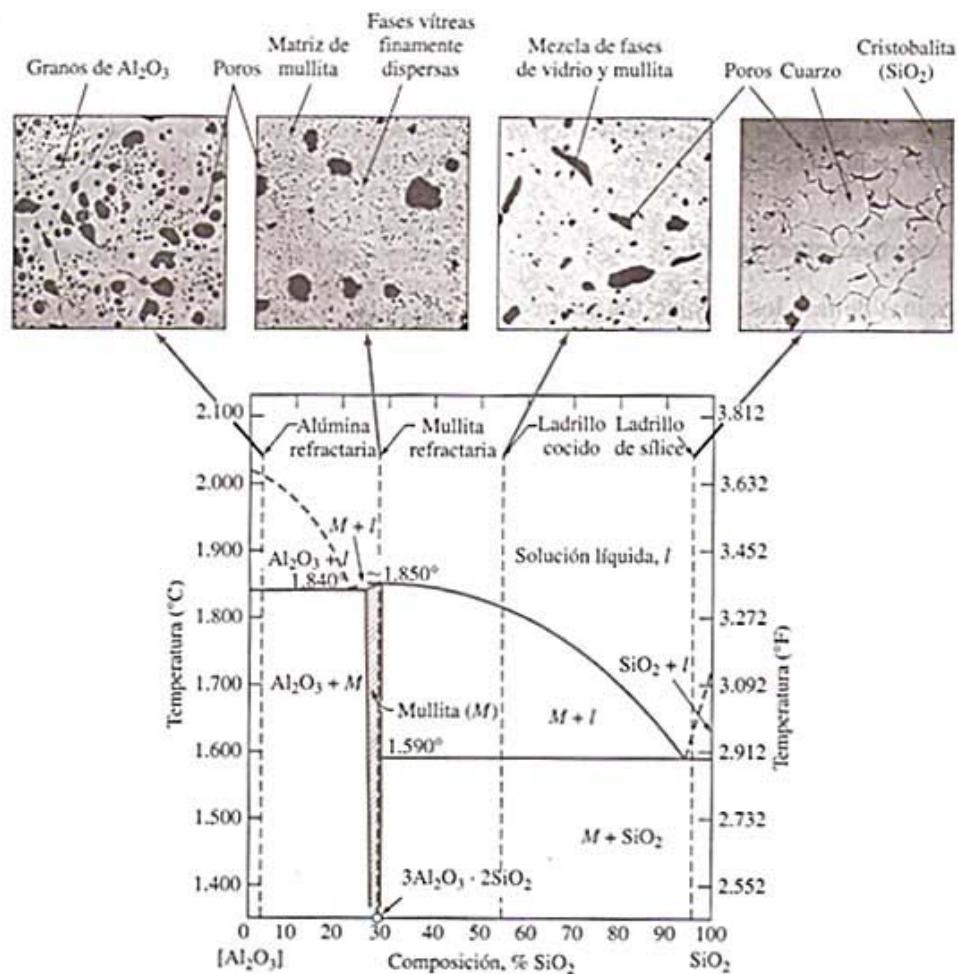
### **2.2.1 Composición de fases en refractarios sílicoaluminosos de arcilla/chamota**

Los refractarios sílicoaluminosos muestran un cambio sucesivo en la relación de óxidos  $Al_2O_3:SiO_2$ . Todos los óxidos remanentes, usualmente encontrados en estos refractarios; son contaminantes, cuya cantidad y composición depende de la pureza inicial de la materia prima.

Las variaciones en la composición química de los refractarios silicoaluminosos están reflejadas en cambios en su composición de fase, los cuales predeterminan las propiedades refractarias del material.

Un diagrama de fases para el sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$  (figura 2) muestra los cambios en la composición de fase de la Sílice y la Alúmina en función de la temperatura.

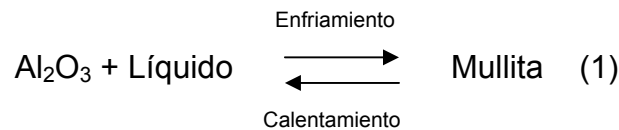
**Figura 2.** Diagrama de fases sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiO}_2$



Fuente: Smith, J.M.; Ciencia e Ingeniería de los materiales, (2004), McGraw-Hill

La sílice y la alúmina no son solubles una en otra, lo cual se pone en evidencia por la ausencia de soluciones sólidas terminales a ambos extremos del diagrama de fases.

El compuesto intermedio más importante es la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), cuya zona de formación no es una línea vertical sino un intervalo de composición (72-78%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el cual tiene un punto de fusión incongruente a  $1850^\circ\text{C}$ , cuya reacción es:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ , siendo este asociado a un punto peritético en aproximadamente 81%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como se muestra en la siguiente reacción:

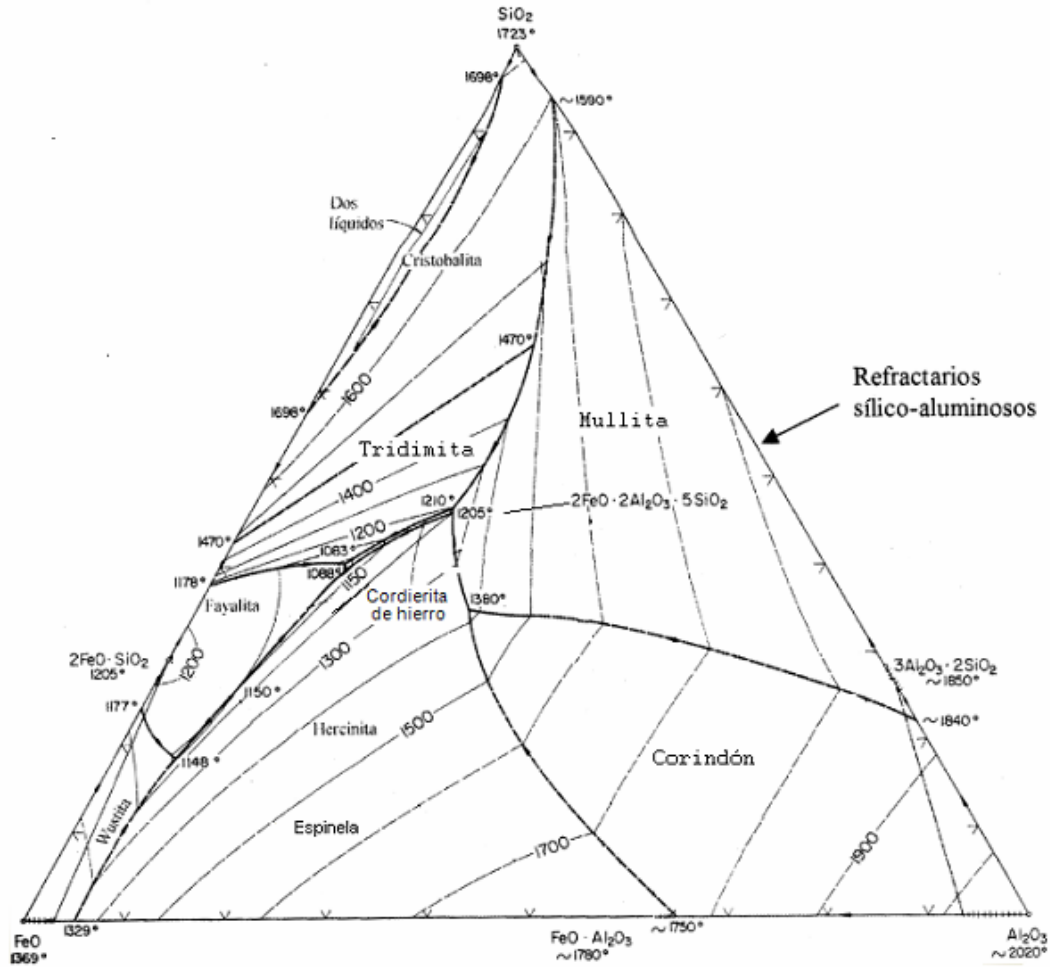


Un refractario con excelentes propiedades, debe contener el % de alúmina necesario para que ocurra la reacción anterior (1), sin embargo, las arcillas, comúnmente contienen como impureza principal, compuestos de hierro. Este bajo la forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se encuentra asociado a la mayoría de las materias primas utilizadas en la industria refractaria y cerámica cuya proporción está usualmente en el rango de 1 a 5%; siendo, el responsables del bajo punto de fusión y por ende de la apreciable disminución en las propiedades mecánicas del material.

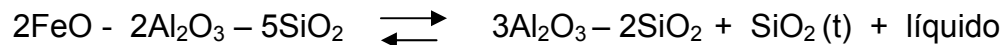
Para refractarios cuya composición de  $\text{SiO}_2$  sea mayor de 30%, la fases en el sistema serán mullita +  $\text{SiO}_2$ , que sin ninguna impureza presente, iniciarían su fusión por encima de los  $1590^\circ\text{C}$  para el caso de la sílice, y  $1850^\circ\text{C}$  para la mullita (figura 2). Sin embargo, en presencia de Fe, el punto de fusión disminuye drásticamente.

El diagrama de fases ternario del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  (figura 3), muestra la disminución del punto de fusión de la mullita, afectando así las propiedades del cerámico.

**Figura 3.** Diagrama de fases ternario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO. Fuente [5].



En sistemas sílicoaluminosos, a elevadas temperaturas, se presenta la mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>) en la estructura que inicia su fusión cerca de los 1840°C, pero en presencia de hierro, en forma de cordierita (2FeO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>), baja su punto de fusión a 1205°C, de acuerdo a la siguiente ecuación:



De ahí, la importancia de eliminar el hierro en las arcillas utilizadas para la fabricación de refractarios.

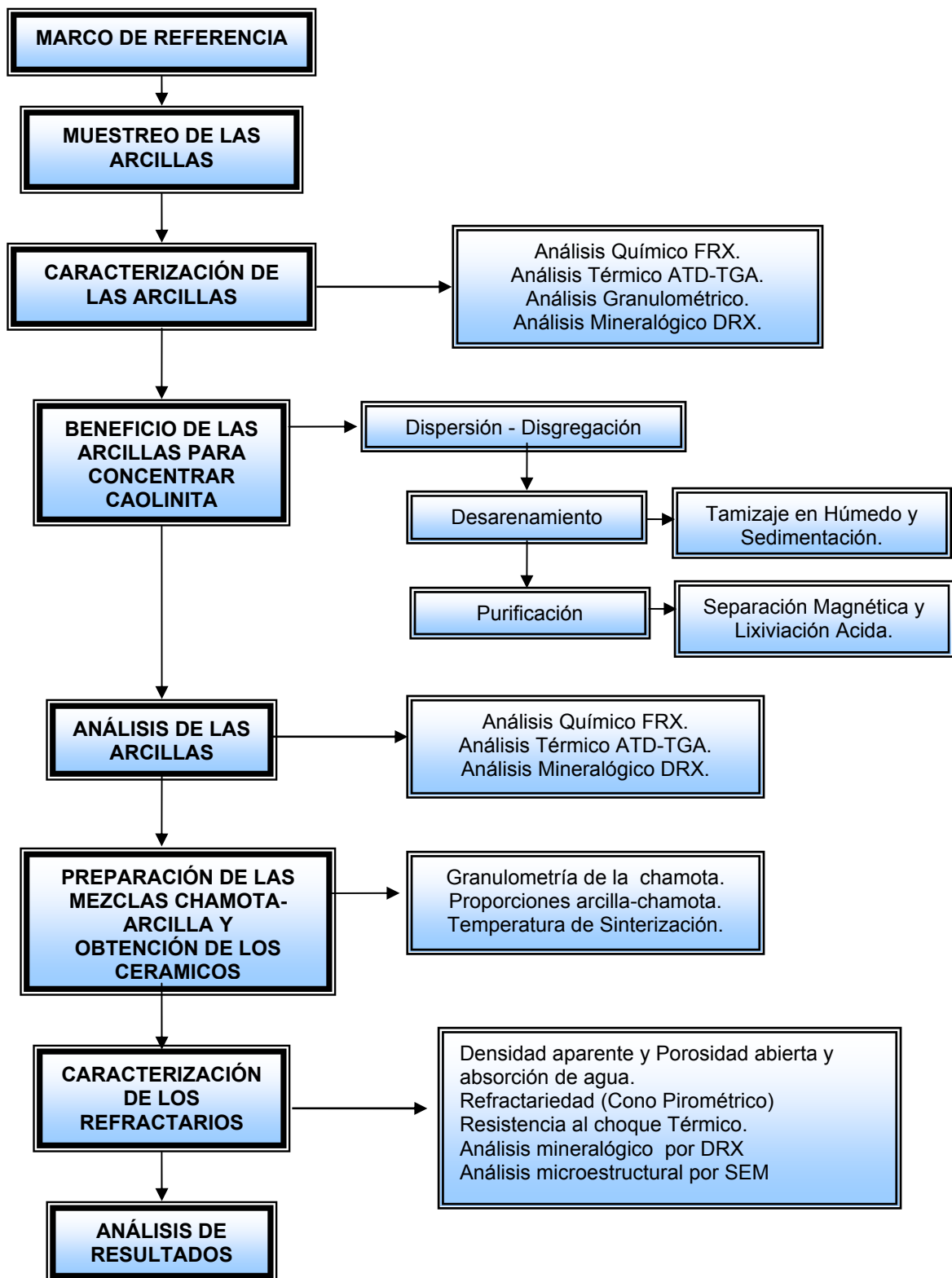
### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Teniendo en cuenta los objetivos trazados, fue necesario programar las siguientes actividades que permitieron desarrollar y culminar la investigación:

1. Marco de Referencia.
2. Muestreo de las Arcillas.
3. Caracterización de las arcillas y selección de las mejores.
4. Beneficio de las arcillas para concentrar la caolinita y eliminar impurezas.
5. Concentración de las arcillas.
6. Preparación de chamota.
7. Preparación de las mezclas chamota-arcilla y obtención de los cerámicos.
8. Caracterización de los refractarios.
9. Análisis de resultados.

El esquema de la metodología empleada se muestra a continuación:

**Figura 4.** Metodología empleada para el desarrollo del proyecto



### **3.1 MUESTREO DE LAS ARCILLAS**

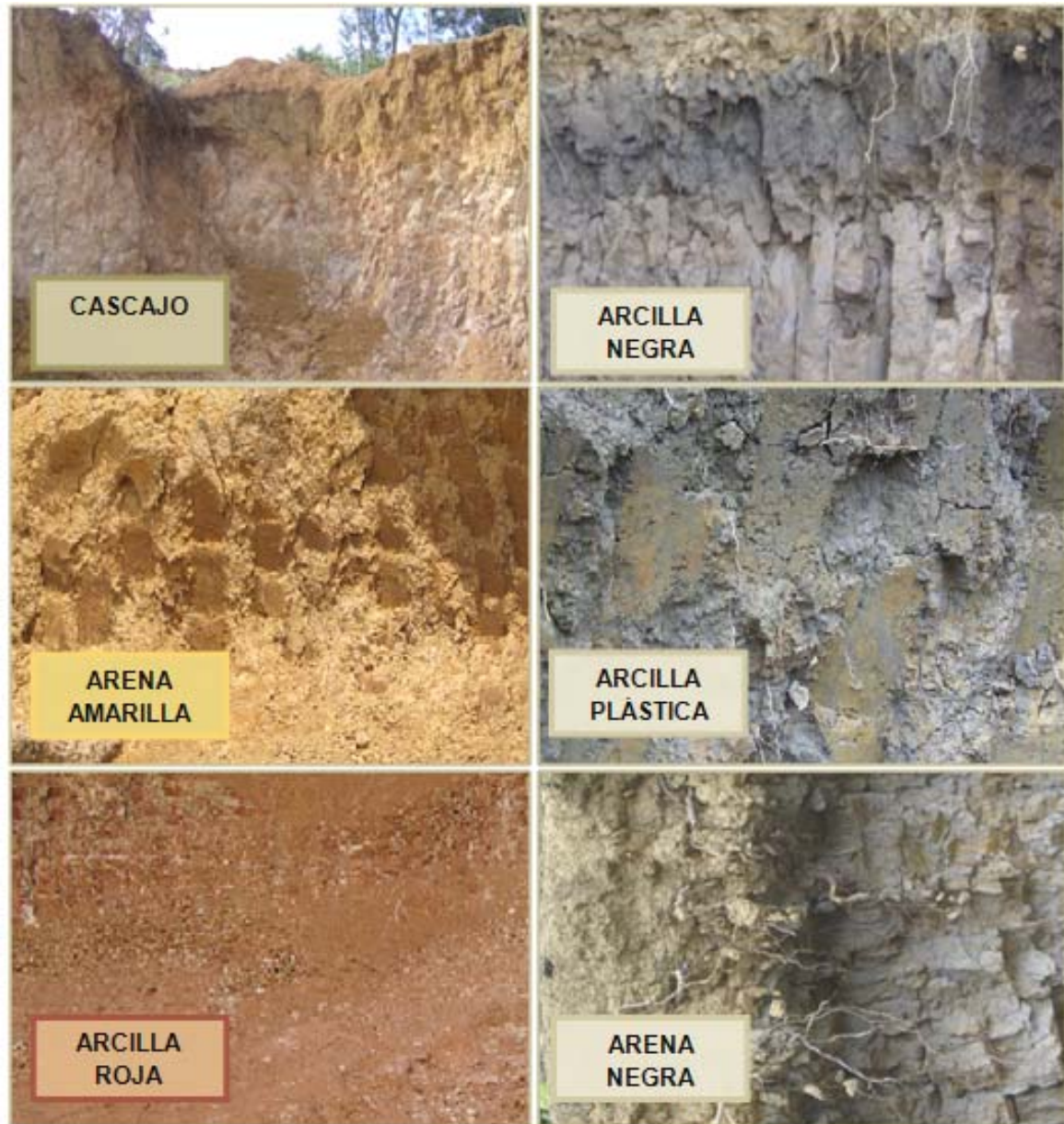
Las arcillas con las cuales se llevó a cabo la presente investigación, fueron obtenidas de la vereda Guayabal (Barichara-Santander), durante una salida de campo a dicho lugar. Durante tal visita se identificaron nueve tipos de arcilla.

Las arcillas se recolectaron desde los frentes de explotación (figura 4); se identificaron de acuerdo a la información suministrada por los artesanos sin previos análisis o caracterización; correspondientes a los siguientes nombres:

1. Cascajo: Una de las principales arcillas de la región, cuyos yacimientos representan más del 50% de la Vereda Guayabal, y de acuerdo a la experiencia de los artesanos es utilizada en mayor proporción para la elaboración de las pastas cerámicas debido a su alta plasticidad y fácil moldeo.
2. Arcilla Negra: Presente en terrenos pantanosos principalmente en zonas mas profundas de la Vereda.
3. Tierra Roja: característica en la región por su color intenso, que le proporciona a la pasta el rojizo de tejas y ladrillos artesanales.
4. Arena Amarilla: Indispensable para los artesanos, ya que es este mineral el que evita en cierta proporción la contracción de los productos durante el secado.
5. Sangre de Toro: cumple la misma función para los artesanos que la tierra roja.
6. Arena Negra: También empleada como sustituto de la arena amarilla, con el fin de evitar la contracción.
7. Tierra Gris: Arcilla que se encuentra principalmente en zonas con poca profundidad en la Vereda, empleada en mayor proporción para la elaboración de cerámicas decorativas.
8. Ceruda: Empleada en la fabricación de las pastas, para la elaboración específica de tablonés y ladrillos de construcción.

9. Arcilla plástica: Utilizada, casi que exclusivamente, por una de las familias de la Vereda dedicada totalmente a la alfarería.

**Figura 5.** Frentes de explotación de algunas de las arcillas de la Vereda Guayabal.



## **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS Y SELECCIÓN DE LAS MÁS APTAS PARA LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS**

Como no cualquier arcilla es apta para la fabricación de refractarios, las arcillas recolectadas se caracterizaron para posteriormente seleccionar la o las más adecuadas para el uso de interés.

Inicialmente las nueve arcillas fueron sometidas a trituración manual y cuarteos sucesivos, con el fin de obtener una muestra representativa de cada una de ellas.

### **3.2.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX)**

Cada una de las muestras fue analizada mineralógicamente por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) cualitativo, lo cual se realizó en el Laboratorio de Rayos X; adscrito a la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander (el procedimiento empleado en esta técnica se reporta en el anexo A).

Los difractogramas para cada arcilla se presentan en el anexo B; por comparación de la intensidad de los picos de las diferentes especies, se seleccionaron dos arcillas que tuvieran caolinita como principal material arcilloso. También se tuvo en cuenta para dicha selección, que dichas arcillas tuvieran diferencias importantes en cuanto al contenido de impurezas.

Entonces, las arcillas seleccionadas para el estudio de obtención de refractarios fueron Cascajo y Negra.

A estas dos arcillas se les realizó otro análisis DRX, esta vez cuantitativo, para conocer el contenido de especies cristalinas presentes en ellas.

### **3.2.2 Análisis Químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se realizó con el fin de determinar los elementos químicos y sus porcentajes existentes en las arcillas.

Para tales análisis, las muestras fueron sometidas inicialmente a cono y cuarteo, con el fin de obtener una porción representativa de 1g, y llevada a molienda sucesiva en mortero de ágata hasta hacer pasar toda la muestra por malla Tyler #200 (75µm); seguido de esto, fueron llevada a temperatura de  $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$  en estufa durante 3 horas, con el fin de eliminar la humedad.

Los análisis fueron realizados en el Centro de desarrollo Productivo de Joyería (C.D.P) en Bucaramanga, empleándose un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Shimadzu EDX 800 HS de energía dispersa.

### **3.2.3 Análisis granulométrico por tamizaje en húmedo**

Su finalidad es obtener la distribución por tamaños de las partículas presentes en una muestra de mineral. Como es sabido, generalmente las arcillas se encuentran aglomeradas con otras especies compactándose en su estado natural, dichos terrones en estado seco no rompen con facilidad; por ello fue necesario realizar el análisis granulométrico de las arcillas por tamizaje en húmedo, previo tratamiento de dispersión con pirofosfato de sodio y atrición de la pulpa.

Se empleó para el tamizaje la serie de tamices Tyler # 35, 50, 70, 100,140 y 200 teniendo en cuenta el procedimiento empleado en el proyecto: *Propuesta del mejoramiento del proceso de fabricación de tejas y ladrillos de la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara*, enmarcado en el macroproyecto: *Diseño de un procedimiento sistematizado para la fabricación de tejas y ladrillos con las arcillas de la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara*.

