


Características fisicoquímicas de los ladrillos refractarios usados en hornos de la industria cerámica del oriente colombiano

Physicochemical characteristics of refractory bricks used in the ceramic industry kilns from eastern Colombia

^aJohn Freddy Gelves-Díaz, ^bJessica Viviana Sánchez-Zuñiga, ^cJorge Sánchez-Molina

 a. Doctor en ingeniería, johngelves@yahoo.es, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.

 b. Máster en ingeniería de los materiales y construcción sostenible, arq.jessisanchez@gmail.com, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.

 c. Doctorado en avances en ingeniería de los materiales y energías, jorgesm@ufps.edu.co, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.

Recibido: Mayo 22 de 2021 Aceptado: Agosto 27 de 2021

Forma de citar: J.F. Gelves-Díaz, J.V. Sánchez-Zuñiga, J. Sánchez-Molina "Características fisicoquímicas de los ladrillos refractarios usados en hornos de la industria cerámica del oriente colombiano", *Mundo Fesc*, vol 11, no. S2 pp. 250-261, 2021.

Resumen

Se analiza las principales características de los ladrillos refractarios que se emplean en la construcción de hornos de llama invertida (colmena) utilizados en la industria ladrillera presentes en el área metropolitana de Cúcuta. Se analizaron 2 materiales fabricados en la región (CUC-1 y CUC-2). La caracterización contempló análisis mediante difracción y fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microquímica, dilatometría, conductividad térmica, resistencia pirosfópica (conos de fusión), resistencia a la compresión, porcentaje de absorción de agua y análisis de dimensiones. Los resultados obtenidos muestran que gran parte de los materiales analizados se caracterizan por tener una alta concentración de cuarzo en su composición (entre 48% y 65%), una muy baja presencia de fases ricas en aluminio como la alúmina (no identificada) y la mullita (<2%), las cuales son relevantes en este tipo de aplicaciones. El contenido de aluminio se encuentra entre 16,55% y 17,99% con mayor contenido en CUC-2. En cuanto a la resistencia pirosfópica se evidencia que los dos materiales tienen temperatura de ablandamiento inferior a 1400°C con CUC-2>CUC-1. La conductividad térmica estuvo entre 0,7367 y 0,7404 W/m.K, dejando ver una baja aplicabilidad como aislante de estos materiales. Los cambios dilatómétricos son más marcados en CUC-1 que en CUC-2 situación que fue asociada a más bajas temperaturas de cocción de estos ladrillos.

Palabras clave: Cerámicos, Eficiencia Térmica, Horno Colmena, Propiedades Tecnológicas.

Autor para correspondencia:

*Correo electrónico: jorgesm@ufps.edu.co



Abstract

The main characteristics of the refractory bricks used in the construction of inverted flame ovens (hive) used in the brick industry, present in the metropolitan area of Cúcuta are analyzed. Two materials manufactured in the region (CUC-1 and CUC-2) were analyzed. The characterization included analysis by X-ray diffraction and fluorescence, scanning electron microscopy and microchemistry, dilatometry, thermal conductivity, pyroscopic resistance (fusion cones), compressive strength, percentage of water absorption and dimensional analysis. The results obtained show that a large part of the materials analyzed are characterized by having a high concentration of quartz in their composition (between 48% and 65%), there is a low presence of phases rich in aluminum such as alumina and mullite, which are relevant in this type of applications. The aluminum content is between 16,55 and 17,99% with a higher content in CUC-2. Regarding the pyroscopic resistance, it is evident that all the materials have a softening temperature below 1400°C with CUC-2>CUC-1. The thermal conductivity was between 0,7367 and 0,7404 W/m.K, showing a low applicability as insulator of these materials. The dilatometric changes are more marked in CUC-1 than in CUC-2, a situation that was associated with lower firing temperatures of these bricks.

Keywords: Ceramic Materials, Hive Kiln, Technological Properties, Thermal Efficiency.

Introducción

El departamento de Norte de Santander (Colombia) se caracteriza por ser de tradición minera gracias a la presencia de recursos naturales como el carbón, arcillas, calizas, fosfatos, barita [1]. Debido a la presencia de estos minerales se ha consolidado diferentes empresas, destacando aquellas que se encargan de fabricar materiales cerámicos de construcción y las dedicadas a la transformación del carbón metalúrgico en coque, las cuales mueven una parte significativa de la economía regional [2-3].

