
**ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ARCILLAS CAOLINITICAS PARA EL
DESARROLLO Y APLICAIÓN DE NUEVOS PRODUCTOS**

**THERMAL ACTIVATION OF KAOLINITIC CLAYS FOR DEVELOPMENT
AND APPLICATION OF NEW PRODUCTS**

Autor:

YAMILE ANDREA BERMUDEZ UPEGUI

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE MINAS

Medellín

2013

**ACTIVACION TÉRMICA DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS PARA EL
DESARROLLO Y APLICACIÓN DE NUEVOS PRODUCTOS**

Autor:

YAMILE ANDREA BERMUDEZ UPEGUI

DIRECTOR:

**OSCAR JAIME RESTREPO
I.M.M., MSc., PhD.**

TESIS DE MAESTRIA

Maestría en Ingeniería de Materiales y Procesos

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE MINAS

Medellín

2013

Este trabajo fue realizado gracias a la financiación de la Empresa Suministros de Colombia S.A; los nombres de los materiales, algunos resultados de la caracterización de los mismos, las recetas de las pastas cerámicas y algunas de las metodologías empleadas no son divulgadas en su totalidad por el autor atendiendo a un contrato de confidencialidad entre la Universidad Nacional de Colombia y la empresa Suministros de Colombia S.A.

Dedico este trabajo a mi familia y a Yomar
Andrés quienes con su apoyo y
acompañamiento me brindaron
tranquilidad, seguridad y fortaleza para
culminar de manera satisfactoria todos los
retos que hasta el momento en mi vida he
afrontado.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente al profesor Oscar Jaime Restrepo quien con su conocimiento y paciencia me ha acompañado, enseñado y apoyado no sólo en el desarrollo de esta investigación sino también en mi formación personal y académica.

Mis más sinceros agradecimientos a Samuel Olmos Betín, al laboratorio de Caracterización de Materiales, al Laboratorio Cerámico, laboratorio Químico, laboratorio de propiedades físicas, laboratorio de pinturas, laboratorio de pastas cerámicas y al laboratorio de materiales de la construcción de la empresa Suministros de Colombia S.A, por su disposición y colaboración, además estos fueron quienes permitieron y facilitaron el desarrollo de esta investigación.

Además, expreso mi agradecimiento a la empresa Suministros de Colombia S.A . por su colaboración mediante la financiación total del proyecto, así como brindarme la oportunidad de fortalecer mis conocimientos académicos permitiendo que sacara adelante mis estudios.

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE ANEXOS	11
LISTA DE GRÁFICAS.	
RESUMEN.....	14
1. INTRODUCCIÓN	
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo General	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA.....	18
3.1 Activación Térmica de Arcillas	18
3.2 Materiales Silico Aluminosos	22
4. MARCO TEORICO	25
4.1 Estructura y composición de los materiales arcillosos.....	23
4.1.1 Arcillas	23
4.1.2 Estructura	26
4.1.3 Depósitos de arcillas en el mundo.....	27
4.1.4 Puzolanas	28
4.1.5 Hidratación del cemento	30
4.1.6 Función de los materiales finos.....	32
4.1.7 Reacción Puzolánica	33
4.2 Hidratación de las mezclas de cemento y arcillas caoliníticas.....	35
4.3 Materiales silico aluminosos otra aplicación para las arcillas calcinadas	36
4.3.1 Materiales Refractarios	37
4.3.2 Refractarios de Arcillas.....	37
4.3.3 Cocción de la arcilla.....	38
4.3.4 Refractarios de chamota.....	39
4.3.5 Propiedades de los materiales refractarios	40
4.3.6 Aplicaciones industriales de los refractarios	40
4.3.7 Composición de las fases en los refractarios.....	41