La preparación de la pulpa, previo al análisis granulométrico incluyó un estudio de **dispersión/ disgregación** de las arcillas, teniendo en cuenta su naturaleza coloidal (cualidad hidrofílica de la arcilla caolinítica), el cual se describe a continuación.

### **Dispersión/disgregación**

Las propiedades físicas y cualidades de las suspensiones están fuertemente afectadas por los coloides; por tanto, es posible cambiar las características de una suspensión, si se conoce la interacción individual de un coloide con otro.

En este caso en particular, es necesario garantizar la estabilidad de la muestra suspendida en agua, y para ello se debe, maximizar las fuerzas repulsivas entre los coloides impidiendo así posibles aglomerados en el sistema arcilla-agua.

Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser negativa o positiva; estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides vecinos, así que es necesario aumentar suficientemente dichas cargas para garantizar que los coloides permanezcan discretos, dispersos y en suspensión, garantizando así la efectividad de los procesos de beneficio.

Como medida del grado de dispersión de las arcillas se empleó **el potencial Zeta**, teniendo en cuenta que este potencial controla el comportamiento de los coloides, ya que indica los cambios en el potencial de las superficies y en las fuerzas de repulsión entre ellos. [29]

El estudio de dispersión consistió en encontrar el pH más adecuado para estabilizar las pulpas arcillosas, usando pirofosfato de sodio como dispersante. Para tal fin, se prepararon dos pulpas: una con dispersante y otra sin el.

La tabla 1 muestra las condiciones empleadas en la preparación de las pulpas para el estudio de dispersión.

**Tabla 1.** Condiciones empleadas para la preparación de las pulpas

<b>CONDICIONES</b>	<b>PULPA 1</b>	<b>PULPA 2</b>
% SÓLIDOS	10% p/v	10% p/v
% DISPERSANTE	0.5% p/p	0
VEL. DE ATRICCIÓN	1250 rpm	1250 rpm
TIEMP. ATRICCIÓN	15 min	15 min

Como se puede observar en la tabla, se manejaron parámetros de atrición (velocidad y tiempo de agitación).

Las pulpas fueron sometidas a un proceso de atrición empleando una celda de flotación Denver, e incorporándole espas de doble hélice invertida, con la finalidad de disgregar el mineral, a la vez que se acondicionaba con el dispersante.

Una vez preparada la pulpa, se midió el potencial zeta a diferentes valores de pH, en el rango de 2.0 a 11.0, siendo éste modificado por la adición de NaOH y HCl.

El pH más adecuado, se seleccionó teniendo en cuenta el máximo potencial zeta, en valor absoluto, ya que la dispersión de los coloides aumenta en función del aumento de dicho potencial.

#### **3.2.4. Análisis térmicos (ATD-ATG)**

Se realizaron con el fin de determinar posibles transformaciones de fase y cambios químicos durante el calentamiento de las arcillas. Los cambios de energía y de peso, ATD y ATG respectivamente, permitieron prever ciertas características en el comportamiento de las arcillas en la etapa de obtención de refractarios.

Estos análisis se realizaron en el equipo *Linseis STA, Platinum Series*, perteneciente al Grupo de Procesos Fisicoquímicos Aplicados de la Universidad de Antioquia.

### **3.3 BENEFICIO DE LAS ARCILLAS PARA CONCENTRAR CAOLINITA Y ELIMINAR IMPUREZAS**

Las muestras de arcillas fueron sometidas a procesos de beneficio por vía húmeda con el fin de enriquecerlas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disminuyendo principalmente el contenido de cuarzo y óxidos metálicos, los cuales representan las impurezas significativas de las arcillas evaluadas.

La variable respuesta, seleccionada como evaluador de los procesos de beneficio, fue el análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X, la cual permitió calcular la relación Si/Al.

Esta relación sirvió como indicador de la concentración del mineral arcilloso (caolinita).

Por el carácter coloidal de las arcillas, como se explicó anteriormente, fue necesario estabilizar las pulpas antes de iniciar con los procesos de concentración.

### **3.3.1 Dispersión/ disgregación**

Para todos los procesos de beneficio, se prepararon pulpas al 10% p/p con adición de pirofosfato de sodio al 0.5% p/v, las cuales se sometieron a atrición a 1250 rpm durante 15 minutos, modificando posteriormente su pH a 7, de acuerdo a los mejores resultados obtenidos en el estudio de dispersión.

### **3.3.2 Desarenamiento por tamizaje en húmedo**

Este método de clasificación también funciona como método de concentración de arcillas, teniendo en cuenta la diferencia granulométrica entre partículas silicosas y arcillosas. Se utilizaron mallas Tyler 35, 50, 100,140 y 200, con el fin de retener en las fracciones gruesas la mayor cantidad de cuarzo posible y concentrar en las fracciones finas la caolinita.

Este proceso fue desarrollado empleando el ro-tat, previa adecuación del mismo para mantener constante el flujo del agua; este equipo pertenece al laboratorio de Beneficio de Minerales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, de la Universidad Industrial de Santander.

### **3.3.3 Desarenamiento por sedimentación**

A pesar de las similitudes en el peso específico de las arcillas y el cuarzo, es posible separar las dos especies, teniendo en cuenta las diferencias en su tamaño de partícula, lo cual hace que se tengan diferencias en la velocidad límite de las mismas, cuando se encuentran suspendidas en agua. La separación de las partículas se evaluó en función del tiempo de sedimentación.

Con base en resultados de estudios anteriores [23-19], se seleccionaron los tiempos de sedimentación de: 20, 40, 60,80 y 100 minutos.

La variable respuesta para este estudio fue composición química, determinada por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Los ensayos de sedimentación se realizaron en probetas de 500 ml, previo acondicionamiento de la pulpa, bajo las condiciones antes mencionadas. La separación de la fracción sólida suspendida, una vez finalizado el tiempo de ensayo, se hizo empleando un sistema sifón. Una vez separado el suspendido del sedimentado, se secaron dichas muestras en estufa a 80°C y se prepararon para los análisis por FRX, tal como se indicó en la sección 3.2.2

### **3.3.4 Separación magnética de alta intensidad**

Este proceso de beneficio se realizó con el fin de eliminar el contenido de pequeñas cantidades de óxido de hierro magnético presente en el mineral suspendido de los ensayos de sedimentación.

Se preparó una pulpa con el mineral proveniente de la sedimentación y se hizo pasar por el separador magnético de alta intensidad (Modelo WHIMS-3x4L), del Laboratorio de Beneficio de Minerales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, de la Universidad Industrial de Santander, bajo una regulación de velocidad de flujo de la pulpa de 1L/min. La variable evaluada en esta etapa fue la intensidad de corriente (1, 3 y 5A). Los óxidos recuperados fueron analizados por FRX, con el fin de identificar si efectivamente se constituían, en su mayor proporción, de óxidos de hierro y no de mineral arcilloso.

### **3.3.5 Lixiviación ácida inversa**

Los óxidos de hierro y titanio, disminuyen el punto de fusión de las arcillas, por tanto, es indispensable reducir la mayor cantidad posible de éstos en las muestras de estudio. Dichos óxidos, además proporcionan a la arcilla un color

rojizo característico, que puede afectar el empleo del mineral en procesos industriales.

Estudios previos de lixiviación en arcillas [14] y [22], han demostrado la efectividad del ácido oxálico para tal fin; por tanto, en esta investigación se utilizó una solución 0.4M de ácido oxálico dihidratado  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como solución lixivante.

Para estos ensayos se utilizó agitación orbital en un Shaker perteneciente al grupo de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA).

Se estudiaron tres variables: temperatura, pH y tiempo; manteniendo constante la concentración de 0.4M de ácido oxálico dihidratado.

Para todos los ensayos se utilizó 100ml de la solución de ácido oxálico y 10g de arcilla.

Inicialmente se evaluó la temperatura a 25°C, 60°C y 90°C; manteniendo constante el tiempo (2horas) y el pH=1.

La variable respuesta en este estudio fue el porcentaje de disolución de hierro, el cual se determinó mediante el análisis de las soluciones finales, por la técnica de Absorción Atómica. El equipo utilizado para tal fin fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, *Perkin-Elmer, Modelo 2380*, perteneciente al GIMBA.

Una vez encontradas las mejores condiciones de temperatura (máxima disolución de Fe), ésta se mantuvo constante, con el fin de analizar el efecto de la variación del pH. Nuevamente, el tiempo de lixiviación fue de 2 horas.

Finalmente se evaluó el efecto del tiempo de contacto del ácido con el mineral a 5, 10, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos. La temperatura y el pH utilizado en esta serie

de ensayos fueron los que proporcionaron mayor disolución de Fe, de acuerdo con los ensayos anteriores.

De esta forma se establecieron, finalmente, las mejores condiciones de lixiviación.

Más detalles del procedimiento seguido en los ensayos de lixiviación, son dados en el anexo C.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS BENEFICIADAS**

Una vez finalizado el proceso de lixiviación de las arcillas, estas fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX). Esta caracterización permitió seleccionar al cascajo beneficiado, como materia prima para el estudio de obtención de refractarios sílicoaluminosos, teniendo en cuenta la efectividad de los procesos de beneficio, para la eliminación de cuarzo y hierro.

### **3.5 PREPARACIÓN DE LA CHAMOTA**

Las condiciones de preparación de la chamota fueron establecidas de acuerdo a los resultados reportados por otros investigadores [4] y [24]. Por tanto, el procedimiento fue muy sencillo: calcinación de la arcilla beneficiada (cascajo) a 1300°C, durante 2 horas.

Previo a su calcinación, la arcilla fue mezclada con 20% de agua, dejando que la pasta absorbiera la mayor cantidad del líquido durante 12 horas, y posteriormente compactada en forma manual; se moldeó la pasta en forma de rollos delgados para, de esta forma, ser calcinada en el horno.

Luego de su cocción, el cerámico obtenido (chamota) se trituró manualmente y se clasificó de la siguiente forma (ver más detalles en el anexo D):

- Finos: entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ .
- Gruesos: entre 500  $\mu\text{m}$  y 2 mm

Con estas dos fracciones granulométricas de chamota se prepararon los ladrillos refractarios, tal como se explica en el apartado siguiente.

### **3.6 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS CHAMOTA-ARCILLA Y OBTENCIÓN DE CERÁMICOS**

#### **3.6.1 Determinación de la plasticidad de la arcilla**

La determinación de la plasticidad de la arcilla (límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad), permitió conocer la cantidad de agua necesaria para formar una pasta plástica.

La plasticidad de la arcilla beneficiada se determinó por el método de Atterberg [7], con ayuda de la cazuela de Casagrande (figura 6), logrando así identificar los límites líquido (LL) y plástico (LP) de la arcilla. Estos límites corresponden a porcentajes de agua máximo y mínimo, respectivamente, necesarios para que la arcilla tome un carácter plástico. Una vez identificados estos límites, el índice de plasticidad (IP) se calculó por la diferencia entre estos dos valores.

En el anexo E, se explica el uso de la cazuela de Casagrande, para la determinación de la plasticidad de las arcillas.

**Figura 6.** Cazuela de Casagrande



### **3.6.2 Preparación de la pasta cerámica (arcilla-chamota)**

Las pastas se prepararon mezclando las cantidades correspondientes de arcilla y chamota, con la composición granulométrica dada. Posteriormente, se agregó la cantidad de agua correspondiente a 5 puntos por encima del límite plástico. La pasta así formada, se amasó manualmente hasta que tomara una consistencia homogénea, dejándola añejar durante un tiempo de 12 horas. Pasado este tiempo, se procedió al conformado de los cerámicos.

La composición química y granulométrica de las pastas varió, de acuerdo a las mezclas arcilla-chamota evaluadas para la fabricación de los refractarios, tal como se detalla en el siguiente apartado.

### **3.6.3 Obtención de los cerámicos**

En esta etapa de la investigación, se estudiaron 3 variables: granulometría de la chamota, relación másica chamota/arcilla y temperatura de sinterización.

### **3.6.3.1 Composición granulométrica de la chamota**

Para este estudio, se prepararon pastas con un contenido de 60% chamota y 40% arcilla, de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.6.2. Luego de conformar y secar las probetas, estas se sinterizaron a 1300°C.

Las composiciones granulométricas de chamota evaluadas fueron:

1. 45% gruesos – 55% finos
2. 55% gruesos – 45% finos
3. 65% gruesos – 35% finos

La variable respuesta, usada como criterio para seleccionar la mejor composición granulométrica de la chamota, fue la resistencia a la flexión.

### **3.6.3.2 Relación másica chamota/arcilla**

Las mezclas evaluadas fueron:

1. 100% arcilla
2. 20% chamota – 80% arcilla
3. 40% chamota – 60% arcilla
4. 60% chamota – 40% arcilla
5. 80% chamota – 20% arcilla

Para todos los ensayos, la composición granulométrica de la chamota correspondió a la seleccionada en el estudio anterior. Los cerámicos fueron, nuevamente, sinterizados a 1300°C.

De nuevo, la variable respuesta fue la resistencia a la flexión.

### 3.6.3.3 Temperatura de sinterización

Para este estudio, las pastas se prepararon teniendo en cuenta la composición granulométrica de la chamota y la relación másica chamota/arcilla, que ofrecieron la mayor resistencia mecánica al cerámico.

Las temperaturas de sinterización evaluadas fueron:

1. 1200°C
2. 1300°C
3. 1400°C

En este caso, las variables respuestas que permitieron determinar las condiciones más adecuadas, para obtener un refractario de la mayor calidad posible fueron:

- Resistencia a la Flexión
- Densidad y Porosidad aparentes y absorción de agua
- Refractariedad
- Resistencia al choque térmico

Para todos los ensayos, el conformado de las pastas se hizo a presión, a 50psi, en molde prismático de 5cm x 1cm x 0.5cm; teniendo en cuenta las recomendaciones de la norma ASTM C 133, para la medida de la resistencia a la flexión de materiales cerámicos.

El equipo usado para el conformado fue una prensa hidráulica (ver figura 7) perteneciente al laboratorio de Moldeo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS.

Con el fin de garantizar la adecuada sinterización de las probetas, fue necesario secarlas de dos maneras: primero a temperatura ambiente (20 a 25°C), durante

un periodo de 24 horas, y luego en horno eléctrico, a temperaturas de 50 y 100°C, durante 24 horas a cada una de las temperaturas.

Finalmente, se llevó a cabo la sinterización de las probetas para la consolidación de los cerámicos, en horno eléctrico a las temperaturas de estudio: 1200,1300 y 1400 °C.

**Figura 7.** Prensa Hidráulica para el conformado de las probetas



### **3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS REFRACTARIOS**

Las técnicas empleadas para la caracterización de los refractarios fueron:

#### **3.7.1 Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX)**

Se pulverizó el ladrillo sinterizado, en mortero de ágata, hasta hacer pasar el polvo por malla Tyler 200 (75µm), y dicha muestra fue llevada al laboratorio de Difracción de Rayos X, de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS para su análisis.

### 3.7.2 Microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se estudió la microestructura de las probetas en función de la temperatura de sinterización, con el fin de conocer las fases presentes e identificar la presencia de los granos aciculares de mullita, dado que esta fase es la responsable de otorgarle las propiedades refractarias y mecánicas a los refractarios sílicoaluminosos [4].

Para este estudio ceramográfico, fue necesario montar pequeños trozos de las probetas en resina epóxica. Posteriormente, se desbastaron con papeles de carburo de silicio números 80,120,180, 240, 320, 400, 600 y 1000. Seguido del pulido de las muestras con pasta de diamante de 6 y 3 $\mu$ .

Finalmente, las muestras se atacaron con ácido fluorhídrico para hacer más notoria la mullita.

Los ensayos fueron realizados empleando el *Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6490LV* (figura 8), del laboratorio de análisis Microestructural adscrito a la Universidad de Antioquia.

**Figura 8.** Equipo empleado para el análisis SEM



Más detalles del procedimiento empleado para la preparación de las muestras se registra en el anexo F

### **3.7.3 Densidad y Porosidad aparente y Absorción de agua por el método de Arquímedes**

La densidad y porosidad aparente, así como la absorción de agua, son parámetros indicadores del grado de densificación de un cerámico. Además, ellos están íntimamente relacionados con la granulometría y contenido de chamota, así como con la temperatura de sinterización de los cerámicos, [20], por tanto la determinación de estos parámetros, es imprescindible durante la caracterización.

El ensayo fue desarrollado siguiendo los lineamientos de las normas ICONTEC 674 y ASTM C 373-88 (Reaprobada en el 2006), reportadas en el anexo G.

### **3.7.4 Análisis Térmicos**

#### **3.7.4.1 Punto de ablandamiento por el método del cono pirométrico**

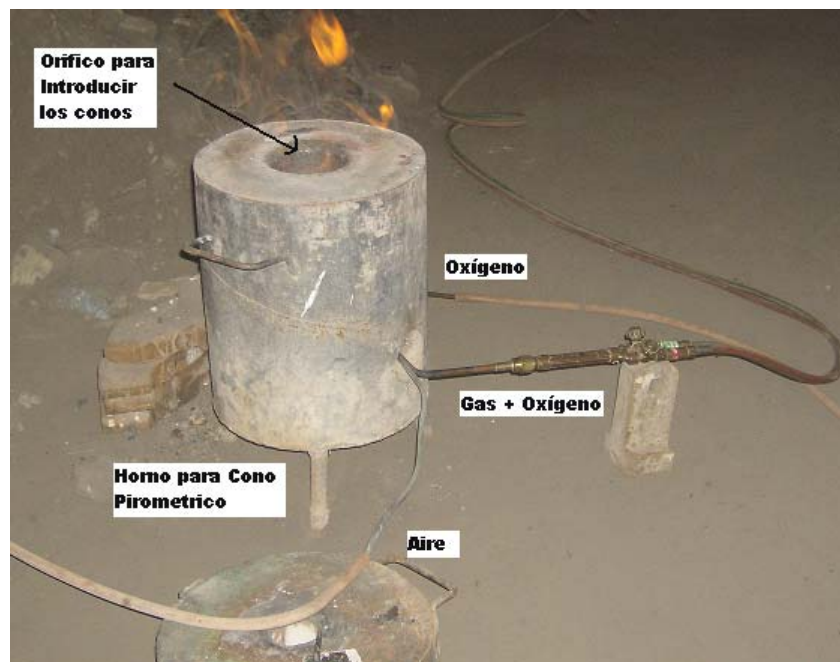
La propiedad más importante de los refractarios es la refractariedad, entendiéndose esta como el punto en el cual la muestra empieza a reblandecerse o fundirse. Generalmente los refractarios no tienen un punto de fusión específico; la transición de fase tiene lugar dentro de un intervalo de temperaturas en un fenómeno llamado reblandecimiento [15].

Esta característica suele cuantificarse con el cono pirométrico equivalente (PCE), el cual expresa el contenido de calor por la inclinación del cono durante el ciclo térmico.

Se determinó el índice de ablandamiento a las probetas calcinadas a 1200, 1300 y 1400°C, siguiendo las especificaciones de las Normas ICONTEC 706 y ASTM C24 -04 (Reaprobada en el 2006). El procedimiento se registra en el anexo H

Dado que en la Universidad no se cuenta con un horno eléctrico que permitiera realizar las pruebas, tuvo que adaptarse uno de oxi-gas, con el cual se logró llegar a temperaturas superiores a los 1600°C. (Figura 9)

**Figura 9.** Horno adecuado para el cálculo del índice de ablandamiento



### 3.7.4.2 Resistencia al choque térmico

Durante su uso industrial, los materiales refractarios se someten a ciclos de calentamiento y enfriamiento que originan reducción en su estabilidad; ocasionando la rotura de la estructura refractaria; por tanto, es importante conocer el numero de ciclos de enfriamiento y calentamiento que el material puede soportar antes de romperse.

La resistencia al choque térmico fue estudiada para las probetas sinterizadas a diferentes temperaturas, con el fin de calcular el número de ciclos límite capaz de soportar empleando la norma ICONTEC 1 432.

El ensayo se hizo de la siguiente forma:

Inicialmente, se colocaron las probetas en un horno terrígeno D8 del laboratorio de cerámicos, adscrito a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS, calentándose de forma gradual y uniforme durante 3 horas hasta llegar a 1000°C, manteniendo esta temperatura durante media hora.

Pasado dicho tiempo, se sacaron las probetas, con las pinzas previamente calentadas a 100°C, y se colocaron sobre refractarios fríos en una posición libre de corriente de aire durante 10min.

Después de esto se introdujeron nuevamente en el horno a la misma temperatura por 10 minutos más. Posteriormente se enfriaron como se mencionó en el párrafo anterior; completando así un ciclo.

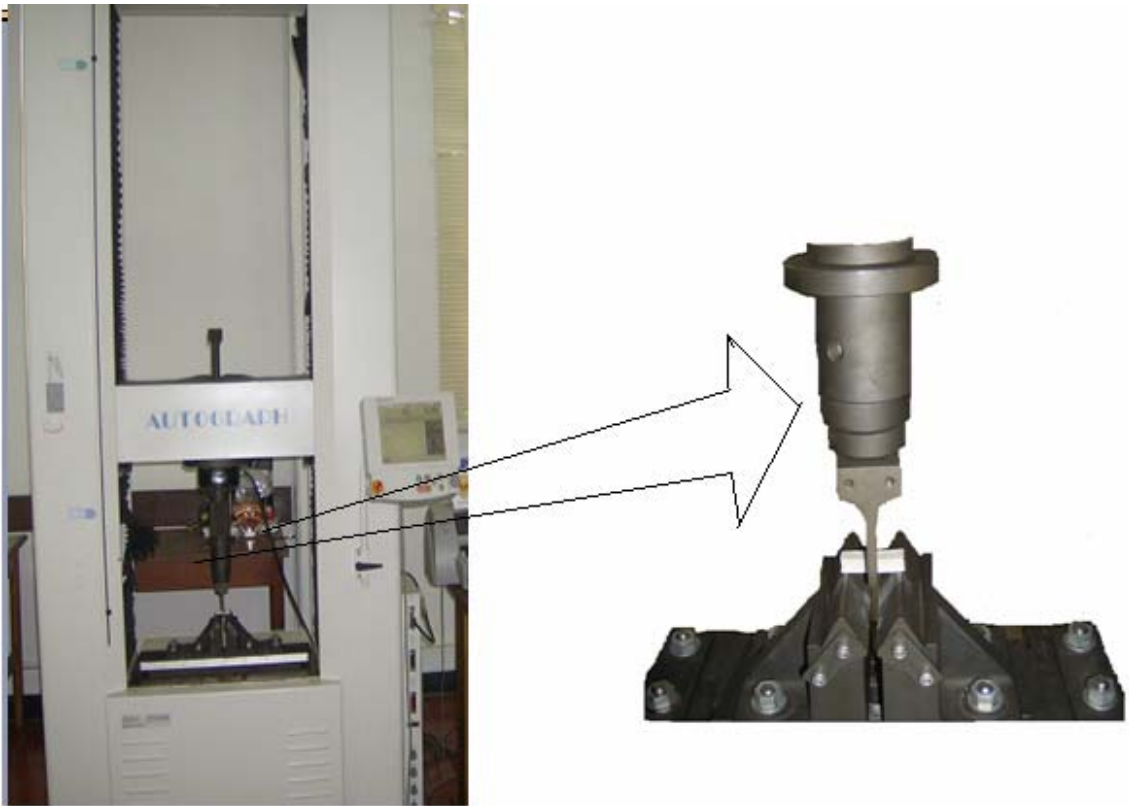
Se repitió el proceso anterior, observando la formación de grietas o fisuras en cada ciclo hasta que la probeta se fracturara.