Este grupo de empresas tienen la particularidad de realizar operaciones a muy altas temperaturas, utilizando para ello, hornos de llama invertida mejor conocidos como hornos colmena [2-4]. En el caso de la industria ladrillera las temperaturas de operación de los hornos se encuentran entre los 950°C y 1050° C, sin embargo, es posible que la zona superior del horno alcance temperaturas de más 1150°C. Debido al carácter intermitente de esta tecnología los ciclos de cocción (calentamiento-enfriamiento) son largos, con periodos que pueden durar 96 horas o más [4-6].

Además de soportar el trabajo en alta temperatura, estos hornos (colmena) se ven expuestos a otros requerimientos técnicos. En el caso de la industria cerámica el horno se ve afectado por presiones producto de la evaporación del agua residual utilizada en el conformado del cerámico (ladrillos, baldosas, tejas, etc) y por el desarrollo de cocción en atmósferas reductoras, que ralentizan la salida de gases de combustión del horno. De igual manera los tratamientos de vidriado (solución salina) y los procesos acelerados para enfriar el horno afectan la durabilidad de los materiales con que son construidos. Finalmente, debido a los largos tiempos de operación en esta clase de horno es importante prevenir las pérdidas de calor a través de las paredes, estudios previos realizados han demostrado que en este tipo de tecnología de cocción existente en la región es muy deficiente energéticamente, donde menos del 20% de la energía aportada por el combustible, es aprovechada para la cocción de los cerámicos elaborados [6,7]. Por otro lado las atmósferas reductoras que se suelen trabajar en los hornos colmena de la zona, conllevan a que se genere un ambiente con déficit de oxígeno y que además se vea involucrada la presencia de fases volátiles orgánicas provenientes del carbón mineral

(combustible) situación que podría generar efectos de reducción en la cara expuesta del horno (especialmente cuando hay hierro en la composición del ladrillo), este hecho podría desmejorar la resistencia mecánica del material y conllevar a reparaciones o reconstrucción del horno con mayor frecuencia [8-9].

Aunque muchos de los empresarios de este gremio son conscientes de estos requerimientos técnicos, se ha evidenciado que no hay información relevante sobre las características fisicoquímicas de los materiales (ladrillos) que se usan actualmente en la construcción de los hornos colmena de la región, lo cual conlleva a que exista dificultades a la hora de escoger cual

proveedor es el más conveniente. A partir de lo anteriormente expuesto, el presente trabajo tiene como finalidad dar respuesta a este vacío en el conocimiento, el cual permita tomar las mejores decisiones a los empresarios y que además sirva como insumo para el desarrollo de nuevos trabajos asociados al tema de materiales refractarios y aislantes.

Materiales y métodos

Inicialmente se realizó un trabajo de campo a fin de recolectar materiales (ladrillos) típicos usados por la industria cerámica. Se seleccionaron dos muestras y se codificaron tal como se aprecia en la Tabla I.

Tabla I. Codificación de muestras de estudio

Muestra	Código	Origen
1	CUC-1	Norte Santander
2	CUC-2	Norte Santander

Un material adicional, fue usado en este estudio, el cual ha sido denominado CUN, proviene de la zona de Cundinamarca Colombia (vía Ubaté-Zipaquirá) y suele usarse con frecuencia en varios hornos cerámicos y de coquización de la región.

Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido con presencia de un detector de energías dispersivas de rayos X (SEM/EDX), análisis dilatométrico, conductividad y difusividad térmica, resistencia mecánica a la compresión, resistencia pirosópica, porcentaje de absorción de agua y análisis de dimensiones.

En el caso del DRX se utilizó un difractómetro marca BRUKER, D8 ADVANCE con geometría DaVinci el cual trabaja con radiación de cobre tipo $K\alpha_1$, barrido paso

a paso, con un paso de $0,01526^\circ$, tiempo de conteo de 0,4 segundos, filtro de níquel, voltaje 40kV y 30mA. El análisis cualitativo de las fases presentes se estableció a través de los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis cuantitativo, fue realizado mediante el uso de refinamiento rietveld, empleando un estándar interno (20% de corindón) para la determinación de la fase amorfa. La composición química fue determinada en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca BRUKER modelo S8 TIGER.