### **3.7.5 Resistencia a la flexión en frío**

La determinación del módulo de ruptura de los cerámicos, se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM C674.

Para tal ensayo se utilizó una máquina Universal de Ensayos; perteneciente al Laboratorio de Pruebas Mecánicas de la Universidad Santo Tomás de Aquino de Bucaramanga (figura 10).

**Figura 10.** Maquina universal para ensayos de flexión.



## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS SELECCIONADAS (CASCAJO Y NEGRA)

#### 4.1.1 Análisis mineralógico por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis mineralógicos cuantitativos, obtenidos de los difractogramas de las arcillas cascajo y negra, se presentan en las tablas 2 y 3 respectivamente. Los difractogramas correspondientes se pueden observar en el anexo 2.

**Tabla 2.** Análisis cuantitativo del Cascajo.

NOMBRE	COMPOSICION QUIMICA	CANTIDAD %
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	15,8
Illita	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	29,4
Caolinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	49,4
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8
Anatasa	TiO <sub>2</sub>	2,6

**Tabla 3.** Análisis cuantitativo de la Arcilla Negra.

NOMBRE	COMPOSICION QUIMICA	CANTIDAD %
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	23.8
Illita	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	32.5
Caolinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	43.7

Como se puede observar en las tablas, la composición mineralógica del cascajo presenta minerales filosilicatos, elevada cantidad de Caolinita, e Illita en menor proporción, asociada a minerales no arcillosos como lo son cuarzo y menores cantidades de óxidos de hierro y titanio.

La arcilla Negra tiene también, como principales componentes, cuarzo, caolinita e illita; diferenciándose del cascajo, en menor contenido de óxidos metálicos que aquel, así como en mayor contenido de cuarzo.

El importante contenido de caolinita en las muestras, viabiliza el uso de estas arcillas como materias primas para refractarios, ya que este mineral arcilloso al ser sometido a temperaturas superiores a 1250°C forma mullita [7-25], siendo esta fase la que le confiere las buenas propiedades a los refractarios, tales como estabilidad química (ver figura 2), resistencia al choque térmico, resistencia mecánica y baja dilatación a altas temperaturas, entre otras.

Sin embargo, es importante destacar que el cuarzo y los óxidos de Fe y Ti, afectarían la calidad del refractario, ya que el primero cerca de los 570°C sufre una transformación alotrópica de cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$  (durante el calentamiento). Hecho que viene asociado con un aumento de volumen, que puede generar grietas.

Por su parte, los óxidos metálicos disminuyen el punto de fusión del material; por tanto, es indispensable reducir su contenido tanto como sea posible.

#### **4.1.2 Análisis Químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)**

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el análisis químico elemental se empleó como variable respuesta en cada uno de los procesos de beneficio de las arcillas; por tanto, fue indispensable caracterizar por esta técnica las muestras iniciales, con el fin de tener un marco de referencia, para evaluar la eficiencia de los procesos de beneficio. Tal parámetro de comparación es la relación Si/Al.

La tabla 4 relaciona los elementos encontrados por FRX para cada una de las arcillas, incluidos aquellos elementos que se encuentran en proporciones poco significativas, menores al 0.1%.

**Tabla 4.** Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X para las muestras de Cascajo y Arcilla Negra.

<b>ANALITO</b>	<b>CASCAJO (%)</b>	<b>ARCILLA NEGRA (%)</b>	<b>ANALITO</b>	<b>CASCAJO (%)</b>	<b>ARCILLA NEGRA (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,017	54,269	<b>SrO</b>	0,015	0,013
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29,576	29,69	<b>MnO</b>	0,01	0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,472	3,926	<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,008	0,006
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,027	1,448	<b>ZnO</b>	0,006	0,004
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,337	1,034	<b>CO<sub>2</sub></b>	9,4	6,11
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,158	1,236	<b>H<sub>2</sub>O</b>	2,5	2,03
<b>MgO</b>	0,0302	0,142	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,099	0
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,067	0	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0	0,037
<b>CaO</b>	0,053	0,022	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	0,003
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,019	0,031			

Se destaca en este análisis la presencia de los óxidos de Fe y Ti para la muestra de arcilla negra, que no fueron reportados por Difracción de Rayos X (DRX).

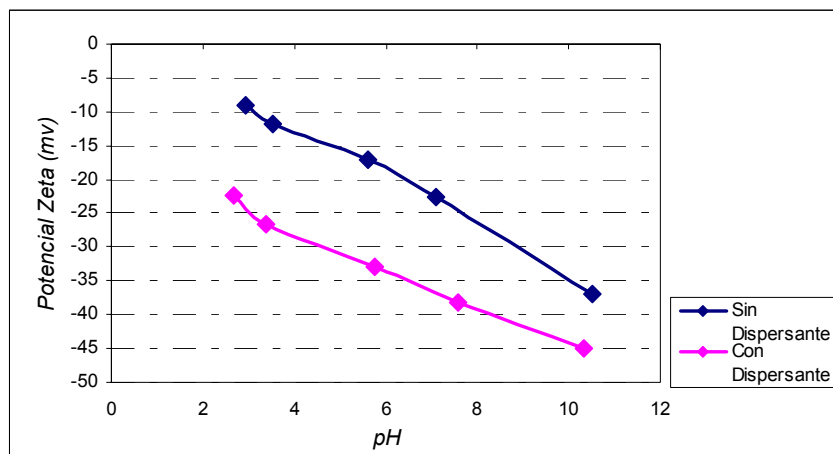
#### **4.1.3 Dispersión/disgregación**

Las tablas 5 y 6 muestran los valores registrados de potencial zeta, en el rango de pH estudiados, para las dos arcillas, con y sin adición de dispersante. Los resultados aparecen graficados en las figuras 11 y 12.

**Tabla 5.** Potencial Zeta para Cascajo con y sin dispersante.

Cascajo con Dispersante		Cascajo sin Dispersante	
pH	Potencial Zeta (mv)	pH	Potencial Zeta (mv)
2,69	-22,28	2,95	-9,1
3,39	-26,72	3,52	-11,76
5,77	-32,94	5,61	-17,04
7,59	-38,14	7,09	-22,62
10,34	-44,92	10,52	-36,96

**Figura 11.** Curva Potencial Zeta Vs pH para el cascajo



En las dos muestras, se observa un aumento significativo en el valor absoluto del potencial al adicionar, a la pulpa, 0.5% p/p de pirofosfato de sodio como dispersante.

El cascajo, alcanza un valor máximo de potencial de 44.92 mV a un pH superior a 10, mientras que el de la arcilla negra fue de 61.3 mV para un pH similar. Sin embargo, no es recomendable trabajar con pulpas demasiado básicas debido al gasto excesivo de NaOH para su ajuste.

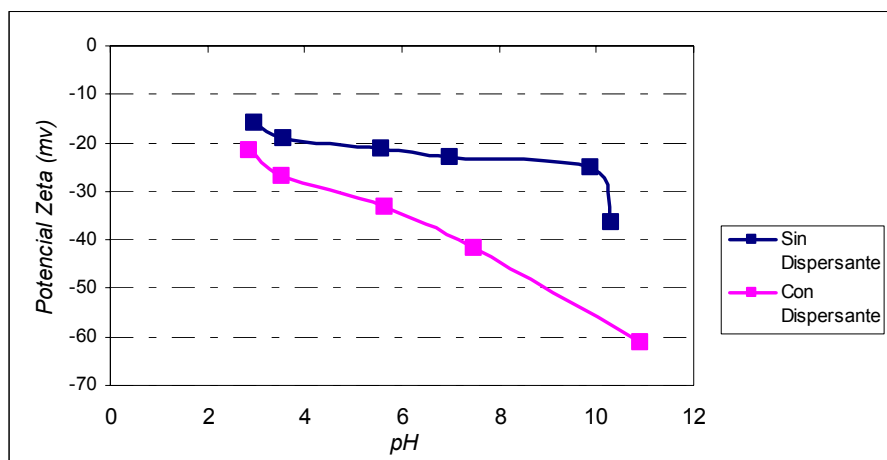
Por tanto, se seleccionó un valor de pH que fuese más cercano al pH natural de las pulpas (5.7 para el cascajo y 6.34 para la arcilla negra), pero que a la vez confiriera suficiente estabilidad a la misma (no aglomeración), lo cual ocurre en el rango de potencial zeta de 31 a 40 mV (tabla 7).

Teniendo en cuenta lo anterior, se escogió pH=7 como el valor más adecuado para acondicionar con pirofosfato de sodio las dos pulpas arcillosas.

**Tabla 6.** Potencial Zeta para la Arcilla Negra con y sin dispersante

Arcilla Negra con Dispersante		Arcilla Negra sin Dispersante	
pH	Potencial Zeta (mv)	pH	Potencial Zeta (mv)
2,87	-21,58	2,98	-15,74
3,53	-26,76	3,56	-19,04
5,64	-33,1	5,58	-21,34
7,48	-41,66	6,98	-22,86
10,89	-61,3	9,89	-24,98
		10,31	-36,24

**Figura 12.** Curva Potencial Zeta Vs pH para la Arcilla Negra



Teniendo en cuenta el aumento de la dispersión de los coloides al aumentar en valor absoluto el potencial zeta; se seleccionó pH 7 para obtener pulpas estables en los procesos de beneficio.

Cuando el ph de la arcilla negra es de 7.48, el valor absoluto del potencial zeta es de 41.66 siendo la estabilidad de los coloides buena de acuerdo a las características de estabilidad.

**Tabla 7.** Características de estabilidad de las arcillas en función del potencial zeta.

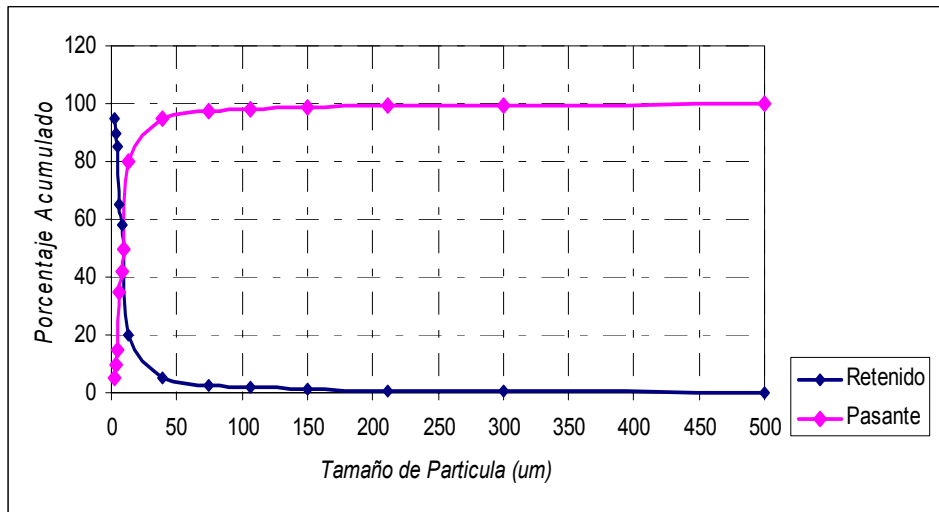
<b>CARACTERISTICAS DE ESTABILIDAD</b>	<b>POTENCIAL ZETA PROMEDIO (mV)</b>
Máxima aglomeración y precipitación	+3 a 0
Excelente aglomeración y precipitación	-1 a -4
Regular aglomeración y precipitación	-5 a -10
Umbral de aglomeración	-11 a -20
Meseta de leve estabilidad (baja aglomeración)	-21 a -30
Estabilidad moderada (no hay aglomeración)	-31 a -40
Buena estabilidad	-41 a -60
Muy buena estabilidad	-51 a -60
Excelente estabilidad	-61 a -80
Máxima estabilidad	-81 a -125

(Recurso disponible en [www.zeta-meter.com](http://www.zeta-meter.com))

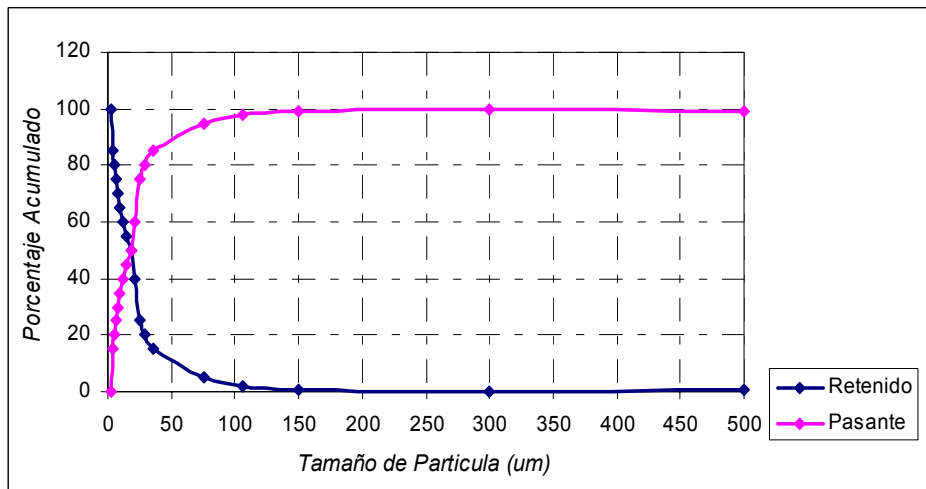
#### **4.1.4 Análisis granulométrico por tamizaje en húmedo**

Las figuras 13 y 14 presentan los análisis granulométricos del cascajo y arcilla negra respectivamente.

**Figura 13.** Distribución granulométrica para el Cascajo.



**Figura 14.** Distribución granulométrica para la Arcilla Negra



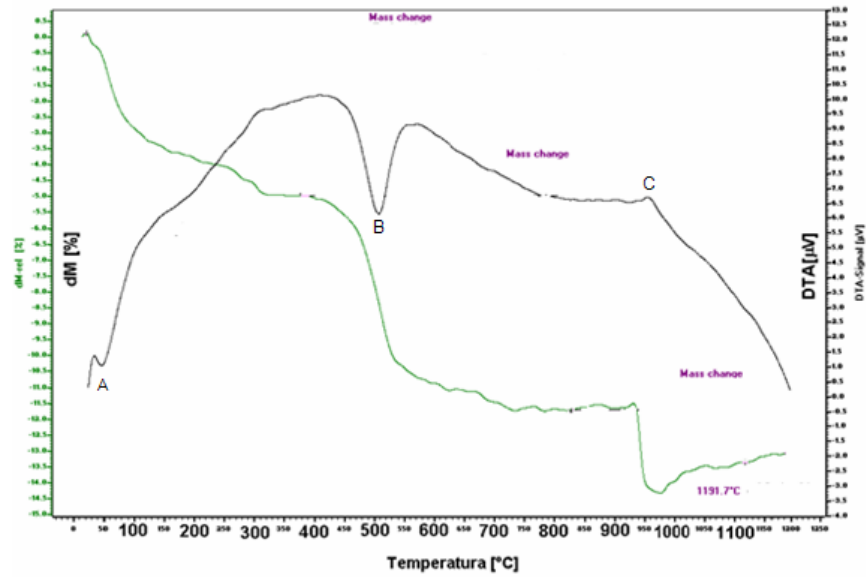
De acuerdo con estas figuras, los tamaños medios de partícula, en las arcillas son 9,81 µm y 14.85 µm para cascajo y arcilla negra respectivamente.

Además, para ambos casos, cerca del 95% del mineral tiene un tamaño menor a 75µm. Esto último hace prever que la separación del cuarzo no es fácil dada su finura.

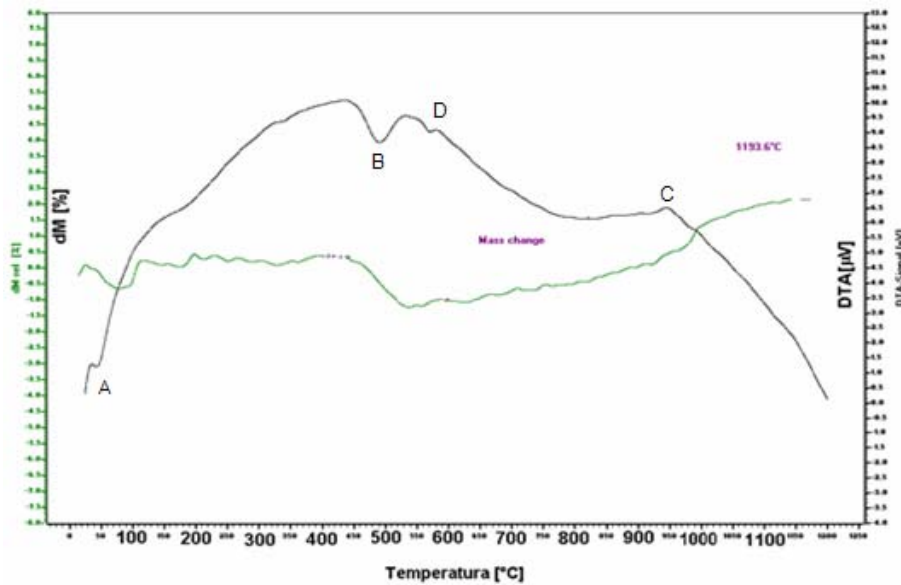
#### 4.1.5 Análisis térmicos por ATD-ATG

En las figuras 15 y 16 se presentan los termogramas para las dos arcillas. Estas curvas reflejan picos característicos, a las temperaturas en las cuales se presentan transformaciones químicas propias de los minerales arcillosos.

**Figura 15.** Resultado ATD-ATG para la muestra de cascajo.



**Figura 16.** Resultado ATD-ATG para la arcilla negra.

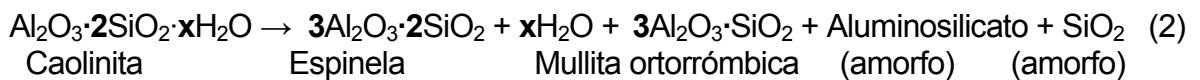


Las dos arcillas evaluadas presentan las mismas especies arcillosas; por tanto, es lógico, que las curvas reportadas, reflejan similitudes en su comportamiento, (figura 15 y 16).

Inicialmente, se observa en los termogramas un pico endotérmico (A) cercano a los 50°C, relacionado con la eliminación de agua libre (no de constitución), previamente absorbida en la superficie de las partículas finas.

Al llegar a temperaturas entre 450 y 550°C, se encuentra otro pico endotérmico (B) en las dos arcillas; allí, ocurre una pérdida significativa de peso debido al inicio de las transformaciones de fase de la caolinita; en dicho rango de temperatura, la caolinita se transforma en metacaolín  $((\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Al}_4 \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7) + 2\text{H}_2\text{O})$ , a la vez que elimina el agua de constitución en forma de vapor [14].

En esta zona, la pérdida de peso significativa en las arcillas, también es atribuida a la eliminación del agua de constitución de la Illita; sin embargo, ésta no presenta transformaciones de fase, ya que no pierde su cristalinidad como lo hace la caolinita. Se puede observar mayor pérdida de peso del cascajo que de la arcilla negra, debido a la mayor proporción de Illita presente en la primera. El porcentaje de pérdida de masa para el cascajo y la arcilla negra fueron 6.73% y 2.27% respectivamente. Otro pico característico de las dos arcillas, es el pico exotérmico representado por la letra C, que se encuentra entre 950 y 980°C debido a la rotación de los iones de aluminio y silicio que coincide con el inicio de la formación de la espinela [7], que posteriormente va a dar lugar a la formación de mullita, de acuerdo a la siguiente reacción:



En la figura 16 se destaca un pico endotérmico propio de la arcilla negra (D), encontrado a 570°C aproximadamente, debido a la transformación del cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$ . Dado que el cuarzo  $\beta$  tiene un menor peso específico que el cuarzo  $\alpha$ , durante el calentamiento se aumenta el volumen del cuarzo y luego, durante el enfriamiento el material se contrae, lo que puede ocasionar grietas en el mismo.

## 4.2. BENEFICIO DE LAS ARCILLAS

### 4.2.1 Desarenamiento por tamizaje en húmedo

En la tabla 8, se presenta la composición química (por FRX) de las diferentes fracciones granulométricas, para las dos arcillas.

Tal como se sospechaba (del análisis granulométrico), la separación de cuarzo por tamizaje no es eficiente, dado que presenta un tamaño de partícula muy fino (similar al de la arcilla).

**Tabla 8.** Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X para cada una de las mallas empleadas en el tamizaje en húmedo.

#### a. Cascajo

Malla	% Retenido	SiO <sub>2</sub>	Si	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
35	0,21	27,13	16,677	51,367	35,9201	17,921	9,482
50	0,51	33,621	15,711	41,389	28,943	21,129	11,179
70	0,11	28,355	13,250	50,795	35,52	17,39	9,201
100	0,35	40,694	19,016	27,237	19,047	27,682	14,647
140	0,57	35,895	16,773	34,835	24,36	24,771	13,106
200	0,55	42,308	19,77	34,561	24,168	19,61	10,376
-200	97,7	54,068	25,265	5,506	3,85	34,673	18,345
Total	100	53,663	25,076	6,238	4,362	34,387	18,194

#### b. Arcilla Negra

Malla	% Retenido	SiO <sub>2</sub>	Si	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al
35	0,04	60,409	28,228	13,648	9,544	20,558	10,877
50	0,06	58,776	27,465	14,634	10,234	21,668	11,464
100	0,48	60,698	28,364	12,628	8,831	22,396	11,85
140	1,39	74,03	34,593	5,947	4,159	16,71	8,841
200	3,05	74,365	34,75	5,585	3,906	15,524	8,214
-200	94,97	57,853	27,034	4,225	2,955	32,297	11,088
Total	100	58,59	27,378	4,889	3,419	31,505	16,669

En la tabla 9, se muestran los porcentajes de Si, Al y Fe reducidos con el tamizaje por malla 200. Se observa que aunque la eliminación de silicio es baja (1.6 y 6.2% para el cascajo y arcilla negra respectivamente), la eliminación de hierro no es despreciable (13.8 y 17.9). Por tanto se decidió continuar el proceso de beneficio con los pasantes de la malla 200, para los dos casos.

**Tabla 9.** Porcentajes de reducción de Si, Al y Fe con el tamizaje por malla 200

<b>MINERAL</b>	<b>%Si ELIMINADO</b>	<b>%Al ELIMINADO</b>	<b>%Fe ELIMINADO</b>
<b>CASCAJO</b>	1.6	1.47	13.8
<b>ARCILLA NEGRA</b>	6.2	2.6	17.9

#### **4.2.2 Desarenamiento por sedimentación**

Dado que el tamizaje no fue eficiente para la eliminación del cuarzo, se decidió evaluar la sedimentación para tal fin.

Los sedimentos para cada uno de los tiempos, fueron analizados químicamente por FRX (tabla 10). La selección del mejor tiempo de sedimentación se hizo teniendo en cuenta la relación másica Si/Al, tomando como base los valores de dicha relación para las dos arcillas en malla -200.

**Tablas 10.** Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X para los sedimentos del Cascajo y la Arcilla Negra.

**a. Cascajo**

Tiempo (min)	% Sedimentos	% SiO <sub>2</sub>	% Si	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al	Si/Al
20	29,56	51,52	24,07	5,72	4,00	35,20	18,63	1,29
40	34,64	52,48	24,52	6,21	4,34	34,61	18,31	1,34
60	50,18	52,24	24,41	6,59	4,61	34,07	18,03	1,35
80	53,12	53,22	24,87	7,43	5,20	33,36	17,65	1,41
100	29,88	53,77	25,12	7,49	5,24	32,98	17,45	1,44
<b>Total -200</b>		54,07	25,26	5,51	3,85	34,67	18,34	1,38

**b. Arcilla Negra**

Tiempo (min)	% Sedimentos	% SiO <sub>2</sub>	% Si	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al	Si/Al
20	40,62	63,31	29,58	3,57	2,49	28,32	14,98	1,97
40	47,22	70,01	32,71	1,65	1,16	25,60	13,55	2,41
60	39,44	65,25	30,49	3,54	2,47	25,40	13,44	2,27
80	34,40	66,80	31,22	1,69	1,18	28,66	15,16	2,06
100	33,64	62,93	29,41	2,58	1,80	19,92	10,54	2,78
<b>Total -200</b>		57,85	27,03	4,22	2,95	32,217	17,09	1,58

Como se puede apreciar en la tabla, los valores más altos de la relación Si/Al en los sedimentos, se obtienen después de 100 minutos, para el cual dichas relaciones son 1.44 y 2.78 para cascajo y a. negra respectivamente. Al comparar tales valores con los que poseían las arcillas antes de la sedimentación (1.38 y 1.58), se obtienen aumentos del 4.35% y 75.94% en tal relación para cascajo y a. negra respectivamente.

Por tanto, el proceso de separación de sílice por sedimentación fue especialmente efectivo para la arcilla negra, después de 100 minutos.

Los resultados, también señalan que en los sedimentos se elimina el 40.7 y 20.5% de hierro alimentado en esta etapa, para cascajo y arcilla negra respectivamente. Teniendo en cuenta lo anterior, para las siguientes etapas de beneficio, se emplearon las arcillas tamizadas por malla Tyler #200 (pasante), seguido de su sedimentación durante 100 minutos. En este caso, el suspendido es el material concentrado y el sedimento el rechazo (colas).

Los contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las arcillas beneficiadas por sedimentación, durante 100 minutos, son los siguientes:

**Tabla 11.** Contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las arcillas beneficiadas por sedimentación

ARCILLA	% $\text{SiO}_2$	%Si	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	%Al	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	%Fe
CASCAJO	54.16	25.31	35.38	18.72	4.65	3.25
NEGRA	55.27	25.82	38.45	20.41	5.05	3.53

#### 4.2.3 Separación magnética de alta intensidad

Los valores de Fe eliminado durante este proceso, son menores a 0.1%, lo que concluye que el hierro contenido en la arcilla es no magnético, por tanto no es posible su remoción por este método.

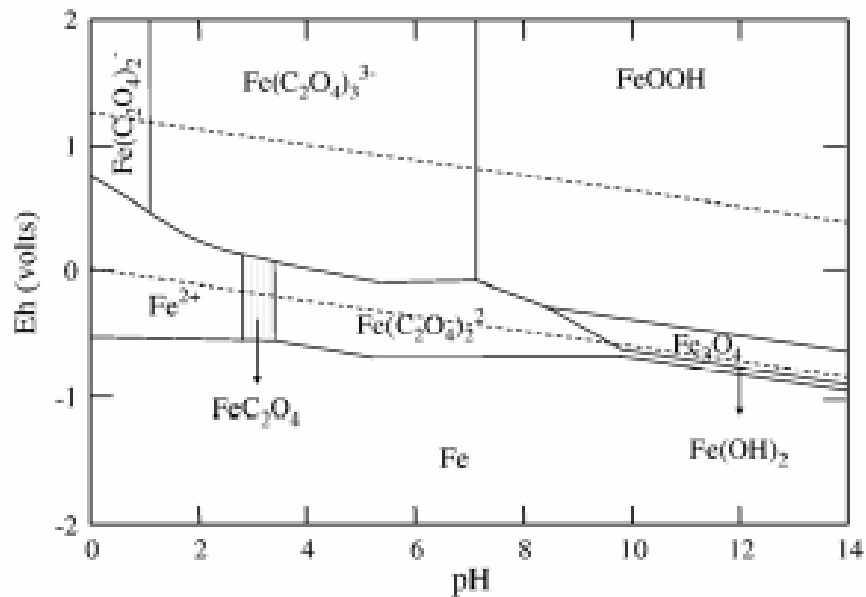
#### 4.2.4 Lixiviación ácida inversa

Teniendo en cuenta que el contenido de hierro en las arcillas beneficiadas sigue siendo alto, para la aplicación que se les quiera dar, se hizo necesaria la etapa de lixiviación para tratar de eliminar la mayor cantidad de hierro posible.

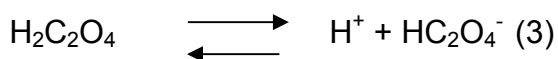
Se seleccionó el ácido oxálico como agente lixivante, dado que diversos autores ([13] y [26], etc.) han demostrado que este ácido es el mas eficiente para la disolución de hierro desde arcillas.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-oxalato (figura 17), el hierro es soluble en ácido oxálico con el rango de pH de 1 a 8, aproximadamente, formando dos complejos: oxalato ferroso,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ , y oxalato férrico,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ .

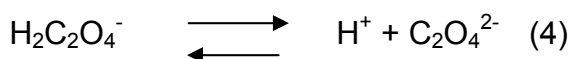
**Figura 17.** Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-oxalato



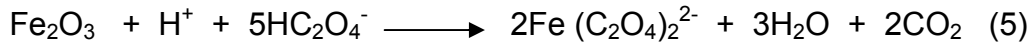
En solución el ácido oxálico se disocia liberando el ion bioxalato:



Por su parte, el bioxalato formado se disocia liberando el ion oxalato:



De estas especies, se considera que el bioxalato es el responsable de la disolución del hierro:



Por tanto, las condiciones en el medio lixiviante deben ser tales que favorezcan la prevalencia del ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ .

Como se mencionó en la metodología, el estudio de lixiviación se realizó en tres etapas: en primer lugar se evaluó el efecto de la temperatura, luego el del pH y finalmente el del tiempo.

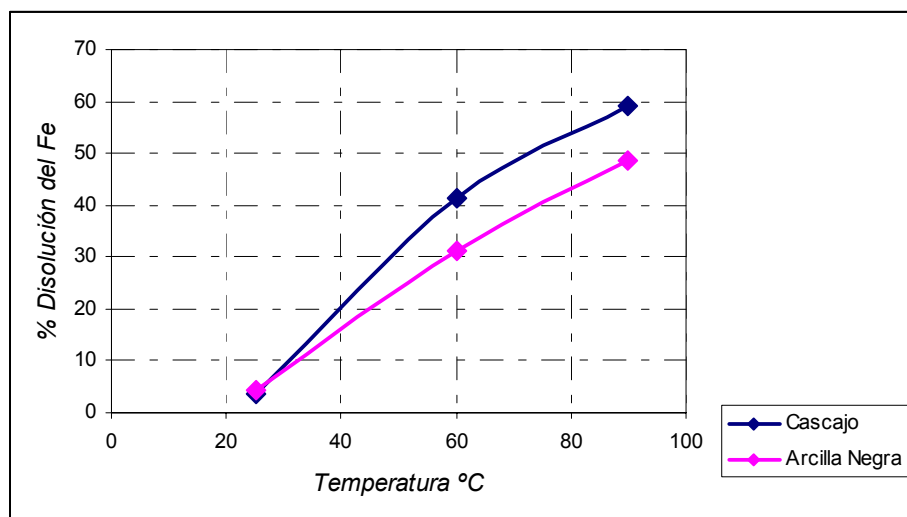
A continuación se presentan los resultados de las tres etapas.

### Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro

Todos los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones: 10% p/v de sólidos, solución de ácido oxálico 0.4M, pH=1(natural), 2 horas de lixiviación.

Los resultados son mostrados en la figura 18

**Figura 18.** Efecto de la temperatura sobre la disolución de hierro



Para las dos arcillas, se observa un efecto favorable en el aumento de la temperatura, pasándose de valores de disolución de Fe despreciables (3.5 y 4.4% para cascajo y arcilla negra respectivamente) a temperatura ambiente, a un 59% en cascajo y 49% en a. negra de remoción de Fe a 90°C.

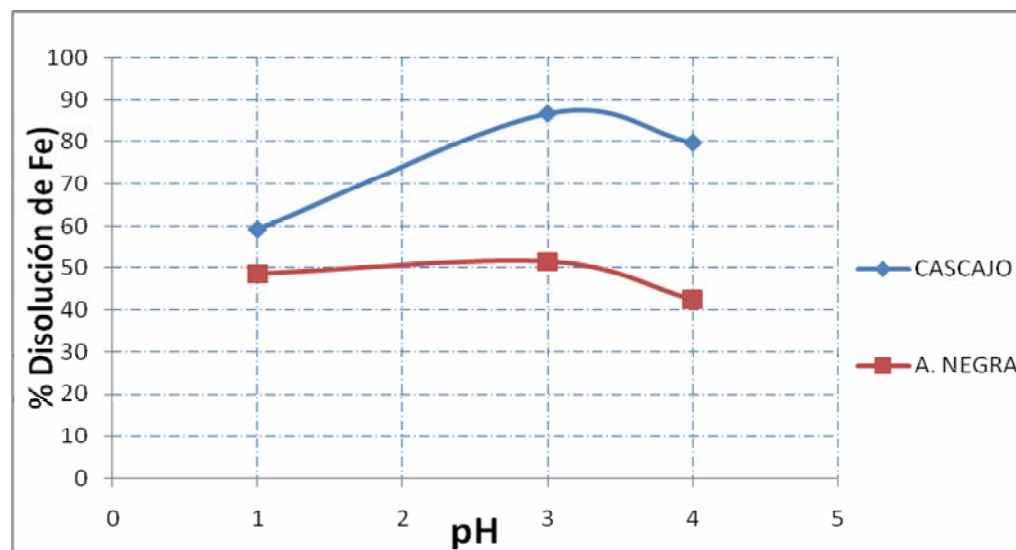
Es decir, el proceso de disolución de hierro con ácido oxálico tiene que ser activado térmicamente para que sea eficiente. Lo cual, por otro lado, puede ser un indicador de que el sistema presenta un control químico.

Teniendo en cuenta estos resultados, la evaluación de las otras dos variables, se llevo a cabo a 90°C.

### Efecto del pH sobre la disolución de hierro.

Esta serie de ensayos se realizó a las siguientes condiciones: 10% p/v de sólidos, solución de ácido oxálico 0.4M, 2 horas de lixiviación a 90°C.

**Figura 19.** Efecto del pH sobre la disolución de hierro



Los resultados, presentados en la figura 19, demuestran la importancia del pH en la relación de disolución de hierro con ácido oxálico.

Para las dos arcillas la disolución de hierro aumenta al aumentar el pH de 1 a 3, y disminuye al seguir aumentando el pH hasta 4. Es decir, se tiene una disolución máxima a pH=3.

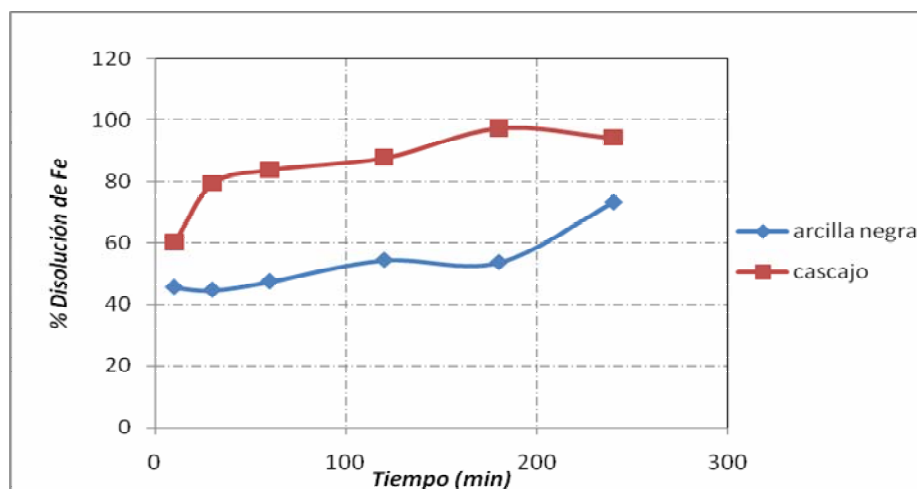
La explicación a estos resultados, puede estar en el efecto que tiene el pH sobre la especiación de los iones en la solución de ácido oxálico.

De acuerdo con Lee y Col. ([13] y [24]), a un pH entre 1.0 y 2.0 la disociación del  $H_2C_2O_4$  es baja, siendo este compuesto el predominante. Mientras que a pH entre 2.5 y 3.0 el ion predominante es el bioxalato ( $HC_2O_4^-$ ). A un pH superior a 3.5 predomina el ion oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ). Lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la presente investigación.

### Efecto del tiempo sobre la disolución de hierro

Las condiciones de realización de estos ensayos fueron: 10% p/v de sólidos, solución de ácido oxálico 0.4M, 90°C de temperatura y pH=3

**Figura 20.** Cinética de la lixiviación de hierro en las arcillas

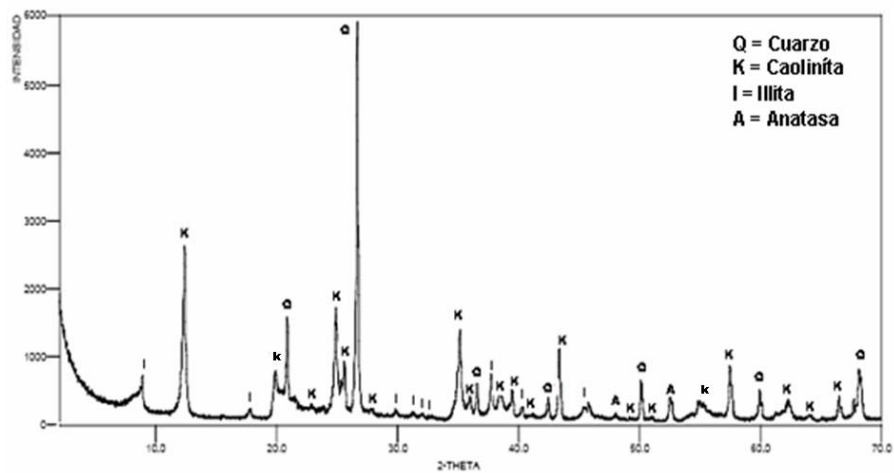


Las curvas cinéticas, presentadas en la figura 20, indican la presencia de dos zonas con cinética diferente. Una rápida en los primeros minutos de lixiviación (15 minutos para la arcilla negra, y 30 minutos para el cascajo).

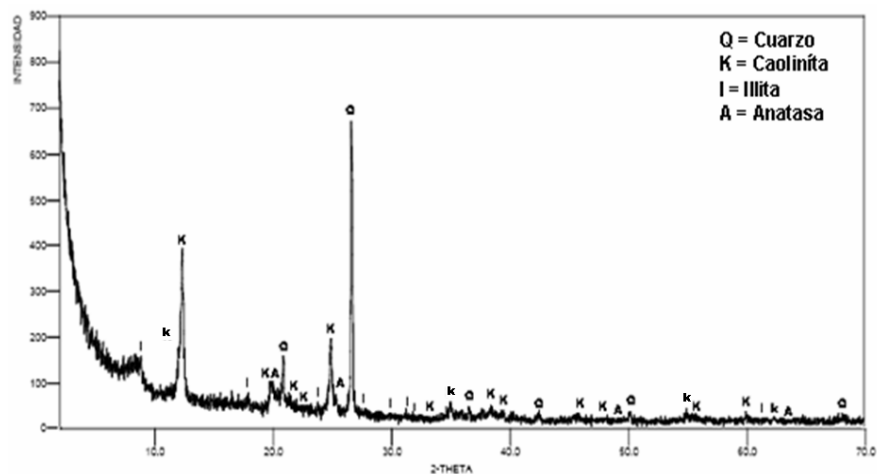
Posteriormente, la reacción se ralentiza notablemente, lo cual sugiere la pasivación de la superficie de las partículas. El producto pasivante puede ser  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , que es la especie sólida que se podría formar a los valores de pH estudiados, tal como lo indica el diagrama de Pourbaix (figura 17)

Los difractogramas de los residuos sólidos de lixiviación a 3 y 4 horas (figuras 21 a 24), no revelan la presencia de una fase cristalina diferente a las presentes inicialmente en la arcilla.

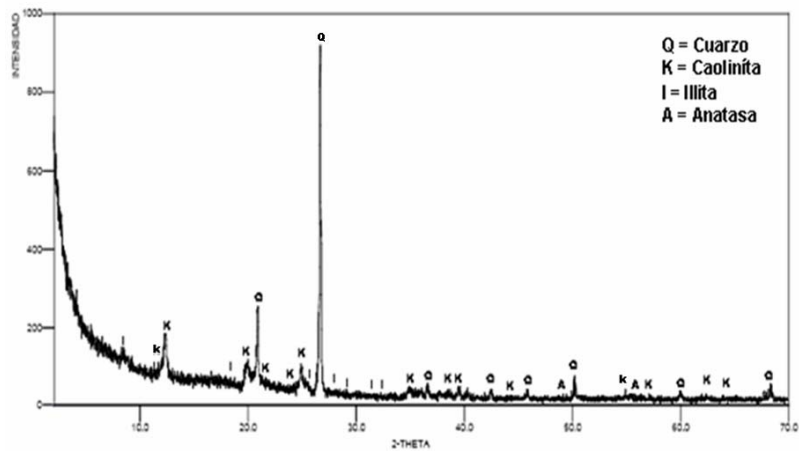
**Figura 21.** Difractograma realizado a muestra beneficiada de Cascajo a 3h



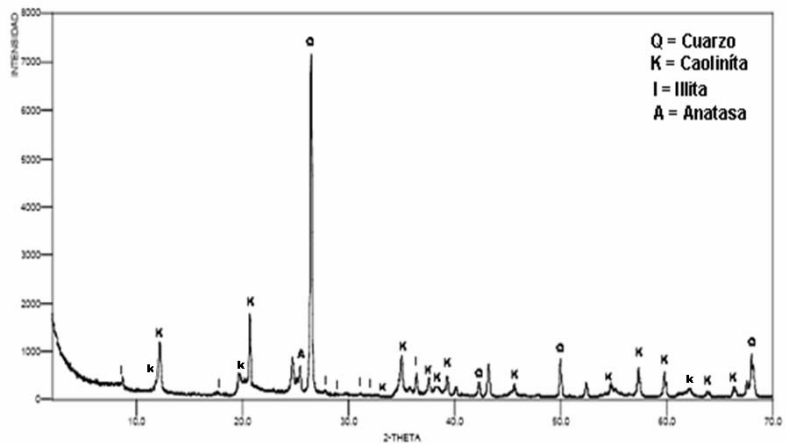
**Figura 22.** Difractograma realizado a muestra beneficiada de Cascajo a 4h



**Figura 23.** Difractograma realizado a muestra beneficiada de A. Negra a 3h



**Figura 24.** Difractograma realizado a muestra beneficiada de A. Negra a 4h



Hay que resaltar que en estos difractogramas no aparece la hematita. Lo que corrobora el éxito de la etapa de lixiviación.