El ensayo de dilatometría se realizó en un equipo marca NETZSCH, DIL 402C. La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (atmosfera de aire) desde temperatura ambiente y hasta alcanzar 1200°C . Se elaboró una probeta de $25\text{ mm} \times 6,5\text{ mm} \times 6,5\text{ mm}$ cortada y pulida a partir del material

original a fin de realizar la prueba.

La conductividad térmica fue realizada en un analizador de constantes térmicas Hot Disk modelo TPS 500 S de Thermtest -Thermal conductivity instruments el cual trabaja con el método de fuente de plano transitorio (TPS) que se realiza conforme a la norma ISO 22007-2 [10]. La resistencia pirosfópica (cono pirométrico equivalente) fue establecida acorde con los lineamientos de la norma ASTM C24-09 [11]. Se utilizó un horno marca Terrigeno, modelo D8 en el proceso, el moldeado del cono fue realizado con agua. La resistencia mecánica a la compresión y la absorción de agua se determinaron mediante los lineamientos de las normas NTC-682 y ASTM C20-00 [12,13]. La carga de rotura se determinó en un equipo Gilson Company modelo MC-250P. Probetas rectangulares de 5,0 cm *7,0 cm * 2,9 cm fueron cortadas a partir del material recolectado. La carga fue aplicada sobre la cara del ladrillo denominada “tabla” debido a que esta es la que se emplea tradicionalmente en la construcción de los muros del horno colmena.

Un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6490LV fue utilizado para el análisis morfológico y microquímico de las muestras. El recubrimiento de las muestras se realizó usando oro mediante la técnica de deposición.

Resultados y Discusión

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

Tabla II. Dimensiones de las muestras recolectadas

Muestra	Dimensiones (mm)		
	Largo	Ancho	Espesor
CUC-1	240	110	60
CUC-2	235	110	60

Con relación a la variable dimensiones, se observa en la Tabla II que hay diferencias entre los datos del material fabricado en la región y el que se recomienda como referencia en la norma colombiana NTC-773 (228mm*114mm*64mm) [14]. La variación dimensional puede resultar en un problema para los constructores de hornos, ya que la falta de estandarización obliga a establecer un solo proveedor a fin de no modificar sus diseños o realizar reparaciones. Por tal razón resulta conveniente la existencia de un proveedor que garantice siempre las condiciones exigidas en dicha norma técnica colombiana y que realicen acuerdos entre fabricantes a fin de mejorar la estandarización.

Continuando con los resultados de caracterización en las Tablas III y IV se presentan los resultados de difracción y fluorescencia de rayos X.

Tabla III. Resultados caracterización microestructural mediante DRX (% peso)

Fase	Número de tarjeta PDF-2	CUC-1	CUC-2
Cuarzo	010872096	65,0	48,1
Berlinita	010751072	2,1	1,7
Mullita	010748549	1,8	1,8
Hematita	010764579	1,9	1,0
Rutilo	010707347	0,6	0,4
Sillimanita	010847719	7,0	4,7
Moscovita	010703754	0,0	0,0
Amorfo	----	21,6	42,4

De la información química de la Tabla III se puede evidenciar que los materiales que actualmente se usan en la región tienen un predominio de silicio en su composición, muy diferente a lo que se suele encontrar en los ladrillos silicoaluminosos especializados fabricados por las grandes empresas de materiales refractarios con fines de uso en hornos de la industria cerámica, donde el contenido de silicio expresado como SiO_2 no suele superar el 50% [15].

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

Fase	CUC-1	CUC-2
SiO_2	72,95	73,00
Al_2O_3	16,55	17,99
Fe_2O_3	5,74	4,58
K_2O	2,13	2,05
Na_2O	0,16	0,21
CaO	0,28	0,28
MgO	0,77	0,64
TiO_2	0,84	0,84
P_2O_5	0,14	0,08
SO_3	0,15	0,09
BaO	0,05	0,05
ZrO_2	0,05	0,04
CuO	0,02	0,02
ZnO	0,04	0,03
MnO	0,05	0,02
SrO	0,01	0,01
Cr_2O_3	0,03	0,03