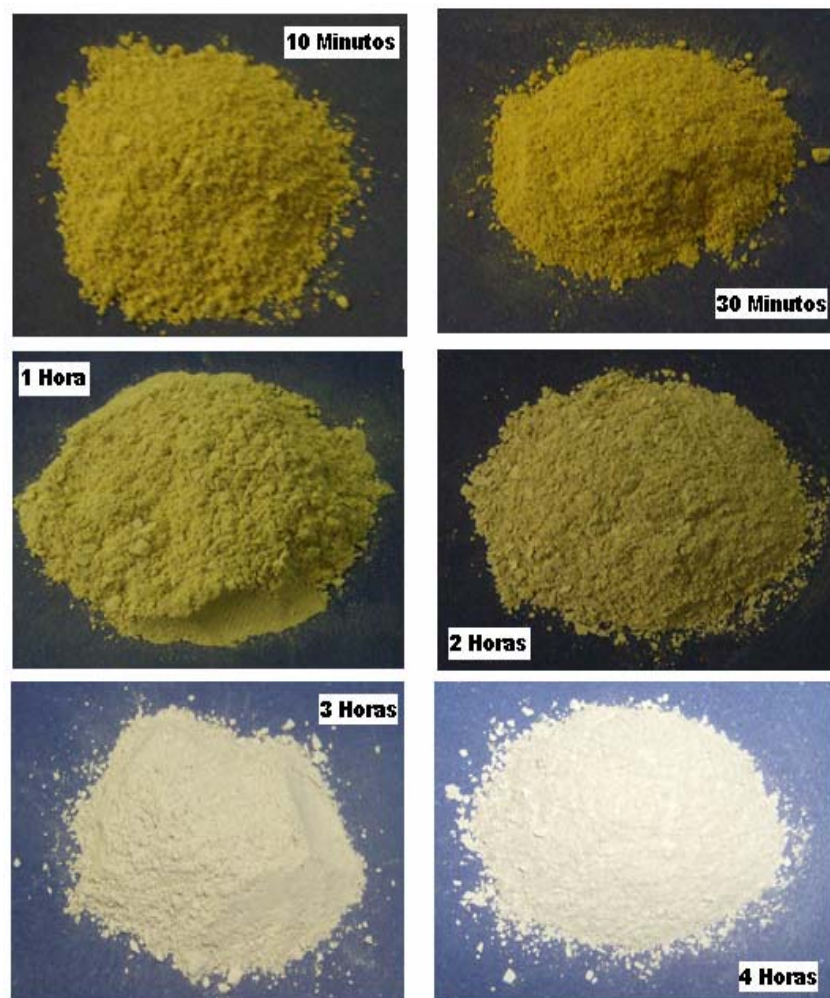
La no presencia del  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  en los difractogramas, no implica que no se formara. Seguramente esto se debe a que su contenido en el residuo es demasiado bajo (del orden de trazas), por tanto es lógico que no fuese detectado en los difractogramas.

De acuerdo con la figura 21, la mayor disolución de hierro en el cascajo fue de 97.52% a un tiempo de 3 horas, mientras que para la arcilla negra, este valor fue de apenas el 73.39% del hierro, después de 4 horas de lixiviación.

En las figuras 25 y 26 se presentan algunas fotografías de las arcillas, luego de su lixiviación a diferentes tiempos.

Se observa que el cambio de color más brusco ocurrió en la arcilla cascajo, para la cual puede decirse que se logró su “blanqueo”.

**Figura 25.** Fotografías de arcilla cascajo lixiviada a diferentes tiempos



**Figura 26.** Fotografías de la arcilla negra lixiviada a diferentes tiempos



Las composiciones químicas elementales, por FRX, para las arcillas beneficiadas son presentadas en la tabla 15. Al comparar dichos resultados, se observa que la arcilla cascajo tiene menor contenido de  $\text{SiO}_2$  y óxidos metálicos, así como mas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la arcilla negra.

**Tabla 12.** Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X del cascajo beneficiado

<b>ANALITO</b>	<b>CASCAJO</b>	<b>ARCILLA NEGRA</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,953	70,374
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	33,949	24,485
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,382	1,269
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,249	1,494
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,182	0,113
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,385	1,530
<b>MgO</b>	0,789	0,648
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,022	0,058
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,048	0
<b>SrO</b>	0,026	0
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,011	0
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,004	0,005

Teniendo en cuenta que el factor más crítico en la materia prima (arcillas), para la fabricación de refractarios sílicoaluminosos, es la presencia de óxidos metálicos, en especial el hierro, el cual baja notablemente el punto de fusión de los mismos; se decidió seleccionar a la arcilla cascajo para el estudio de fabricación de refractarios. Además, esta arcilla tiene un contenido de caolinita (la arcilla refractaria) mayor que la arcilla negra (figuras 21 a 24).

De acuerdo con el análisis DRX de la arcilla cascajo beneficiada (figura 21), las especies cristalinas presentes son Caolinita, Illita, Cuarzo y Anatasa.

El análisis DRX cuantitativo (tabla 13), reveló que el proceso de beneficio fue efectivo para eliminar hierro, y que se mantuvo un alto contenido de caolinita (51,5%) luego del beneficio.

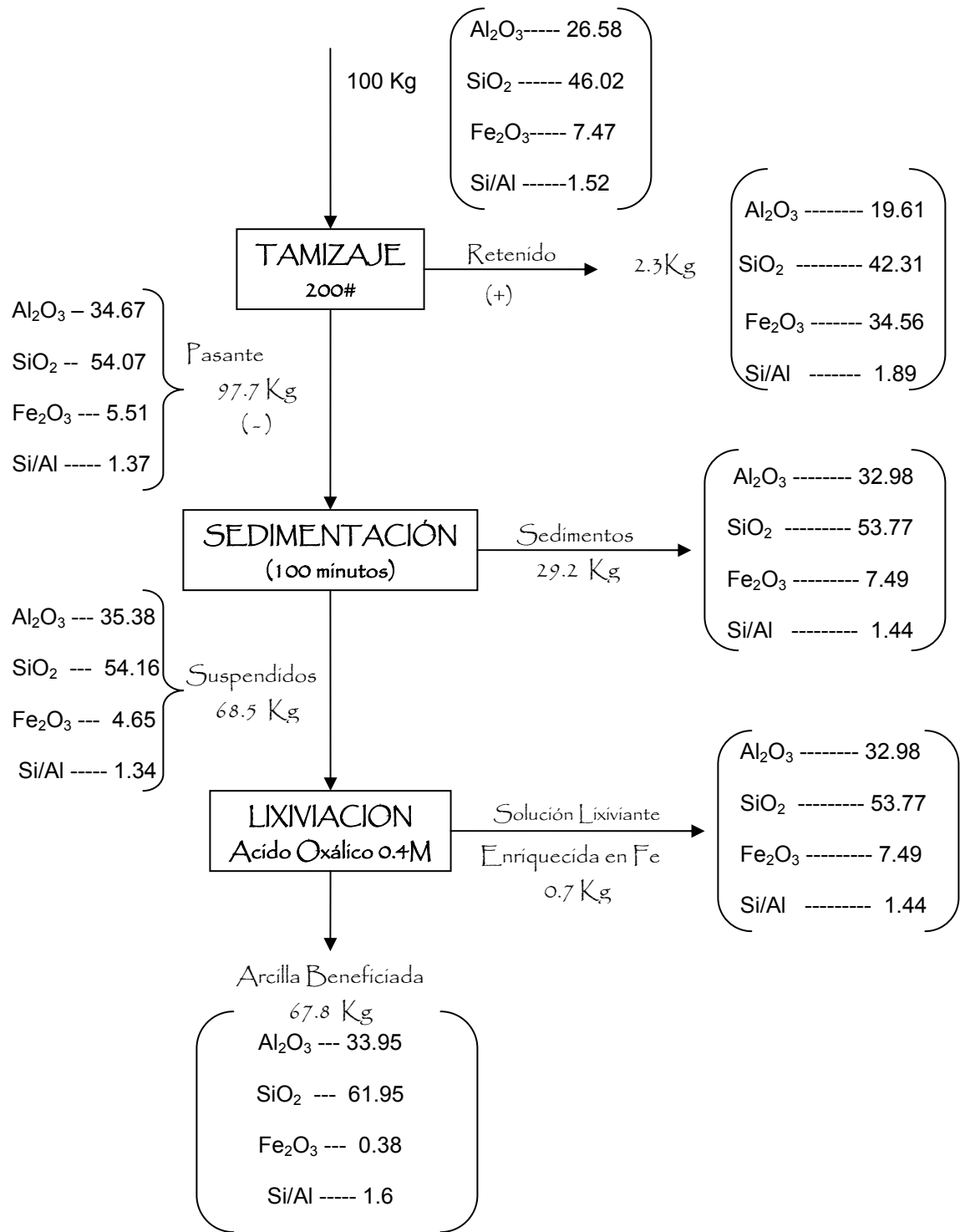
**Tabla 13.** Cuantificación de las especies cristalinas de la arcilla cascajo beneficiada.

<b>NOMBRE</b>	<b>COMPOSICION QUIMICA</b>	<b>CANTIDAD %</b>
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	22.5
Illita	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	24.3
Caolinita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	51.5
Anatasa	TiO <sub>2</sub>	1.7

A continuación, se muestra el diagrama de flujo del proceso de beneficio aplicado a la arcilla cascajo (figura 27). En el diagrama de flujo, la composición de la solución lixivante enriquecida en Fe, se obtuvo por balance de materia en la etapa de lixiviación. Aquí el valor de 0,7 Kg corresponde a la cantidad de arcilla perdida en la corriente de solución lixivante.

Dado que por el beneficio de la arcilla se pierde un poco más del 30% de la misma, este material que es significativo podría seguir usándose para la fabricación de cerámicos de construcción (teja y ladrillos).

Figura 27. Diagrama de flujo del proceso de beneficio aplicado



### 4.3 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS CHAMOTA-ARCILLA Y OBTENCIÓN DE CERÁMICOS

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la chamota fue preparada teniendo en cuenta las siguientes condiciones: adición de agua al 20%, seguida de una calcinación a 1300°C por 2 horas. Después de esto; se trituró con el fin de obtener dos fracciones granulométricas (fino: entre 100 y 500µm; y grueso: entre 500µm y 2mm) con las cuales, se elaboraron las pastas cerámicas.

#### 4.3.1 Determinación de la plasticidad de la arcilla

Se preparó la pasta, teniendo en cuenta el índice de plasticidad del material, siendo este calculado en función del límite plástico y el límite líquido de la arcilla, reportados a continuación.

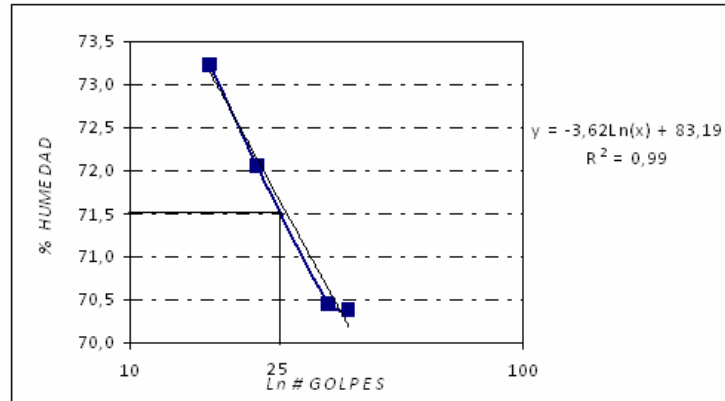
#### Límite líquido

La tabla 14 muestra el porcentaje de humedad, obtenido en un rango de 16 a 36 golpes consecutivos en la cazuela de Casagrande; siendo éste el rango necesario para obtener la curva (figura 27) que permite identificar la humedad de la arcilla a 25 golpes (golpes estándar para dicho cálculo).

**Tabla 14.** Valores de humedad para calculo del limite Liquido

#GOLPES	%HUMEDAD
16	73,22
21	72,06
32	70,45
36	70,37

**Figura 28.** Determinación del Límite Líquido.



Como se puede observar en la figura, el límite líquido de la arcilla es **71.53** siendo este valor, el máximo porcentaje de agua que puede contener la arcilla para ser moldeada.

### Límite plástico

Los valores reportados en la tabla 15 muestran el cálculo del límite plástico en tres pruebas consecutivas, y el valor medio obtenido. El valor del límite plástico identificado en la arcilla corresponde a **41.34%**, correspondiendo a la mínima cantidad de agua que puede contener la arcilla para que sea plástica.

**Tabla 15.** Valores de humedad para calculo del limite Plástico

Número Prueba	Muestra Húmeda	Muestra Seca	% Humedad
1	0,70	0,49	41,59
2	0,50	0,35	40,96
3	0,48	0,34	41,46
<b>Limite Plástico</b>			<b>41,34</b>

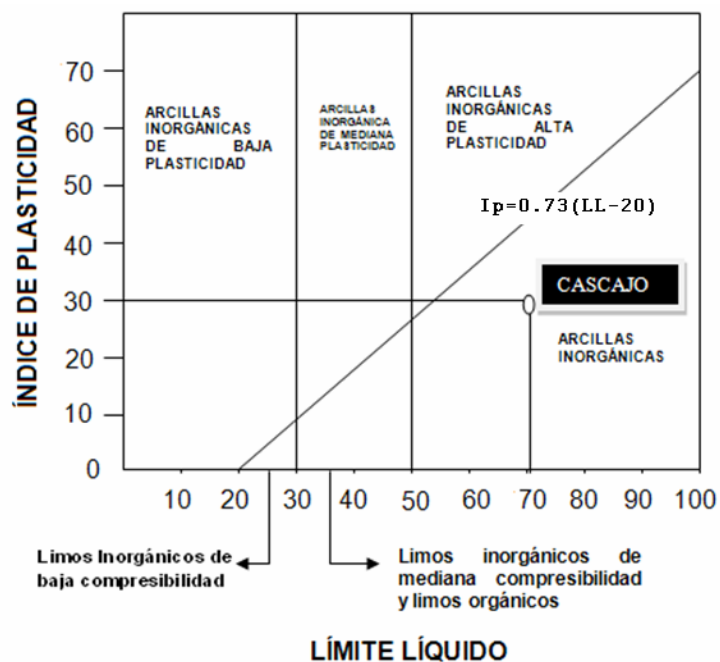
Una vez determinados los límites plástico y líquido, se calculó el índice de plasticidad (tabla 16), como la diferencia de los límites anteriores.

**Tabla 16.** Valores Límites de Plasticidad de la Arcilla

<b>Límite Líquido (25)</b>	71,53
<b>Límite Plástico</b>	41,34
<b>Índice de Plasticidad</b>	30,19

Con el índice de plasticidad y el límite líquido, se clasificó la arcilla, de acuerdo con su plasticidad, sobre la carta de Casagrande (Figura 29). Se concluye que la arcilla cascajo beneficiada es un material inorgánico de alta plasticidad.

**Figura 29.** Clasificación del cascajo en diagrama Casagrande.



El índice de plasticidad de la arcilla cascajo antes de su beneficio era de 16.3 (mediana plasticidad) del proyecto: “Propuesta del mejoramiento de la fabricación de tejas y ladrillos de la vereda Guayabal del municipio de Barichara”. Es evidente que con el beneficio de la arcilla se aumenta notablemente su plasticidad. Debido, a la eliminación de cuarzo e impurezas (óxidos metálicos).

### **4.3.2 Obtención de los cerámicos**

El estudio de obtención de los cerámicos, se realizó, teniendo en cuenta tres variables: composición granulométrica de la chamota, relación másica chamota-arcilla y temperatura de sinterización.

A continuación, se reportan los resultados para los parámetros anteriormente mencionados.

#### **4.3.2.1 Composición granulométrica de la chamota**

Uno de los factores importantes en la fabricación de refractarios de chamota es la granulometría de ésta, la cual debe ser óptima para la elaboración de la pasta empleada en la conformación de los cerámicos.

Como se mencionó anteriormente, la chamota se trituró en dos porciones: grano fino (100 a 500 $\mu$ m) y grano grueso (500 $\mu$ m a 2 mm). Con ellas se fabricaron probetas cerámicas, que se caracterizaron fisicomecánicamente; para evaluar el efecto de la granulometría de la chamota sobre tales propiedades del cerámico.

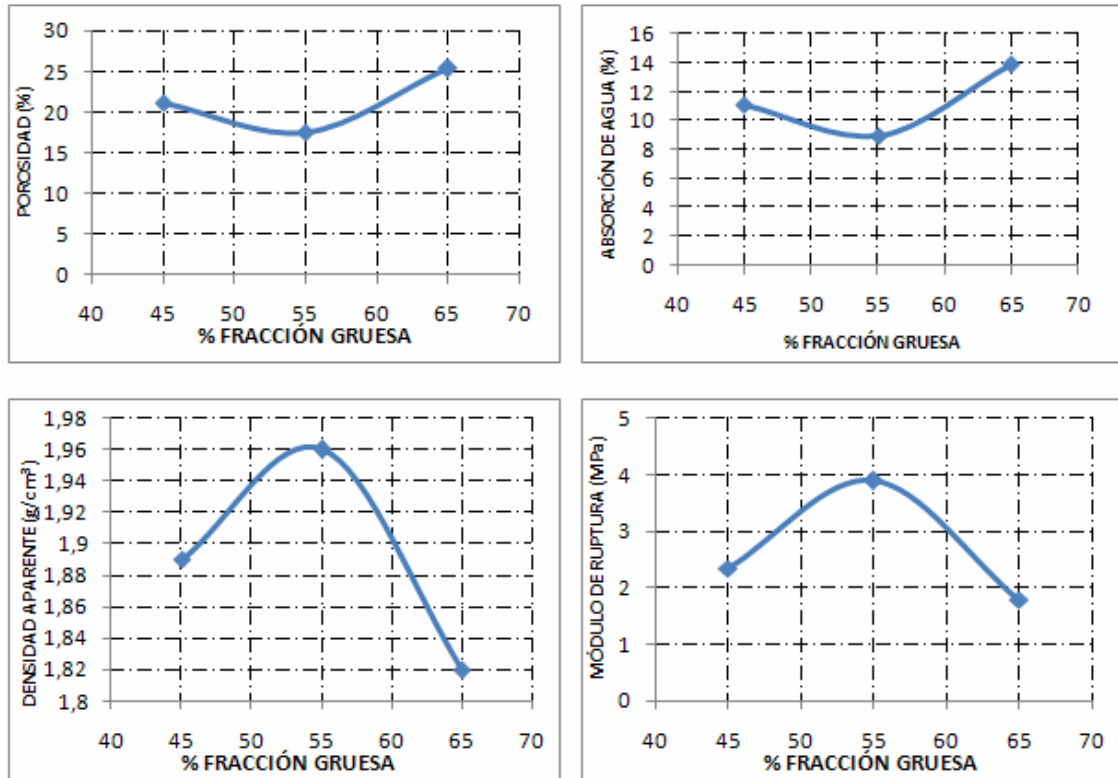
Las condiciones empleadas para el conformado del refractario fueron: pasta cerámica compuesta en un 60% de chamota y 40% de arcilla. El agua adicionada fue de 5 puntos por encima del límite líquido de la arcilla (calculado con respecto a la masa de arcilla). Las probetas se moldearon a temperatura ambiente y 50psi; finalmente se calcinaron a 1300°C durante 2 horas.

El 60% correspondiente a la chamota en la pasta, se varió en las siguientes proporciones:

1. 45% grueso - 55% fino
2. 55% grueso - 45% fino
3. 65% grueso - 35% fino

La figura 30 muestra el efecto del porcentaje de grano grueso en las propiedades físico-mecánicas del refractario.

**Figura 30.** Propiedades físico-mecánicas del refractario en función del porcentaje de chamota



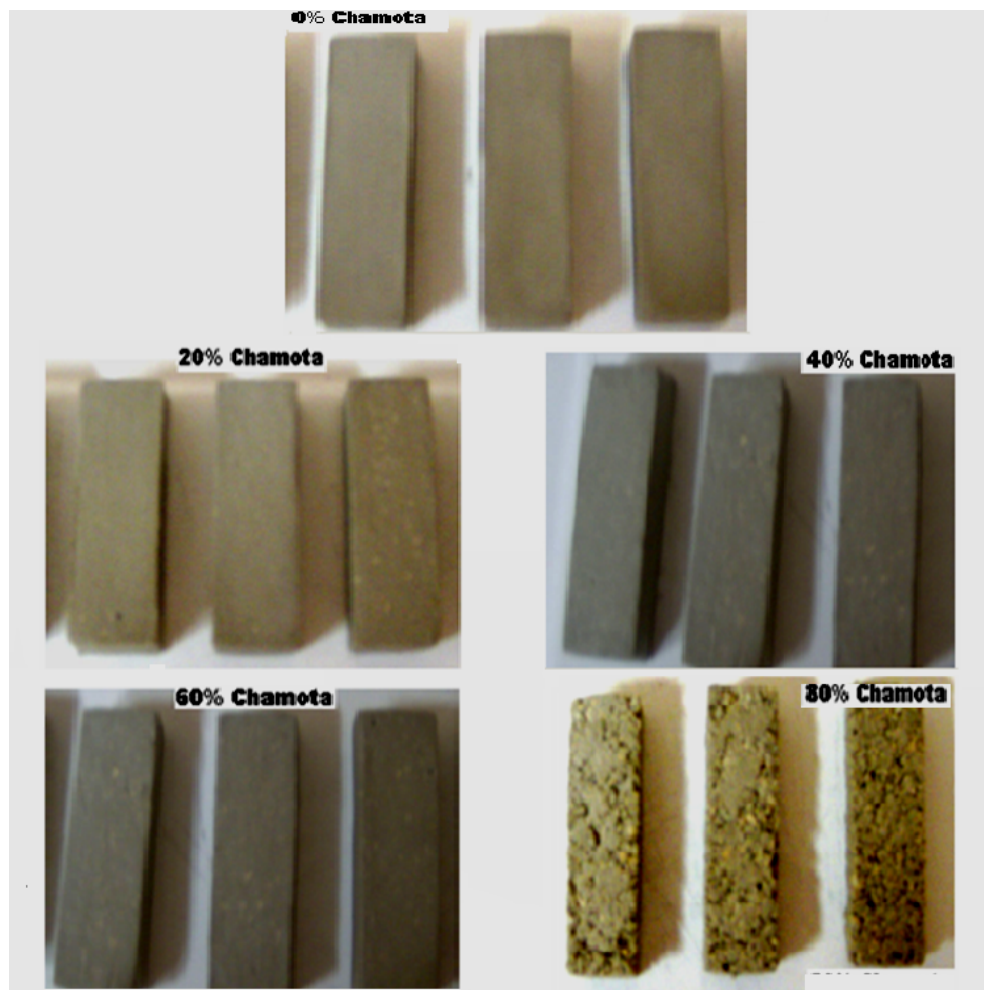
Como se puede observar; hay un claro efecto de la granulometría de la chamota sobre la calidad física y mecánica del cerámico, en el rango estudiado (45 a 65% grueso). Este comportamiento es debido a que a dichas porciones granulométricas de grueso y fino en la chamota, las partículas dentro del refractario presentan, un mejor empaquetamiento. Obteniéndose valores máximos de densidad y resistencia a la flexión (1.96 g/cm<sup>3</sup> y 3.89 MPa, respectivamente), así como valores mínimos de porosidad y absorción de agua (17.53% y 8.96%, respectivamente), cuando la granulometría de la chamota era de 55% de grueso y 45% de fino.

Teniendo en cuenta, los anteriores resultados, el estudio de las otras dos variables se desarrolló utilizando como granulometría de la chamota 55% grueso y 45% fino.

#### 4.3.2.2 Relación másica chamota/arcilla

Inicialmente se elaboraron probetas sin chamota (100% arcilla), con el fin de ser comparadas con aquellas cuyo porcentaje de chamota variaba entre 20 y 80%. La figura 31 muestra el aspecto físico de los refractarios obtenidos con diferentes proporciones de chamota/arcilla.

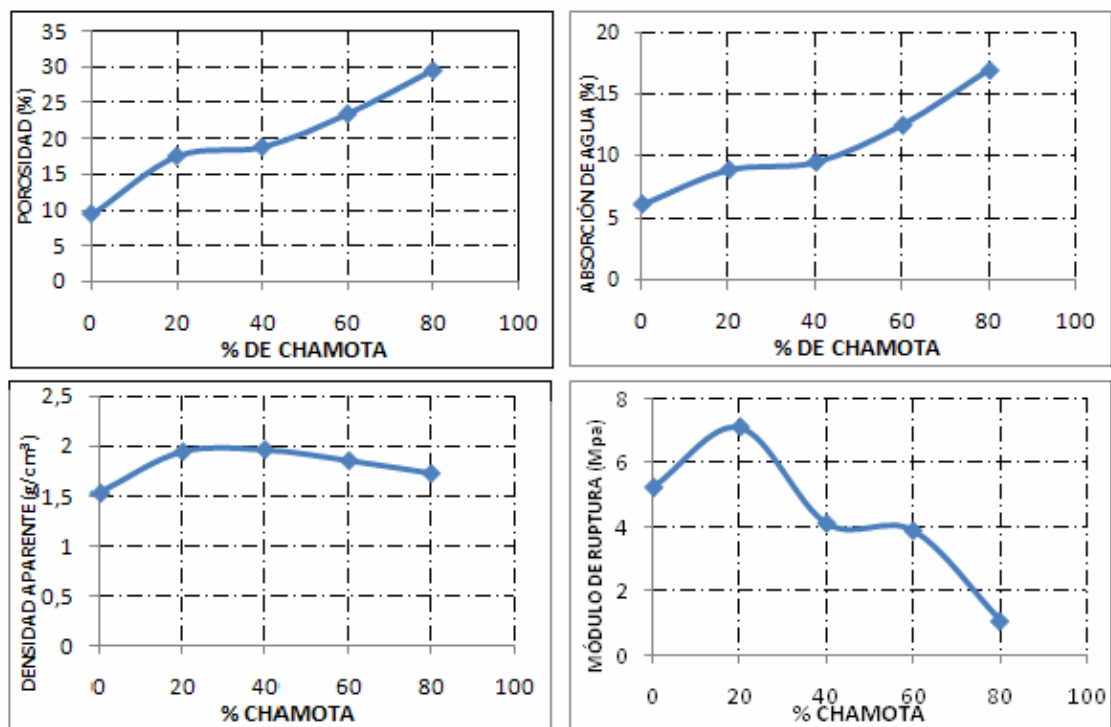
**Figura 31.** Fotografías de refractarios fabricados con diferentes %chamota



Se observa un aumento en la rugosidad superficial de los cerámicos en función del aumento de la porción inerte (chamota). Se evidencia un aumento de macroporosidades, con el aumento de la chamota, lo cual está relacionado con un déficit de material aglomerante (arcilla). Esto último, en particular, fue notorio durante la etapa de moldeo, las pastas con mayor porcentaje de chamota fueron más difíciles de moldear dado su menor plasticidad.

El efecto del contenido de chamota sobre las propiedades físico-mecánicas, se puede apreciar en la figura 32. En general, se presenta un aumento progresivo de la porosidad y absorción de agua con el aumento del porcentaje de chamota. Mientras que la densificación y la resistencia mecánica del refractario, aumentan con el porcentaje de chamota hasta el 20%; por encima de dicho valor estas dos propiedades decaen.

**Figura 32.** Propiedades físico-mecánicas del refractario en función del porcentaje de chamota



El hecho de que las propiedades físico-mecánicas del cerámico obtenido sólo con arcilla, sean peores que las del cerámico con 20% chamota, indica que la distribución granulométrica de la arcilla no promueve una gran compactación de las partículas, existiendo déficit de partículas gruesas. Djangang (2007), encontró en una arcilla de Camerún este comportamiento, observando así, similitudes en esta investigación.

Las probetas elaboradas con 100% arcilla son las que presentan un mejor acabado, sin embargo, éstas sufren la mayor disminución de sus dimensiones (tabla 17), debido a la plasticidad de la arcilla. Ya que el carácter plástico de la misma hace que adsorba gran cantidad de agua, que posteriormente es eliminada durante el secado y la cocción.

Por el contrario, los cerámicos con el 80% de chamota, presentan una baja contracción, como era lógico esperar, pero esta característica de nada sirve si el resto de sus propiedades no son buenas.

**Tabla 17.** Contracción de los refractarios antes y después de la sinterización.

<b>REFRACTARIO</b>	<b>Contracción antes de sinterización (%)</b>	<b>Contracción después de sinterización (%)</b>
<b>0% CHAMOTA</b>	27.4	5.2
<b>20% CHAMOTA</b>	21.6	3.7
<b>40% CHAMOTA</b>	13.95	3.32
<b>60% CHAMOTA</b>	9.97	2.63
<b>80% CHAMOTA</b>	6.11	0.7

Entonces, se concluye de este segundo estudio que la mejor relación chamota: arcilla es 20:80.

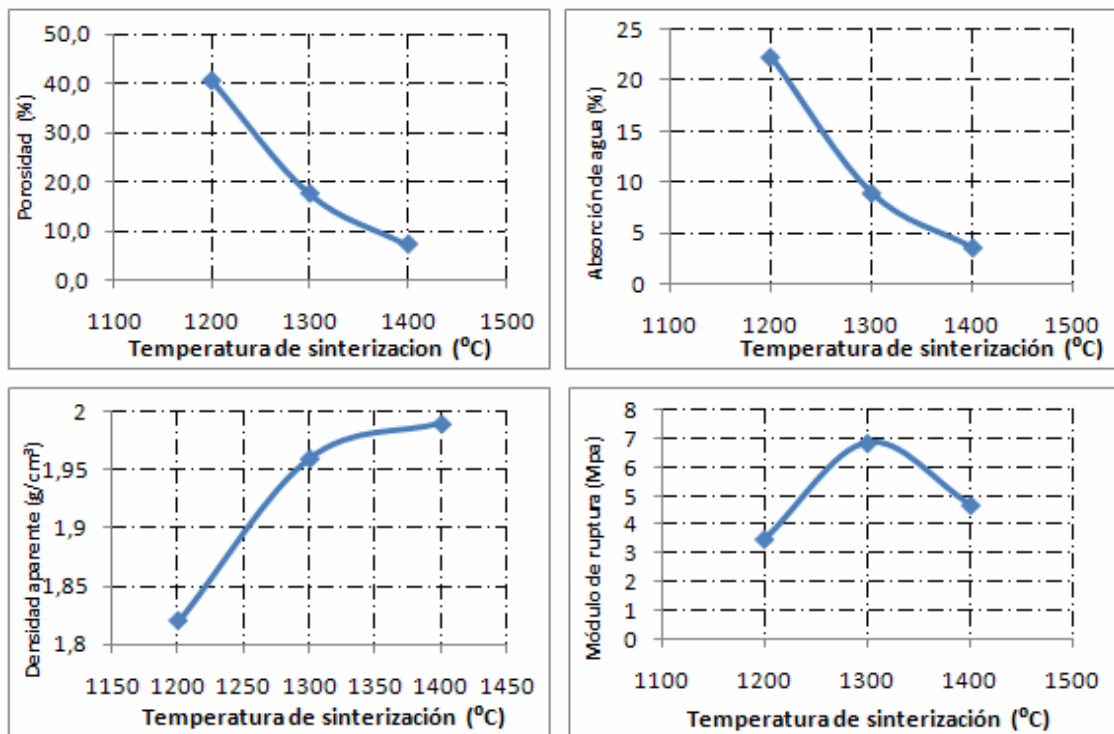
### 4.3.2.3 Temperatura de sinterización

En la selección de las mejores condiciones para la elaboración de refractarios a partir de arcillas caoliníticas beneficiadas, es de suma importancia estudiar el comportamiento del cerámico en función de la temperatura de cocción, ya que de ella dependen las transformaciones químicas que sufre la arcilla. Y las propiedades térmicas y mecánicas son dependientes de las fases presentes en el cerámico.

Las probetas fabricadas para analizar el comportamiento del refractario en función de la temperatura, se elaboraron con una relación de chamota 20% y arcilla 80% de acuerdo a los mejores resultados obtenidos en el apartado anterior.

En la figura 33, se presentan los resultados de la caracterización físico-mecánica de cada cerámico sinterizado a diferentes temperaturas (1200, 1300 y 1400°C).

**Figura 33.** Propiedades físico-mecánicas del refractario en función de la temperatura de sinterización

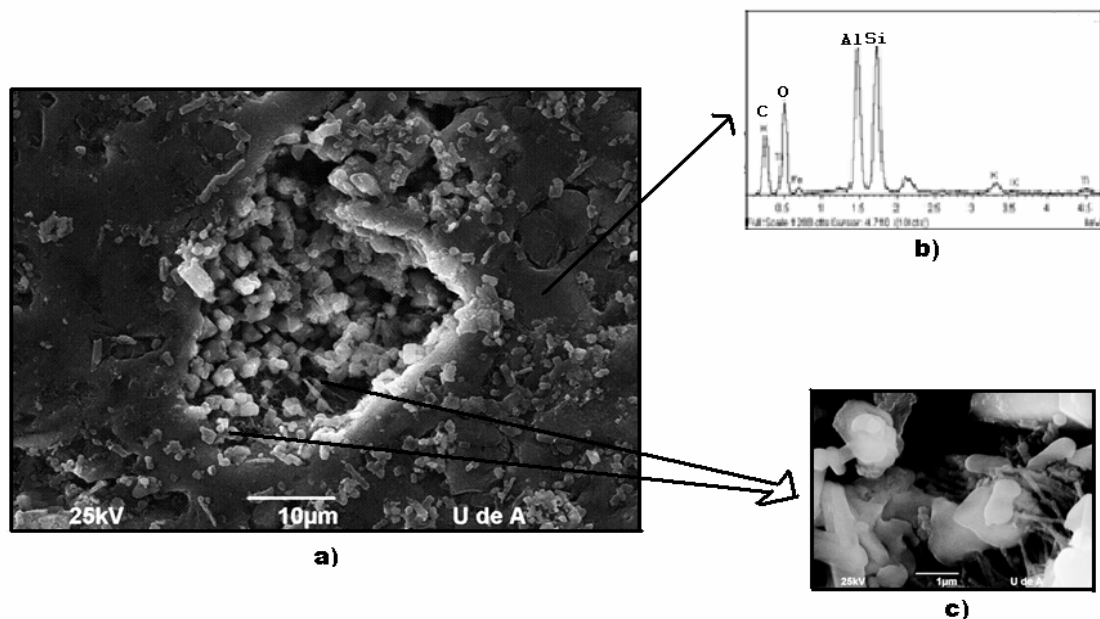


Se observa que la porosidad y absorción de agua disminuyen con el aumento de la temperatura, a la vez que la densificación aumenta. No obstante, la resistencia a la flexión aumenta notablemente (de 3.5 a 7 MPa) al aumentar la temperatura de 1200°C a 1300°C, para posteriormente, a 1400°C, caer a 4.7 MPa.

Este comportamiento en la curva (con un punto máximo a 1300°C), puede deberse a que a 1300°C se favorece la formación de mullita, siendo esta fase cristalina la responsable de aumentar las propiedades los cerámicos sílicoaluminosos. A pesar de que a 1400°C se favorece la formación de más cantidad de mullita; también sucede lo mismo con la fase vítrea, lo cual conlleva a la fragilización del cerámico.

La figura 34 muestra la micrografía SEM correspondiente al cerámico sinterizado a 1200°C, destacándose en ella el inicio de la formación de fase mullita en la estructura, en forma de enrejado en zonas específicas y en pequeñas proporciones.

**Figura 34.** Probeta sinterizada a 1200°C. a) Micrografía SEM, b) microanálisis EDX y c) ampliación de la zona con presencia de mullita.

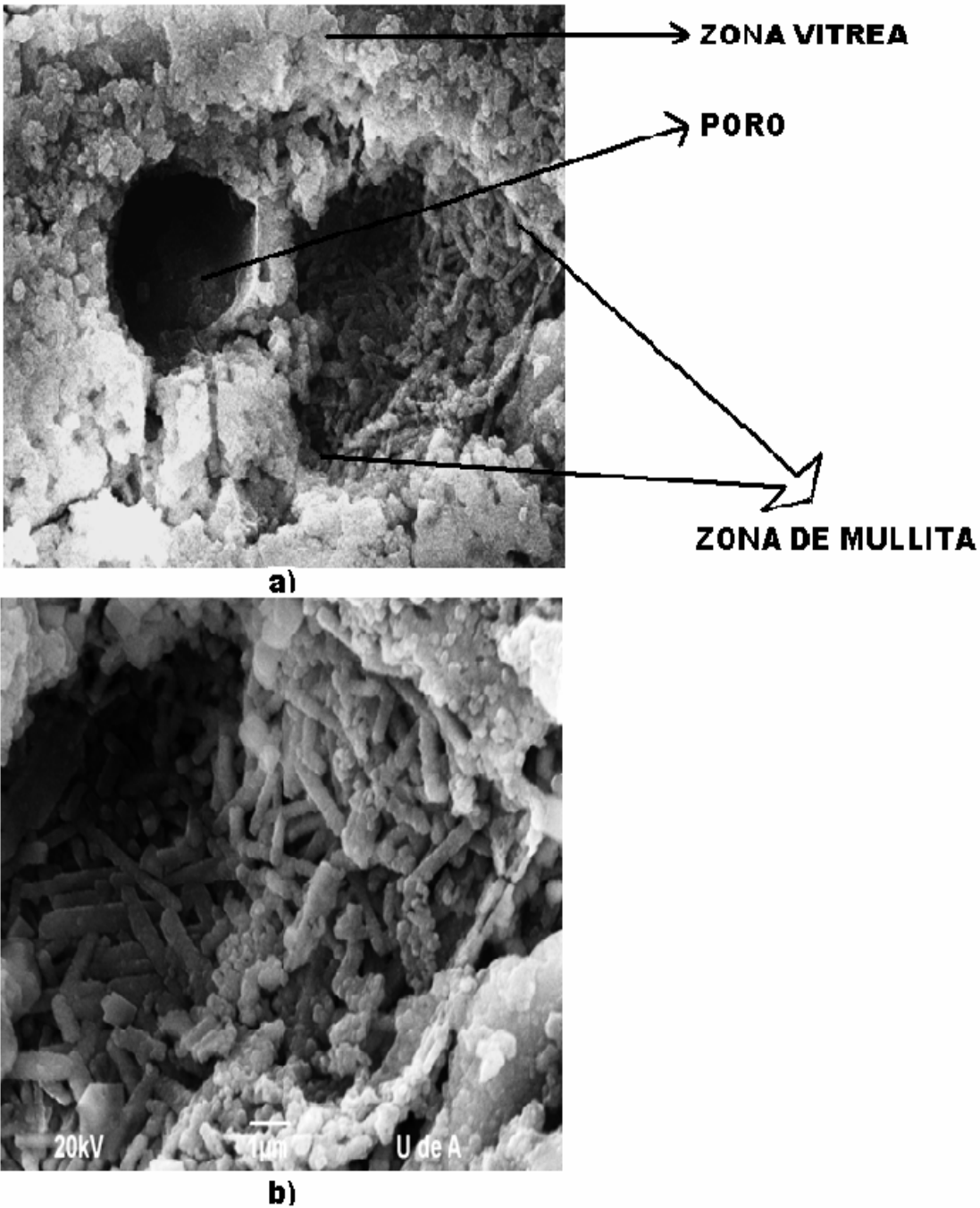


De acuerdo a los análisis de EDS tomados en zonas específicas de la matriz en la estructura (figura 34b), se evidencia que está compuesta de aluminosilicatos con una relación atómica Al/Si de 1/1.

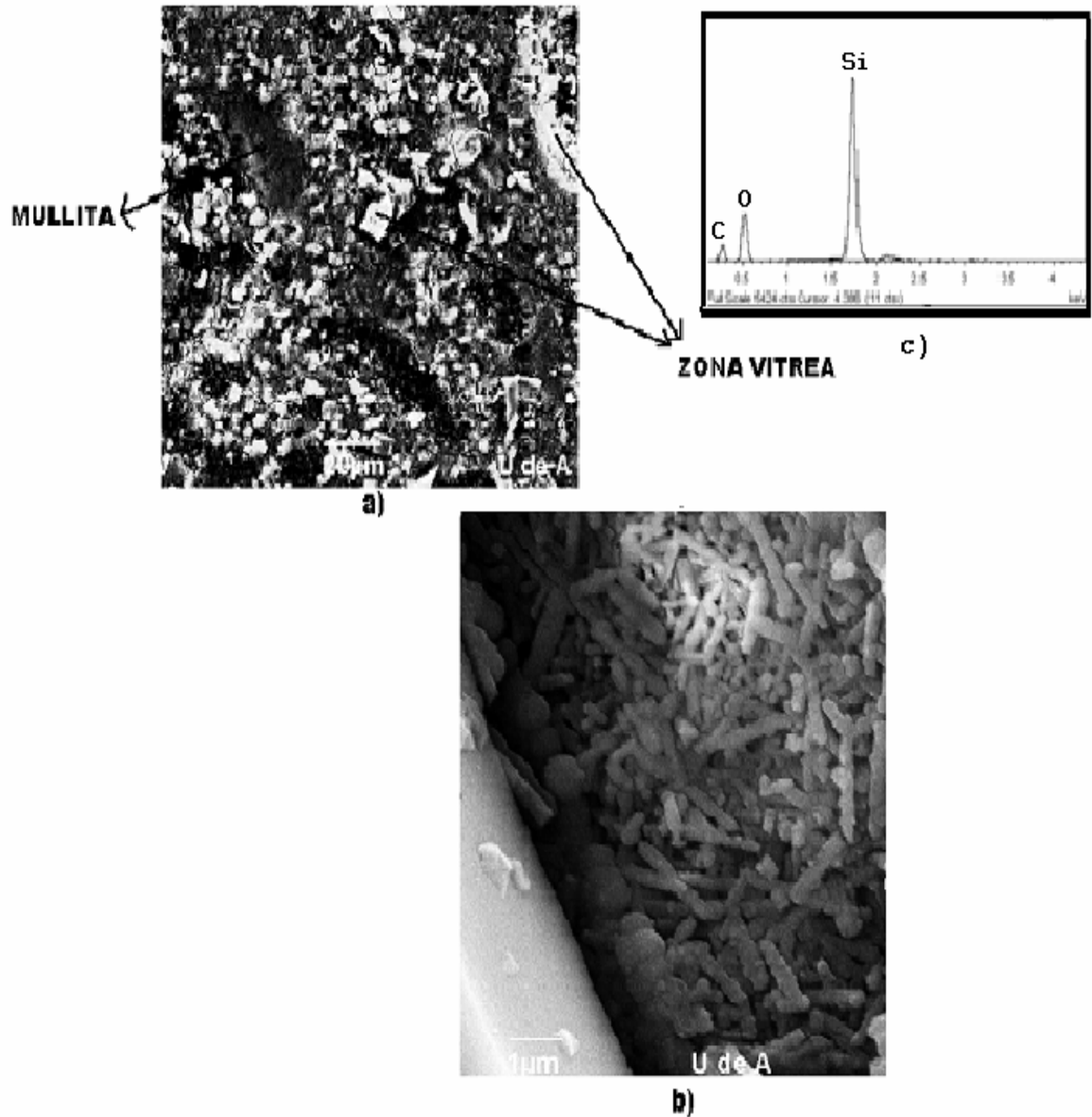
Las figuras 35 y 36 muestran las microestructuras correspondientes a los cerámicos sinterizados a 1300 y 1400°C respectivamente. Comparando estas micrografías con las obtenidas a 1200°C, es evidente el aumento progresivo de la fase mullita al aumentar la temperatura. Del mismo modo, se denota un aumento en las zonas vítreas en función de la temperatura.

Estos resultados están en concordancia con los resultados de caracterización físico-mecánica de los cerámicos. Es decir, la temperatura de sinterización es 1300°C, por debajo de esta temperatura la mullita a penas empieza a formarse, y por encima de esta, aunque hay mayor contenido de mullita, también se favorece la formación de fase vítrea, lo cual fragiliza el cerámico.

**Figura 35.** Probeta sinterizada a 1300°C. a) Micrográfica, b) microestructura de la mullita.



**Figura 36.** Probeta sinterizada a 1400°C. a) Micrográfica, b) microestructura de la mullita.



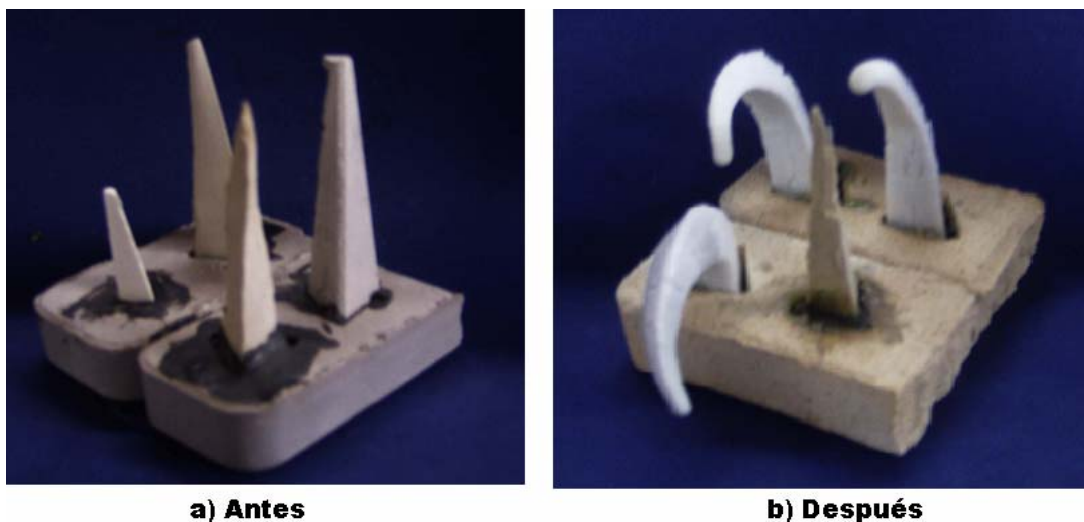
### Refractariedad de los cerámicos

La refractariedad de los cerámicos se determinó en función del índice de ablandamiento, por el método de cono pirométrico, siendo este, un parámetro de clasificación de refractarios según la norma ICONTEC 623 y ASTM C27.