En los ladrillos refractarios silicoaluminosos el aluminio es el material de referencia, puesto que se ha demostrado en la literatura que algunas fases con presencia de este elemento (alúmina, corindón, mullita y cordierita) presentan buen comportamiento como refractarios [9]. Los resultados obtenidos en la Tabla III dejan ver que los materiales que se fabrican en el área metropolitana de Cúcuta no poseen un alto contenido de aluminio, solo llegan a contener la mitad del aluminio encontrado en los refractarios (para uso en hornos de cerámica) fabricados por las empresas de gran renombre en el tema [15]. Sobre los demás elementos de la Tabla III se evidencia que las muestras de la zona de Cúcuta son ligeramente

ferrosas, lo cual se manifiesta visualmente en el tono rojizo de los ladrillos. Junto con el hierro es importante resaltar el sodio y el potasio por su rol como elementos fundentes, los cuales pueden llegar a tener algún efecto sobre las propiedades tecnológicas del ladrillo refractario, como por ejemplo un mayor efecto de contracción luego de puesto en obra (ver Tabla V), cuando las temperaturas de cocción en fábrica no han sido tan elevadas. Al sumar los valores de estos elementos se tiene que CUC-1 es el de mayor concentración de fundentes, dejando ver que estos ladrillos tienen más riesgo de generar derrumbes al trabajar en altas temperatura y por tiempos prolongados.

Los contenidos de magnesio y calcio suelen jugar también un rol relevante como refractarios cuando están presentes como óxido de calcio y óxido de magnesio [16], sin embargo, la concentración de estos elementos es muy baja en las dos muestras analizadas, hecho que le quita relevancia a la presencia de estas fases en los ladrillos objeto de estudio desde la perspectiva de propiedades refractarias.

Con relación a la composición mineralógica, no se cuenta con información disponible de las fases presentes en los ladrillos fabricados por la empresa de referencia, sin embargo, es de esperarse una alta concentración de fases como la alúmina y la mullita debido a su alta concentración de aluminio y porque estos materiales suelen recibir un proceso de cocción por arriba de los 1100°C, donde se favorece la formación de estas fases de carácter refractario [17]. Por otro lado, al observar los datos de composición microestructural de las muestras recolectadas se puede observar que no se evidencia la presencia de alúmina en su composición y que los contenidos de mullita y silimanita como fases de interés son también muy bajos (< 5%), aunque teóricamente podría ser mucho más alta, en el caso de CUC-1 por ejemplo

se podría llegar a formarse hasta un 23% en peso de mullita. Esta baja concentración de fases de interés podría ser explicada al tener unas bajas temperatura de cocción de los ladrillos o porque no se está promoviendo el mecanismo que facilite la producción de mullita o alúmina [17].

En el caso del cuarzo se evidencia que las muestras tienen un alto contenido de esta fase, lo cual concuerda bastante bien con los resultados de composición química. Ahora bien, aunque se fabrican ladrillos de sílice como refractarios de muy alta temperatura, estos se caracterizan por su alta pureza y porque su uso los obliga a siempre estar en temperaturas muy altas de trabajo [16], lo que no suele suceder en los hornos colmena, los cuales se ven sometidos a ciclos de calentamiento y enfriamiento. Bajo esta circunstancia, tener un alto contenido de cuarzo en la composición mineralógica del ladrillo refractario de un horno colmena podría llegar a ser contraproducente ya que durante estos ciclos de calentamiento-enfriamiento se generan los cambios de fase del cuarzo alfa a la fase beta, generando una expansión de la celda unitaria lo cual puede generar grietas en el material si no se hace un buen manejo de la velocidad de cocción/enfriamiento [9]. Como dato interesante de los materiales CUC-1 y CUC-2, está el hecho que desde el punto de vista químico ambos tienen similares contenidos de silicio, pero en la composición mineralógica se evidencian diferencias en el contenido de cuarzo, lo cual resulta curioso. Este hecho podría ser explicado con la acumulación de silicio en la fase amorfa, en este caso en mayor forma en CUC-2, cuyo origen estaría asociado a la transformación de la caolinita y moscovita evidenciadas en las arcillas de la zona, acorde con estudios previos realizados [18].