La figura 37 muestra los montajes elaborados para la realización del ensayo, desarrollados con conos fabricados a partir de los polvos de cada una de las probetas sinterizadas a 1200, 1300 y 1400°C y conos estándar.

En la figura 37a se presentan los conos montados antes de someterlos al calentamiento, mientras en la figura 37b, los mismos conos luego del ensayo.

**Figura 37.** Conos patrones antes y después de alcanzar la temperatura estándar



En la siguiente tabla se relaciona el índice de ablandamiento de cada probeta.

**Tabla 18.** Resultados obtenidos del índice de ablandamiento de cada una de las probetas sinterizadas en diferentes temperaturas, registrado como número Orton.

PROBETA	NÚMERO DE CONO PIROMÈTRICO ORTON	TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO (°C)
1200	18	1520
1300	20 a 27	1564-1640
1400	16 a 18	1491-1522

Teniendo en cuenta los valores de temperatura correspondientes a los conos estándar Orton (tabla 19), se concluye que los refractarios elaborados a temperaturas de sinterización de 1300°C presentan un índice de ablandamiento de cono pirométrico orton entre 20 y 27, cuya temperatura está entre 1564 y 1640°C, es decir, del orden de los 1600°C.

**Tabla 19.** Valores de Temperatura correspondientes a los conos estándar ORTON.

CONO ORTON	TEMPERATURA °C	CONO ORTON	TEMPERATURA °C	CONO ORTON	TEMPERATURA °C
12	1 337	26	1 621	34	1 763
13	1 348	27	1 640	35	1 785
14	1 398	28	1 646	36	1 804
15	1 430	29	1 659	37	1 820
16	1 491	30	1 665	38	1 835
17	1 512	31	1 683	39	1 865
18	1 522	31 ½	1 699	40	1 885
19	1 541	32	1 717	41	1 970
20	1 564	32 ½	1 724	42	2 015
23	1 605	33	1 743	-	-

Las probetas sinterizadas a 1200 y 1400°C presentan un índice de ablandamiento menor.

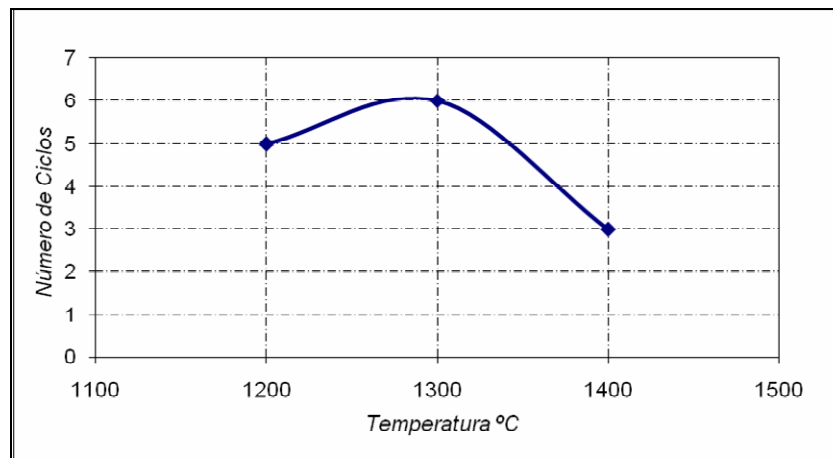
Al sinterizar a 1200°C el refractario; este podría soportar temperaturas inferiores a 1550°C, y en el caso de 1400°C, soportaría una temperatura máxima de 1491°C, siendo ésta la menor temperatura de trabajo para un refractario elaborado con arcilla beneficiada de la Vereda Guayabal del Municipio de Barichara.

### **Resistencia al choque térmico**

La resistencia al choque térmico de un material refractario, permite identificar su capacidad para soportar cambios bruscos de temperatura sin llegar a fracturarse, y es calculada en función del número máximo de ciclos calentamiento-enfriamiento que soporta el material antes de romperse.

El número de ciclos de calentamiento y enfriamiento soportado por cada una de las probetas ensayadas se presentan en la figura 38.

**Figura 38.** Ciclos de calentamiento y enfriamiento soportados por los refractarios en función de la temperatura de sinterización.



Nuevamente, el cerámico sinterizado a 1300°C produjo un mejor resultado. Soportando seis ciclos de calentamiento-enfriamiento; uno más que el cerámico sinterizado a 1200°C y el doble de ciclos que el calentado a 1400°C.

Aunque el cerámico sinterizado a 1200°C tiene resistencia al choque térmico cercana a la del sinterizado a 1300°C, dicho refractario presentó pequeñas fisuras en su superficie después del cuarto ciclo, las cuales disminuyen otras propiedades en el material como lo es resistencia a la flexión.

El refractario sinterizado a 1400°C tiene baja resistencia al choque térmico, debido a la formación de zonas vítreas dispersas homogéneamente en toda su microestructura, como se evidenció en las micrográficas tomadas por SEM.

Finalmente, las propiedades evaluadas a los refractarios se resumen en la tabla 20, concluyéndose que las mejores condiciones encontradas para la fabricación de refractarios sílicoaluminosos, de arcilla-chamota, en función de sus propiedades, son los refractarios fabricados bajo las siguientes condiciones:

1. Granulometría de la chamota: 55% grueso (100µm a 500µm) - 45% fino (500µm a 2 mm)
2. Proporción chamota/arcilla: 20% chamota – 80% arcilla
3. Temperatura de sinterización: 1300°C
4. Tiempo de sinterización: 2 horas

**Tabla 20.** Caracterización de los cerámicos en función de la temperatura

Probeta sinterizada a Temperatura °C	Porosidad Aparente %	Absorción de Agua %	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Módulo de Ruptura MPa	Cono pirométrico Orton	Ciclos de choque térmico
1200	40,468	22,258	1,824	3.5	18	5
1300	17,525	8,958	1,956	7.1	20-27	6
1400	7,176	3,56	1,991	4.69	16-18	3

## CONCLUSIONES

- El mejor proceso de beneficio para las arcillas cascajo y negra consta de dos etapas de desarenamiento y una reducción de hierro: tamizaje en húmedo por malla Tyler 200 para remover partículas gruesas, seguida por sedimentación durante 100 minutos y, finalmente, lixiviación con solución de ácido oxálico 0.4M, a una temperatura de 90°C y durante 3 horas.
- Con las etapas de desarenamiento, se logró aumentar la relación Al/Si para el cascajo, de 0.56 a 0.74.
- La lixiviación de las arcillas con ácido oxálico permitió reducir el 97.52% y 73.39% de hierro en la arcilla cascajo y negra respectivamente, alcanzándose el “blanqueo” de la primera.
- En el estudio de la granulometría de la chamota se determinó que para una mayor resistencia de los cerámicos, es necesario garantizar que la proporción entre el grano grueso y fino de la chamota sea de 55 y 45 por ciento respectivamente.
- La relación chamota-arcilla más adecuada para la obtención de los refractarios es 20% - 80%.
- La temperatura más adecuada para la cocción de los refractarios, a partir de la arcilla cascajo beneficiada, es 1300°C. A temperaturas inferiores la sinterización y las transformaciones químicas son insuficientes, a temperaturas mayores a 1300°C se fragiliza el cerámico al favorecerse la formación de fase vítrea.

- Las características del mejor refractario, que se pudo obtener a partir de la arcilla cascajo beneficiada son: punto de ablandamiento de 1600°C, aproximadamente, módulo de ruptura de 7.1 MPa, 17.5% de porosidad, densidad aparente de 1.96 g/cm<sup>3</sup> y resistencia a 6 ciclos de calentamiento-enfriamiento.
- El producto cerámico obtenido a partir de la arcilla cascajo, se puede calificar como “material refractario”, dadas sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. Según norma ICONTEC 623, se clasificaría dentro del grupo de refractarios ácidos sílicoaluminosos de baja refractariedad.
- Finalmente, se concluye que es factible técnicamente la obtención de refractarios a partir de la arcilla cascajo beneficiada, los cuales podrían tener aplicaciones en la industria de la fundición de metales, para partes de hornos que no estén en contacto con escorias básicas.

## RECOMENDACIONES

- ✓ Para próximos proyectos se recomienda, en lo posible, realizar el ensayo de cono pirométrico en un horno eléctrico, para garantizar homogeneidad en la distribución del calor y tener control en el aumento gradual de temperatura.
- ✓ Llevar a cabo un estudio de beneficio para eliminar el  $\text{TiO}_2$  de la arcilla cascajo, dado que este no fue eliminado durante el proceso planteado en el presente proyecto.
- ✓ Realizar un estudio de beneficio sobre la eliminación del cuarzo fino de la arcilla por medio de otros procesos, como la separación en hidrociclón.
- ✓ Evaluar el comportamiento de la arcilla negra beneficiada en la fabricación de refractarios, dado que es posible obtener resultados parecidos a los obtenidos con el cascajo.
- ✓ Llevar a cabo un estudio sobre la resistencia a la escoria del refractario obtenido, para tener mayor certeza de la viabilidad de su uso en la industria.
- ✓ Realizar un estudio sobre la factibilidad económica de obtener refractarios sílico-aluminosos a partir de arcillas caoliníticas de Barichara (Santander).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Salmang, H. (1955). Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica; estructuras químicas y físicas de los silicatos y arcillas. Editorial Reverte. Buenos Aires.
- [2] Budnikov P.P. (1964). The Technology of Ceramics and Refractories, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
- [3] Grim, R. E. (1968). Clay Mineralogy. McGraw Hill.
- [4] Norton F.H., (1972). Refractories. McGraw Hill, New York. USA
- [5] Avgustinik, A.I.; (1983), Cerámicos, Reverté
- [6] Camacho, J.U. y Camargo, E.E. (1986). Proyecto de Grado “Estudio de mezclas de arcillas del Norte de Santander para fabricar materiales de construcción”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [7] Barba, A., Beltran, V., Feliu, C., Gracia, J., Gines, F., Sanchez, E., SANZ, V. (1997). Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica. Castellón, España.
- [8] Hellerstein J.P., Bender J., Hadley J.G., Hohman C.M., (1997). Vidrio, Cerámica y Materiales afines
- [9] Ambikadevi, V.R., Latithambika, M., Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, (1999), India

- [10] Chinn, R.E, (2002). Ceramography, Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, The American Ceramic Society, The Materials Information Society, ASM International.
- [11] Saikia, N.J., Bharali, P.S., Bordoloi, R.L., Saikia, P.C., (2002). Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India.
- [12] Bernal, I., Cabezas, H., Espitia, C., Mojica, J. Quintero, J., (2003). Análisis próximo de arcillas para cerámica.
- [13] Mandal, S.K., Banerjee, P.C., (2004), Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physic-chemical parameters, Institute of Chemical Biology, India.
- [14] Sei, J., Abba, T.A., (2004). Characterization of kaolinite clay from the ivory coast, West Africa, Applied clay science.
- [15] Smith, J.M., (2004), Ciencia e Ingeniería de los materiales, , McGraw-Hill
- [16] Regueiro, E., Sanchez, V., Sanz, Y., Criado, E., (2004), Cerámica Industrial en España, Instituto de Cerámica y Vidrio.
- [17] Cala, N.J. y García, P.Y. (2005). Proyecto de Grado “Estudio del mejoramiento de la calidad de los caolines del municipio de Oiba (Santander) usando flotación columnar”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- [18] Isaza, J.L., Mesa, R.J., Tobón, J.I., (2005), Estudio preliminar de blanqueamiento del talco de la unión (Antioquia), Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

[19] Carreño, M.J. y Galván, M.D. (2006). Proyecto de Grado “Propuesta de un sistema de beneficio por vía húmeda para la concentración de illita y caolinita en una arcilla del departamento de Santander”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

[20] Chandrasekhar, S., Ramaswamy, S., Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins, (2006), India

[21] Djangang C.N. Elimbi A., Melo U.C., Lecomte G.L., Nkoumbou C., Soro J., Yvon J., Blanchart P., Njopwouo D.,(2006) Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks.

[22] Suong O.L., Tam, T., Young, P.Y., Seong, J.K., Myong, J.K., (2006), Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, South Korea.

[23] Carreño, A.Y. y MACIAS, C.J. (2007). Proyecto de Grado “Propuesta de un Sistema de Beneficio para una Arcilla Montmorillonítica Nacional”. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

[24] Djangang C.N. Elimbi A., Melo U.C., Lecomte G.L., Nkoumbou C., Soro J., Yvon J., Blanchart P., Njopwouo D.,(2007) Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mwan in Cameroon.

[25] Ribero, D., Restrepo, R., Paucar, C., Garcia, C., (2007), Disminución de la temperatura en la síntesis de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles.

[26] Sung, O.L., Tam, T., Byoung H.J., Seong, J.K., Myong, J.K., (2007), Dissolution of iron oxide using oxalic acid, South Korea.

[27] Universidad de Oviedo, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, (2007), Fabricación de productos refractarios conformados; lección 3; Asturias, España)

[28] Verdeja, L.F., Sancho,J.P., Ballester, A., (2008), Materiales refractarios y cerámicos; España.

[29] disponible en [www.zeta-meter.com](http://www.zeta-meter.com).

# ANEXOS

## ANEXO A

### MÉTODO EMPLEADO EN LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### 1. Preparación y Montaje de las muestras.

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de 38  $\mu\text{m}$ . El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestras de aluminio mediante la técnica de llenado lateral.

#### 2. Toma de datos de difracción.

Se realizó en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Voltaje	30 (kV)
Corriente	15 (mA)
Rendijas (Slits) DS	1.0°
RS	0.3 mm
SS	1.0°
Muestreo	0.02° 2theta
Rango de Medición	2-70° 2theta
Radiación	CuK $\alpha$ 1
Monocromador	Grafito
<b>Identificación de fases</b>	
Tipo de barrido	Continuo
Velocidad de Barrido	1.2°/minuto

#### 3. Análisis por Difracción de Rayos-X

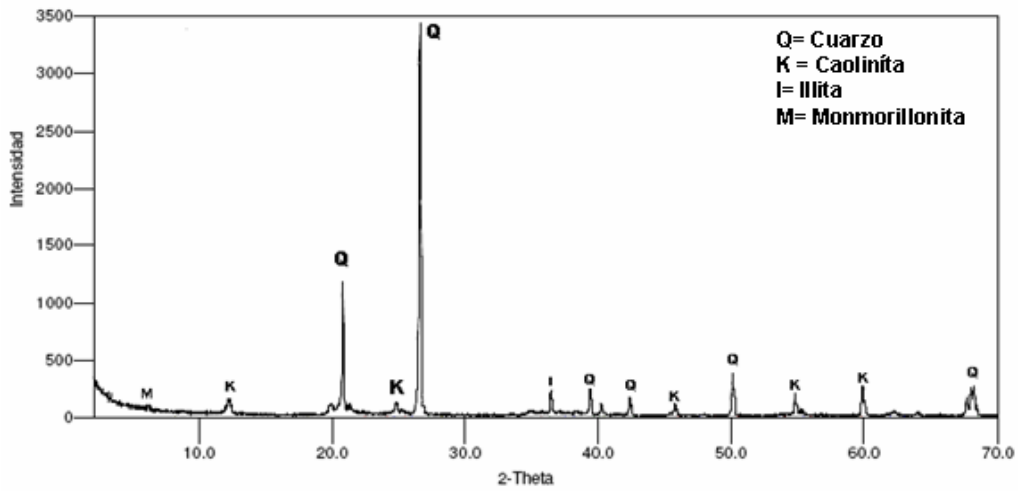
##### Identificación de fases

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del Internacional Centre for Diffraction data (ICDD).

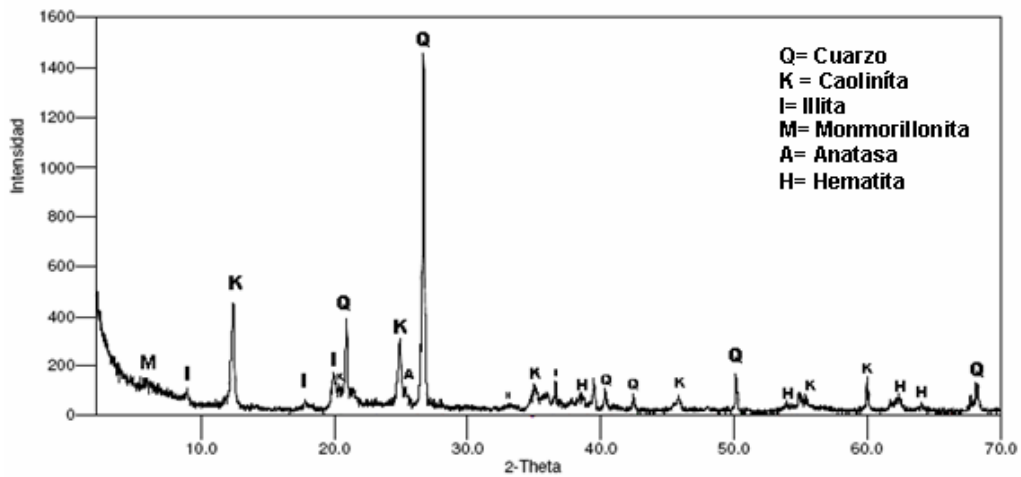
## ANEXO B

### DIFRACTOGRAMAS DE LAS ARCILLAS RECOLECTADAS EN LA VEREDA GUAYABAL DEL MUNICIPIO DE BARICHARA

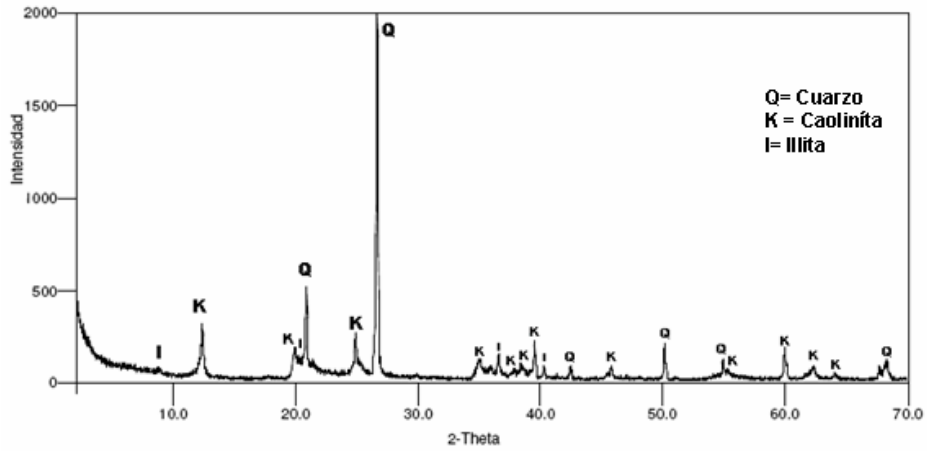
#### ARENA AMARILLA



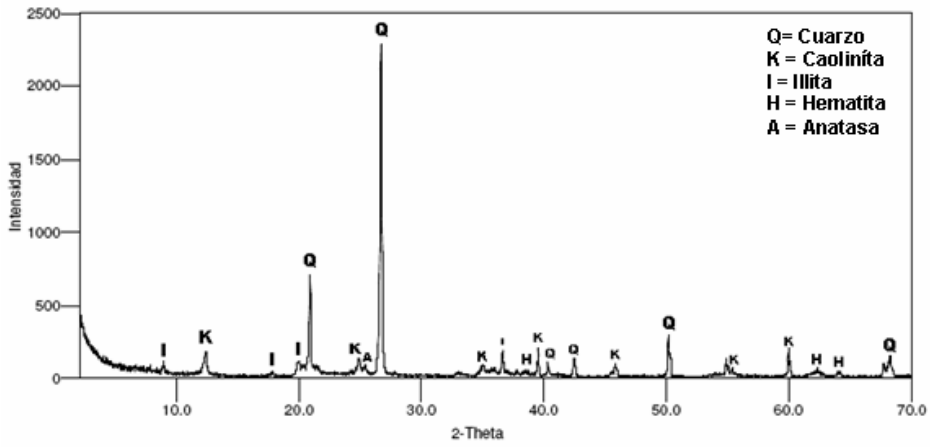
#### TIERRA ROJA



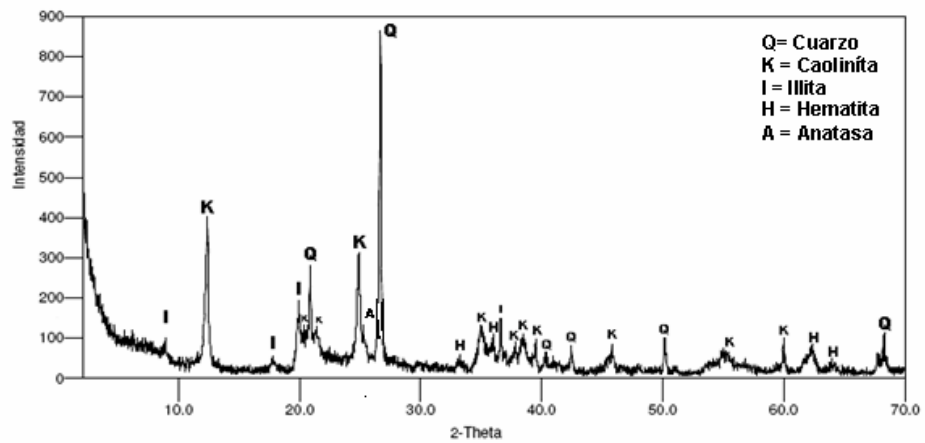
## ARCILLA NEGRA



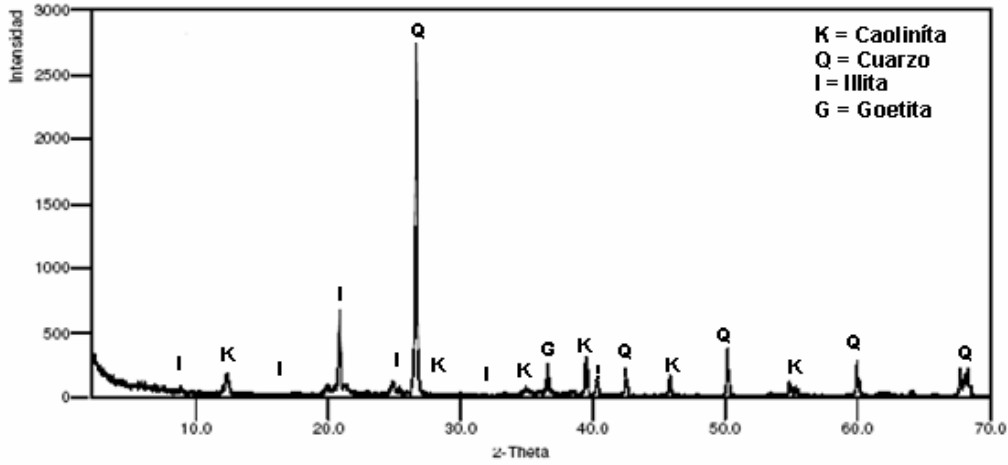
## SANGRE DE TORO



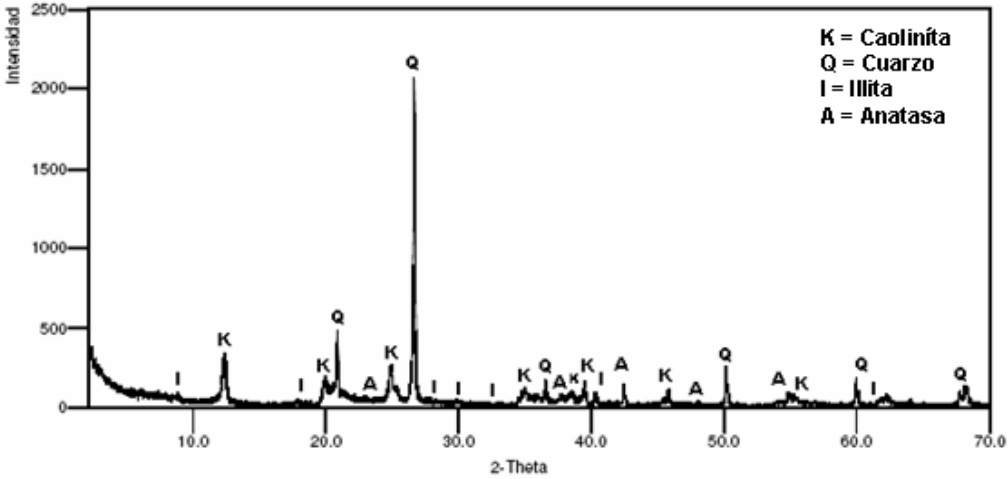
## CASCAJO



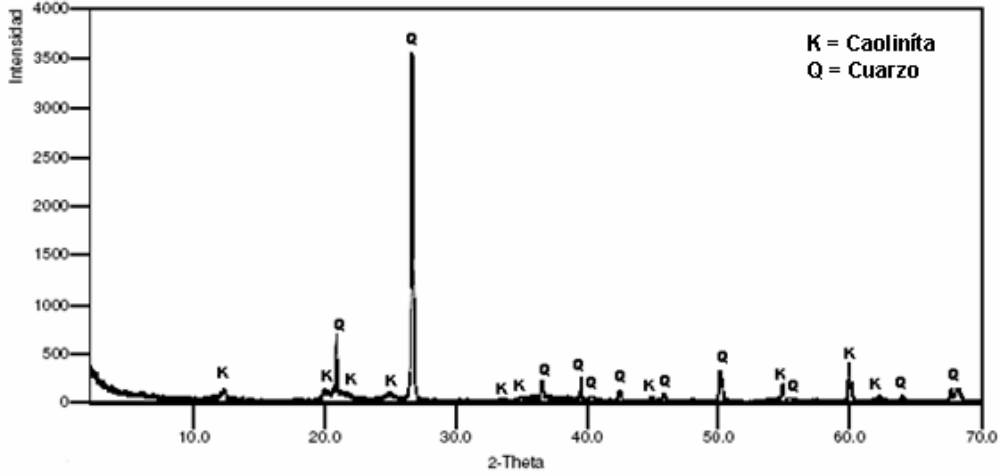
# TIERRA GRIS



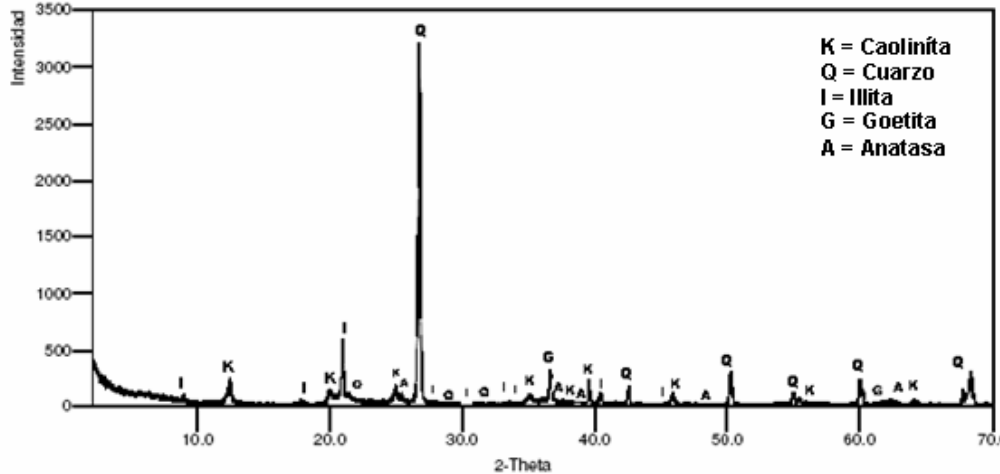
# ARCILLA PLASTICA



# ARENA NEGRA



# CERUDA



## ANEXO C

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL USADO EN LA PRUEBA DE LIXIVIACIÓN ACIDA INVERSA.

1. Preparar una solución de ácido oxálico 0,4M en un balón de 1000 ml que se introduce en un SHAKER para ser llevado hasta que la temperatura a deseada.
2. Pesar la cantidad de arcilla correspondiente al 10% p/v. (10 arcilla-100 ml sln).
3. Agregar el sólido al ácido calentado previamente. Para regular el pH se adiciona a la solución Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), gota a gota, tomando lectura de este con el papel de pH.
4. Una vez introducida la pulpa en el SHAKER se establece el tiempo de permanecía de la muestra con el ácido para que se de la lixiviación.
5. Terminado el ensayo, se recoge el sólido en un papel de filtro y el licor posteriormente se lleva analiza por absorción atómica.
6. El sólido se seca para observar el cambio en la coloración de las muestras iniciales.

## ANEXO D

### ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN GRANULOMETRICA DE LA CHAMOTA

#### *Preparación de la Chamota.*

Para la preparación de la chamota se tomo una cierta cantidad de arcilla beneficiada, con la cual se forma una pasta homogénea consistente dándole la forma necesaria para que la temperatura se distribuya uniformemente sobre todo la pasta. Después se introduce en un horno hasta 1300°C por un periodo de 2 horas, a partir del momento en que se llegue a dicha temperatura. El enfriamiento de la chamota se realiza en el horno.

#### *Composición Granulométrica de la Chamota*

#### **Procedimiento**

- La chamota obtenida se tritura en mortero de ágata, evitando el exceso de molienda para obtener diferentes tamaños de partículas.
- Se toma una serie de tamices: 10, 20, 120 y 180 mallas Tyler.
- El tamaño de partícula comprendido entre el retenido de la malla 20 y el retenido de la malla 120 (2mm – 500 um) conforman la parte gruesa de la composición de la chamota. Por otro lado el retenido y pasante de la malla 180 comprenden la parte del fino de la mezcla.
- Para la elaboración de las probetas la composición será de 60% chamota y 40% arcilla, en donde se varían las proporciones de chamota gruesa y fino.
- La sinterización de las probetas se realiza a 1300°C por 2 horas.
- Finalmente las probetas obtenidas son llevadas para ensayo de flexión donde se escoge la muestra que soporte mayor carga.

## ANEXO E

### DETERMINACIÓN DE LA PLASTICIDAD EN ARCILLAS

La determinación del límite líquido (L.L), límite plástico (L.P) e índice de plasticidad (I.P) en diferentes arcillas se realiza de acuerdo con la carta de plasticidad Casagrande.

#### ***Materiales***

- Arcilla caolinítica beneficiada.
- Alambre 3 mm de diámetro.
- Cazuela de Casagrande.
- Placa de vidrio.
- Probeta 25 ml.
- Crisoles de porcelana.
- Balanza con precisión 0,01 g.
- Recipientes, tamiz 40, espátula, brochas, etc.
- Mufla

#### **PROCEDIMIENTO**

##### *1. Límite Plástico (L.P)*

- Se toma una porción de la muestra de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>.
- Amasar la muestra entre las manos y hacerla rodar con la palma de la mano sobre la placa de vidrio conformando un cilindro.
- Cuando el cilindro alcance aproximadamente un diámetro de 3 mm, se dobla, se amasa nuevamente y se vuelve a conformar el cilindro.
- La operación anterior se repite hasta que el cilindro se disgregue al llegar al diámetro de 3 mm, y no pueda ser amasado ni reconstruido. Si la disgregación se

produce cuando el cilindro alcance un diámetro un poco mayor a 3 mm se considera como un punto final siempre que el material haya podido conformar previamente un cilindro de 3 mm anteriormente.

- Después se reúnen las fracciones del cilindro disgregado y son colocadas en un recipiente tarado, para determinar y registrar su humedad.
- El ensayo se debe repetir y los datos no deben diferir en más de dos puntos de humedad.

## *2. Limite líquido*

- Ajustar la altura de la caída de la taza, se gira la manivela hasta la taza se eleve a su mayor altura. Utilizando el calibrador de 10 mm (adosado al ranurador), se verifica que la distancia entre el punto de percusión y la base de 10 mm aproximadamente.
- Colocar la muestra en el plato de evaporación. Agregar agua destilada y mezclar completamente mediante la espátula. Continuar la operación durante el tiempo y con la cantidad de agua destilada necesaria para asegurar una mezcla homogénea.
- Curar la muestra durante el tiempo necesario para que las fases líquida y sólida se mezclen homogéneamente (en suelos de alta plasticidad este plazo no debe ser menor que 24h y en suelos de baja plasticidad este plazo puede ser menor o eliminarse).
- Con el aparato de límite líquido sobre una base firme, colocar una porción de muestra en la taza usando una espátula, comprimirla y extenderla mediante la espátula, evitando incorporar burbujas de aire en la mezcla. Enrasar y nivelar a 10 mm en el punto de una longitud de surco, medida sobre la superficie nivelada de aproximadamente 63 mm.
- Dividir la pasta de suelo pasando el acanalador cuidadosamente a lo largo del diámetro que pasa por el eje de simetría de la taza de modo que se forme una ranura clara y bien delineada de las dimensiones especificadas. La formación de

la ranura se debe efectuar con el mínimo de pasadas, limpiando el acanalador después de cada pasada.

- Girar la manivela levantando y dejando caer la taza con una frecuencia de dos golpes por segundo hasta que las paredes de la ranura entren en contacto en el fondo del surco a lo largo de un tramo de 10 a 13 mm.

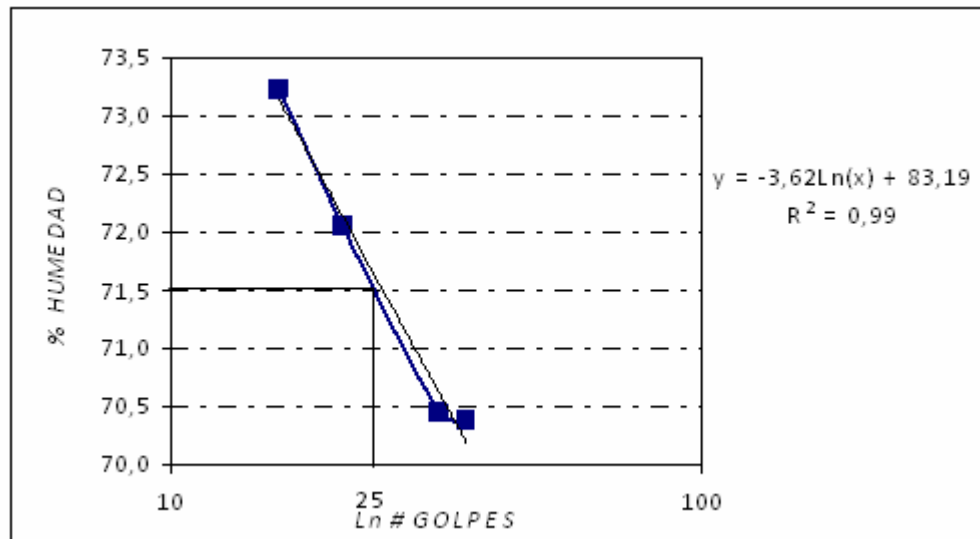
Retirar el material que se junta en el fondo del surco. Colocar en un recipiente y determinar su humedad.

-Repetir el proceso tres veces mínimo. Y los resultados deben estar en el rango de 15 a 35 golpes.

- Construir un grafico semilogarítmico, con una humedad (w) como ordenada en escala aritmética y el número de golpes (N) como abscisa en escala logarítmica.

- Dibujar los puntos correspondientes a los resultados de cada una de las pruebas efectuadas y construir una recta (curva de flujo) que pase tan aproximadamente como sea posible por dichos puntos.

- Expresar el limite liquido (WL) del suelo como la humedad correspondiente a la intersección de la curva de flujo con la abscisa de 25 golpes; como se muestra a continuación.



Una vez encontrado el límite plástico y el límite líquido, el Índice de Plasticidad es calculado como la resta de los datos anteriores, así:

$$ID = LL - LP$$

## ANEXO F

### PREPARACION DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El método de de preparación de muestras metalográficas se encuentra normalizado en la norma ASTM E 3.

#### **Procedimiento**

1. Se toman trozos pequeños de las probetas para ser montadas en fío en una resina Epoxi (menor contracción, excelente adherencia tiempo largo de solidificación). Se coloca la muestra en un molde y se añade las partes necesarias de resinas, luego se vierte sobre la muestra cubriendo a esta en su totalidad y todo el volumen del molde.
2. Se deja secar la resina mas la muestra durante 7 horas a temperatura ambiente.
3. Cumplido el tiempo se desmontan las muestras y se desbastan los trozos de resina sobrantes para poder realizar la preparación metalográfica.
4. Como primer paso se desbasta la resina en la lija No 80 para garantizar que la muestra aflore en la superficie.
5. Enseguida se realiza la preparación mecánica, empezando por esmerilado grueso, haciendo pasar la muestra por las lijas de agua 120, 180, 240, 320, 400, 600 y 1000, para pasar de una lija a otra se debe obtener una superficie plana, uniforme y las rayas deben estar en una misma dirección. Una vez logrado esto, se gira la muestra 90° y se precede de la misma forma.
6. Para el esmerilado fino se hace pasar la muestra por paño grueso y paño fino con abrasivo de pasta de diamante de 3 y 0,6 micrones.

7. Al terminar el paso anterior se seca la muestra y se ataca con Acido Fluorhídrico HF.

8. Finalmente se limpian las muestras con alcohol para posteriormente realizarles análisis metalográfico por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Nota. Las probetas se deben lavar progresivamente en ultrasonido y secarse con alcohol o acetona para evitar que haya inclusiones de material de las lijas en los poros de las probetas.

## **ANEXO G**

### **DENSIDAD Y POROSIDAD APARENTE POR EL MÉTODO DE ARQUIMEDES NORMA ICONTEC 674**

Esta norma tiene por objeto establecer el método para determinar la porosidad aparente (poros permeables al agua en ebullición) y la densidad aparente de materiales refractarios premoldeados y no atacados o desmenuzados por agua en ebullición.

#### ***Materiales***

- Estufa eléctrica.
- Balanza de capacidad apropiada y con sensibilidad de 0,1 g.

#### ***Procedimiento***

1. A cada muestra de ensayo se le quitan, mediante la acción de un cepillo de acero, las partículas que no estén adheridas y se descartan las muestras visiblemente defectuosas (con fisuras, lafoliadas, con incrustaciones de cuerpos extraños).
2. Cada muestra se seca en estufa entre 105°C y 110°C hasta peso constante. Se dejan enfriar a temperatura del laboratorio y se registra el peso seco con precisión de 0,1 g.
3. Se colocan las muestras en un recipiente con agua potable y se hierven durante 2 h. Durante este periodo, las muestras deben estar completamente sumergidas y no tocar el fondo del recipiente que las contiene. Después se enfrían a temperatura ambiente, dejándolas sumergidas en el agua durante 3 h como mínimo. El proceso de enfriamiento se puede acelerar circulando agua potable y fría en el recipiente.
4. Para cada muestra de ensayo, del paso anterior se determina el peso suspendido en agua con precisión de 0,1 g, suspendiéndola mediante un alambre

de cobre de uno de los brazos de la balanza. La balanza debe equilibrarse previamente con el alambre sumergido en el agua a la misma profundidad que cuando se coloca la muestra.

5. Se retiran las muestras del agua, si se han desprendido trozos o partículas de material. Se secan suavemente con un trapo de algodón o lino húmedo, a fin de quitar únicamente el agua libre de la superficie.

6. La operación de la eliminación del exceso de agua debe hacerse con cuidado para no quitar el agua contenida en los poros del material. Luego se registra, con precisión de 0,1 g, el peso de cada muestra saturada con agua y de superficie húmeda.

Nota. Si en el tratamiento de las muestras con agua de ebullición se desprenden partículas o pequeños trozos de material, las muestras se secan en estufa entre 105°C y 110°C hasta peso constante y nuevamente se registra, con precisión de 0,1 g. Este nuevo peso es el que se utiliza en los cálculos.

### **Cálculos**

#### *Volumen Aparente*

Se determina mediante la siguiente ecuación:

$$V_a = G_a - G_s$$

Siendo:

$V_a$  = Volumen Aparente en  $\text{cm}^3$

$G_a$  = Peso de la muestra con agua, de superficie húmeda, en gramos.

$G_s$  = Peso suspendido en agua de la muestra saturada con agua, expresado en gramos.

#### *Volumen Aparente en Agua*

Se determina mediante la ecuación:

$$V_{aa} = G - G_s$$

Siendo:

$V_{aa}$  = Volumen aparente en agua, en  $\text{cm}^3$ .

$G$  = Peso de muestra seca, expresado en gramos.

$G_s$  = Peso suspendido en agua de la muestra saturada con agua, expresado en gramos.

Porosidad Aparente

Se determina mediante la ecuación:

$$P_a = \frac{G_a - G}{V_a} \times 100$$

Siendo:

$P_a$  = Porosidad aparente en porcentaje.

$V_a$  = Volumen Aparente en  $\text{cm}^3$

$G_a$  = Peso de la muestra con agua, de superficie húmeda, en gramos.

$G$  = Peso de muestra seca, expresado en gramos.

Absorción de Agua

Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{G_a - G}{G} \times 100$$

Siendo:

$A$  = Absorción de agua en porcentaje

$G_a$  = Peso de la muestra con agua, de superficie húmeda, en gramos.

$G$  = Peso de muestra seca, expresado en gramos.

### Gravedad Específica Aparente

Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$T = \frac{G}{G - G_s} \times 100$$

Siendo:

$T$  = Gravedad específica Aparente en g/cm<sup>3</sup>

$G$  = Peso de muestra seca, expresado en gramos.

$G_s$  = Peso suspendido en agua de la muestra saturada con agua, expresado en gramos.

### Densidad Específica

Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$B = \frac{G}{G_a - G_s}$$

Siendo:

$B$  = Densidad Aparente en g/cm<sup>3</sup>

$G_a$  = Peso de la muestra con agua, de superficie húmeda, en gramos.

$G_s$  = Peso suspendido en agua de la muestra saturada con agua, expresado en gramos.

## ANEXO H

### INDICE DE ABLANDAMIENTO POR EL MÉTODO DE CONO PIROMÉTRICO

Esta norma tiene por objeto establecer el método para determinar el cono pirométrico equivalente (CPE) de los materiales refractarios, por comparación con conos pirométricos normales o de referencia.

#### *Aparatos*

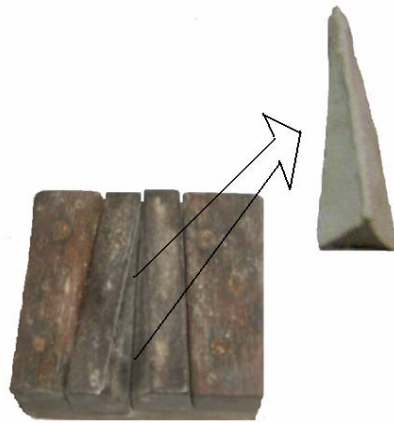
- Horno de alta temperatura.
- Molde metálico.
- Plaqueta soporte de conos

#### *Muestra para el ensayo*

Las probetas calcinadas se trituran en un mortero de Ágata hasta tamaño de partícula no mayor a 1 mm.

#### *Preparación de los conos pirométricos de la muestra de ensayo*

La muestra triturada anteriormente se amasa con agua destilada y dextrina en pequeñas proporciones, la dextrina se utiliza como aglomerante, hasta obtener una pasta de consistencia uniforme y moldeable. Una porción de la pasta se coloca en el molde metálico previamente engrasado, con el fin de evitar que la pasta se adhiera al molde, y se engrasa con una espátula. Se confeccionan los moldeas a utilizar y se secan en un horno a 105°C y 110°C durante 30 minutos.



### Procedimiento

1. Se moldean los conos en el molde metálico y posteriormente se secan a 105°C y 110°C.
2. Se colocan en las placas soporte el cono de ensayo y los conos normales dentro del horno.
3. Se procede a precalentar el horno utilizado y se aumenta la temperatura gradualmente con inyección de oxígeno.
4. Se debe inspeccionar regularmente el horno para observar que haya una distribución uniforme de calentamiento.
5. La prueba termina cuando el cono de ensayo se encorva y el valor del índice de ablandamiento se estipula observando el mayor número del cono estándar que presente encorvamiento dando así su valor de temperatura, aunque se pueden dar rango de temperaturas dependiendo si el índice de ablandamiento del cono a ensayar esta entre dos conos estándar.