La presencia de hematita, rutilo y berlinita se correlacionan con la presencia de hierro, titanio y fosforo evidenciados en la

composición química de la Tabla IV. De estos elementos solo el hierro juega un rol significativo en los ladrillos refractarios usados en la zona, aporta cambios en el color del ladrillo y puede afectar la resistencia mecánica del mismo, si se llega a formar el denominado corazón negro (reducción del hierro desde Fe^{3+} a Fe^{2+} y Fe^0) y carburo de hierro [9] debido al trabajo en atmosferas con déficit de oxígeno y contenidos de volátiles orgánicos provenientes de carbón condiciones que se dan en algunos tipos de quemas para generar “tonos crema” en baldosas cocidas en el horno colmena de las ladrilleras. Bajo estos escenarios el material CUC-1 parece verse más afectado por este análisis.

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

Una vez analizados los aspectos microestructurales y químicos se realizó el análisis de dilatometría con un enfoque ceramista, incluyendo en el análisis una muestra de ladrillo proveniente de la zona de Cundinamarca (CUN) usada en la construcción de hornos de coquización de la región. Los datos obtenidos son mostrados en la Tabla V.

Tabla V. Resultados de la dilatometría de las muestras recolectadas

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

Es notorio en la Tabla V que el material proveniente de la zona de Cundinamarca es más sensible a los cambios dilatométricos en comparación con las muestras de ladrillo fabricadas en la zona metropolitana de Cúcuta. En el caso de la expansión, las diferencias pueden llegar hasta un 32% (entre CUC-2 y CUN). Las temperaturas de máxima dilatación (expansión) son muy variadas y no se encontraron elementos de correlación que permitan explicar este dato. El ensayo fue realizado hasta los 1200°C, evidenciando que a esta temperatura se están generando efectos de contracción en el material, producto de reacciones de alta temperatura (formación de fase vítrea y/o recristalizaciones), nuevamente la muestra de ladrillo CUN es la de mayor contracción a esta temperatura. Una vez finalizado el enfriamiento se evidenció contracciones adicionales, llegando a obtenerse valores de contracción definitiva de hasta 5,90%, nuevamente para el ladrillo de Cundinamarca, con diferencias respecto de los de Norte de Santander de hasta 161% (CUC-2 como referencia). En el caso de los ladrillos de la zona, aunque se tienen menores cambios de volumen respecto a los valores del material de Cundinamarca, los datos obtenidos siguen siendo muy altos en comparación con el material de referencia fabricado por la empresa especializada usada en este trabajo [15]

Acorde con lo anterior dos aspectos son importantes para resaltar, el primero es corroborar que la temperatura de cocción de los ladrillos estudiados es muy baja, en función de los resultados de DRX y de dilatometría obtenidos, el segundo tema tiene que ver con los efectos que puede generar estos materiales una vez puestos en funcionamiento en el horno o en los ductos de evacuación, las contracciones tan elevadas pueden ser un riesgo para la estabilidad del horno, especialmente en el techo del horno colmena, de igual manera se pueden generar grandes espacios entre el ladrillo y el mortero por donde se puede incrementar las

pérdidas de calor, hecho que es especialmente relevante en la industria cerámica, donde se requieren grandes cantidades de energía [5]. El análisis de primera derivada de estos materiales permitió identificar con mayor claridad los eventos de expansión/contracción del material. Se identificó los eventos típicos de dilatación del cuarzo entre 575°C y 580°C los cuales fueron más pronunciados en los materiales CUC-1 y CUC-2 en sintonía con los resultados de DRX, un evento de contracción muy significativo fue evidenciado en el perfil del material CUN en 968°C, este evento probablemente este asociado a la transformación de la metacaolinita a espinela o a mullita primaria acorde con lo reportado en la literatura [19] respaldando nuevamente el argumento de bajas temperaturas de cocción de este ladrillo. Pequeños cambios dilatométricos fueron evidenciados en todos los materiales en 1162°C, 1170°C posiblemente asociados a eventos de recristalización de la fase vítrea [19].

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

Tabla VI. Resultados de Cono pirométrico equivalente (PCE) de las muestras

Muestra	Cono inferior	Temperatura de ablandamiento (°C)	Cono superior
CUC-1	13	1380	14
CUC-2	14	1400	15

Este parámetro, es el de mayor uso entre los constructores de hornos a fin de escoger el proveedor de ladrillo refractario a usar en el horno colmena. Acorde con la norma técnica colombiana NTC-773 [14] los ladrillos silicoaluminos (que es donde se podría clasificar estos refractarios de estudio) presentan 5 categorías, en función de su resistencia pirosfópica. La categoría de menor resistencia se denomina “low duty” y se caracteriza porque los ladrillos deben tener una temperatura de ablandamiento superior al cono pirométrico equivalente número 15 (1430°C). Si se observa los datos de la Tabla VI ninguno de los dos materiales estudiados alcanza esta categoría, es decir ninguno llega a considerarse como refractario. Sin embargo, el ladrillo CUC-2 es el que más cerca al cumplimiento de la norma. Es importante tener en cuenta la temperatura de ablandamiento expuesta en este trabajo, a fin de definir el uso de estos materiales en la construcción de los hornos colmena. En el caso de la industria cerámica no se evidencian complicaciones para su uso en paredes y techo de horno, sin embargo, se podría tener problemas en las zonas de las hornillas y en los denominados “sacos de fuego” ya que aquí si se maneja temperaturas de trabajo muy elevadas.

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

Tabla VII. Propiedades tecnológicas de las muestras recolectadas

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

La conductividad térmica es una propiedad de mucha importancia para el diseño de hornos destinados a la industria cerámica, especialmente cuando se trata de hornos de producción por lotes como en el caso del horno colmena, donde los tiempos de duración en la etapa de cocción pueden llegar a durar hasta unas 60 horas y el costo de combustible resulta ser muy representativo dentro del costo de producción. Sobre los datos de conductividad reportados en la Tabla VII en general se pueden considerar muy altos en relación con ladrillos refractarios de referencia [15], es más los resultados no distan mucho de los reportados en la literatura para un ladrillo macizo de uso en mampostería, es decir que los ladrillos analizados no deberían ser considerados como aislantes [20-22].

Respecto a los datos de difusividad térmica, estos también son considerados como altos, favoreciéndose la transferencia de calor. Al ser comparado con un ladrillo normal de mampostería (0,52mm/s²) [23], no se evidencian diferencias significativas, es más los datos de las muestras de Cúcuta resultan más altos. Respecto de la capacidad calorífica volumétrica se entiende que un mayor valor de este término conlleva a un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio térmico.

Con relación al porcentaje de absorción de agua como ya se ha dicho con anterioridad está directamente asociada con la porosidad abierta y esta a su vez depende del grado de sinterización/vitrificación del cerámico [18]. Acorde con lo anterior los resultados de la Tabla VII dejan ver que la mayor porosidad del material de la zona de Cundinamarca se debe a que han sido sometido a temperaturas de cocción más bajas respecto a los de la zona de Cúcuta, respaldando los análisis hechos mediante DRX y dilatometría.

Los datos de la Tabla VII dejan ver también como es el comportamiento de la resistencia a la compresión de los ladrillos objeto de

estudio. Es notorio en lo resultados la relación inversa que hay entre la porosidad abierta (% absorción de agua) y la resistencia mecánica de un material cerámico, esto es a menor porosidad mayor será el valor de resistencia, en este caso el de resistencia a la compresión. Como la disminución de la porosidad abierta está fuertemente influenciada por la temperatura de cocción no es descabellado volver a inferir que estos ladrillos especialmente el de la zona de Cundinamarca ha recibido temperaturas de cocción bajas, inferior a los 1000°C.

Finalmente, en la Figura 1 se presenta los resultados de microscopía electrónica de barrido, las microfotografías fueron realizadas a 5000X a fin de realizar un mejor análisis comparativo. La principal conclusión obtenida es que en todos los materiales aún se evidencia la frontera entre granos, signo de una baja sinterización, lo cual afecta la porosidad y la resistencia mecánica.

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

Tabla VIII. Análisis microquímico de la matriz cerámica de las muestras (% atómico)

Elemento	CUC-1	CUC-2
O	56,77	53,79
Si	30,52	31,65
Al	9,36	9,32
Fe	1,99	3,27
K	0,92	1,49
Ti	0,44	0,47

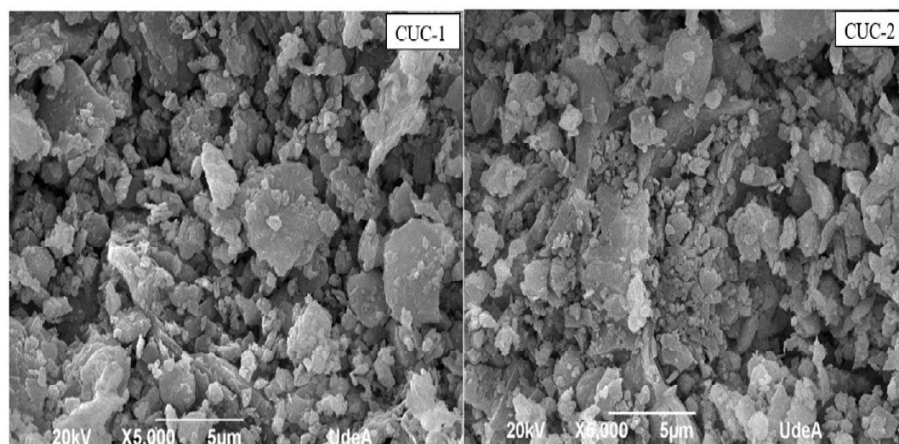


Figura 1. Fotomicrografías de las muestras observadas mediante SEM/SE.

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

Conclusiones

A partir del proceso de caracterización se logró establecer que ninguno de los materiales analizados puede ser clasificado como refractario acorde con la norma NTC-773. La baja refractariedad de estos materiales se explica por su limitada cantidad de aluminio (menor de 18%) y la escasa presencia de fases de carácter refractario como la alumina y la mullita. La correlación de los datos de difracción de rayos X, dilatometría y porcentaje de absorción de agua dejan ver que estos materiales han tenido temperaturas de cocción en fábrica muy bajas, incluso inferiores a los 1000°C. Este hecho y el efecto de la mineralogía conllevan a la obtención de altas contracciones en los ladrillos, lo cual puede generar problemas en el horno una vez este entre en funcionamiento. Los datos de conductividad térmica también permiten concluir que ninguno de los materiales puede ser considerado como refractario aislante. De los dos materiales analizados el ladrillo denominado como CUC-2 es el que presenta el mejor comportamiento para ser usado en los hornos colmena, sin embargo, es importante dejar claro que ninguno de los ladrillos estudiados posee verdaderas características refractarias y/o de aislamiento térmico. Es importante realizar mejoras en materias primas y en manejo de porosidad a fin de obtener por lo menos una clasificación de cono pirométrico equivalente N° 15 al fin de alcanzar la categoría “low duty” o de baja refractariedad. En relación con la conductividad térmica, aunque no hay un parámetro de referencia de mejora, se podría lograr mejoras significativas (hasta un 50% basado en las experiencias previas de los autores) al incluir residuos orgánicos durante la formulación de las pastas cerámicas para la elaboración de los ladrillos.

Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia a través del Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación "Francisco José de Caldas", por los recursos monetarios para el desarrollo del proyecto (convocatoria 848 de 2019). De igual forma expresar los agradecimientos al Centro de Investigación de Materiales Cerámicos de la Universidad Francisco de Paula Santander y a las empresas que donaron las muestras para el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

- [1] R. G. Prieto, C.L Guatame y S.C Cárdenas. "Recursos minerales de Colombia", vol 1. Bogotá: Servicio Geológico Colombiano, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www2.sgc.gov.co/Publicaciones/Cientificas/NoSeriadas/Documents/recursos-minerales-de-colombia-vol-1.pdf>
- [2] J. Sánchez, J. Gelves and Y- Romero-Arcos, "Caracterización tecnológica y del talento humano de las empresas fabricantes de cerámica roja ubicadas en el área metropolitana de Cúcuta", *Respuestas*, vol. 17, no. 2, pp. 71-80, 2012. <https://doi.org/10.22463/0122820X.423>
- [3] Unidad de Planeación Minero-energética, "Estudio de producción de coque y carbón metalúrgico, usos y comercialización", Bogotá: editorial de la UPME, 2012. [En línea]. Disponible: <https://bdigital.upme.gov.co/handle/001/1107?mode=full>.
- [4] J. Díaz y J. Sánchez J, *Introducción a los hornos utilizados en la industria cerámica tradicional*, Cúcuta: Editorial Universidad Francisco de Paula Santander, 2011
- [5] J. Díaz, J. Sánchez and J. Prato, "Energy-Environmental diagnosis of the ceramic sector companies in the metropolitan area of Cucuta, Norte de Santander, Colombia", *Key Engineering Materials*, vol. 663, pp. 133-139, 2016. Doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.663.133
- [6] C. Bustos y Y. Guevara, "Evaluación comparativa técnica, económica y ambiental de hornos colmena utilizando como combustible carbón, fuel Oil, gas natural y el nuevo combustible tipo CCTA", undergraduate thesis, Cúcuta: Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia, 2007
- [7] E. Vera, "Modelación de la Presión y Velocidad en el Proceso de Combustión de un Horno tipo Colmena", M.S. Thesis, San Cristobal: Universidad Nacional experimental del Táchira, 2005
- [8] F. Medall, "Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas", Ph. D. dissertation, Valencia: Universitat de Valencia, 1989
- [9] D. A. Brosnan, *Alumina-Silica Brick, in Refractories handbook*. Londres: Editorial Taylor & Francis Group, 2004
- [10] International Organization for Standardization, "Plastics — termination of thermal conductivity and thermal diffusivity — Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method", First edition, 2008. [En línea]. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/40683.html>
- [11] American Society for Testing and Materials, "ASTM C24 – 09, Standard Test Method for Pyrometric Cone Equivalent (PCE) of Fireclay and High-Alumina Refractory Materials, West Conshohocken: ASTM", 2018. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.aenor.com/>

- norma-astm-c24-09-067967
- [12] Instituto colombiano de normas técnicas y certificación, "NTC 682 Refractarios. Método de ensayo para determinar la resistencia a la compresión en frío y el módulo de ruptura de refractarios", Bogotá: Icontec 2015. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.icontec.org/gp-refractarios-metodo-de-ensayo-para-determinar-la-resistencia-a-la-compresion-en-frio-y-el-modulo-de-ruptura-de-refractarios-ntc682-2000.html>
- [13] American Society for Testing and Materials, "ASTM C20–00 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, West Conshohocken: ASTM", 2015. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.aenor.com/norma-astm-c20-00-001490>
- [14] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, "NTC 773 Clasificación de ladrillos refractarios de arcilla refractaria (silicoaluminosos o de baja alúmina) y de alta alúmina", Bogotá: Icontec, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://tienda.icontec.org/gp-clasificacion-de-ladrillos-refractarios-de-arcilla-refractaria-silicoaluminosos-o-de-baja-alumina-y-de-alta-alumina-ntc773-2018.html>
- [15] Compañía Gamma-Erecos, "Catálogo cerámica roja", [En línea]. Disponible en: https://www.gamma.com.co/catybro_refractarios/
- [16] R. Inoriza, "Introducción a los materiales refractarios", *Técnica Industrial*, vol. 248, no. 54, 2003
- [17] A. X. Moreno Erazo, "Obtención tecnológica de mullita a partir de arcillas y caolines refractarios argentinos, y alúmina calcinada o alúminas hidratadas", Doctoral dissertation, Buenos Aires: Universidad Nacional de La Plata, 2014
- [18] D. Álvarez-Rozo, J. Sánchez-Molina and J. F. Gelves, "Influence of raw materials and forming technique in the manufacture of stoneware ceramic", *Ingeniería y competitividad*, vol. 19, no. 2, pp. 93-105, 2017
- [19] S. P. Chaudhuri, "A Review on the Kaolinite-Mullite Transformation", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 36, no. 4, pp. 71-81, 1977
- [20] J. García et al., "Thermal conductivity de traditional ceramics, part II, influence de mineralogical composition", *Ceramics international*, vol. 36, pp. 2017-2024, 2010. Doi:10.1016/j.ceramint.2010.05.013
- [21] M. Lassinantti, A. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, "Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials", *Applied Clay Science*, vol. 49, pp. 269–275, 2010. Doi:10.1016/j.clay.2010.06.002
- [22] A.S Gray, C. Uher, "Thermal conductivity of mica at low temperatures", *Journal of Materials Science*, vol. 12, no. 5, pp. 959-965, 1977
- [23] J. P. Holman, J. P. Heat, *Transfer*, 9th Edition, Boston: McGraw-Hill International Book Company, 2002