5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
5.1	Exploración, delimitación y caracterización de la zona minera a investigar	43
5.2	Materiales de referencia	47
5.3	Activación Térmica.....	52
	5.3.1 Metacaolín	52
	5.3.2 Pinturas	58
	5.3.3 Pastas cerámicas	59
	5.3.3.1 Revestimiento cerámico	59
	5.3.3.2 Porcelana Sanitaria	60
5.4	Metodología para la validación de los materiales calcinados	61
5.4.1	Metacaolín.....	61
5.4.1.1	Índice de actividad puzolánico.....	61
5.4.1.2	Fabricación del mortero	61
5.4.2	Pinturas.....	69
5.4.3	Pastas cerámicas.....	70
5.4.3.1	Revestimiento cerámico	70
5.4.3.2	Porcelana Sanitaria.....	71
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
6.1	Activación Térmica.....	73
	6.1.1 Metacaolín	73
<u>1</u>	6.1.1.2 Molienda de arcillas para validar como metacaolín.....	88
	6.1.2 Pinturas	89
	6.1.3 Pastas cerámicas	90
6.2	Validación de las arcillas calcinadas con potencial de aplicación	96
6.2.1	Metacaolín.....	96
6.2.2	Pastas cerámicas.....	100
6.2.2.1	Revestimiento cerámico	100
6.2.2.2	Porcelana Sanitaria.....	101
7	CONCLUSIONES.....	104
8	RECOMENDACIONES.....	106

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** . Estructura de la caolinita
- Figura 2.** Diagrama de fases. Sistema $Al_2O_3:SiO_2$
- Figura 3.** Diagrama de fases ternario $Al_2O_3- SiO_2-FeO$
- Figura 4.** Ruta experimental
- Figura 5.** Mina Zona La Unión- Antioquia. SUMICOL S.A
- Figura 6.** Arcilla A3 desmenuzada
- Figura.7.** Estufa de Secado
- Figura.8** Metodología Activación Térmica de arcillas para obtener metacaolín.
- Figura 9.** Balanza y beaker. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura 10.**Montaje agitador térmico. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura 11.** Filtración al Vacío. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura 12.** Montaje lavado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura. 13.** Montaje lavado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura. 14.** Recuperado torta de filtrado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)
- Figura.15** Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pinturas
- Figura.16.** Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pasta de revestimiento cerámico.
- Figura. 17.** Arcilla A5 calcinada
- Figura 18.** Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pasta de Porcelana Sanitaria.
- Figura.19.** Mezcladora utilizada, (SUMICOL.S.A)
- Figura 20.** Mesa de flujo
- Figura 21.** Molde para cubos de 50 x 50 mm. (SUMICOL S.A)
- Figura.22.** Equipo de compresión (SUMICOL S.A)
- Figura 23.** Molino de bolas.Figura
- Figura 24.** a.Prensa Hidráulica- b. Colorímetro Datacolor

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición Química y pérdidas por calcinación de las arcillas elegidas en la fase de exploración minera

Tabla 2. Características Metacaolin de referencia. (SUMICOL S.A)

Tabla 3. Características Arcilla calcinada para pinturas. (SUMICOL S.A, 2013)

Tabla 4. Características Chamota referencia para Pasta de Porcelana Sanitaria (SUMICOL S.A, 2013)

Tabla 5. Características Chamota referencia para pasta de revestimiento cerámico (Sumicol S.A, 2013)

Tabla 6. Propiedades Físicas de la Arena Ottawa

Tabla 7. Propiedades Químicas de la Arena Ottawa y CA, (SUMICOL S.A)

Tabla 8. Composición química del cemento tipo I.

Tabla 9. Propiedades físicas del cemento tipo I

Tabla 10. Cantidad de material para la preparación de tres cubos de mortero de control.

Tabla 11. Cantidad de material para la preparación de tres cubos de mortero con adición puzolánica.

Tabla.12. Metodología para la validación de chamota en la pasta de revestimiento cerámico (SUMICOL S.A)

Tabla 13. Metodología para la validación de chamota en la pasta de Porcelana Sanitaria (SUMICOL S.A)

Tabla 23. Reactividad Arcilla A1.

Tabla 24. Reactividad Arcilla A2

Tabla. 25 Reactividad Arcilla A3

Tabla. 26 Reactividad Arcilla A10

Tabla. 27 Reactividad Arcilla A6

Tabla. 28 Percentiles y tiempos de molienda de Arcillas calcinadas con potencial de uso como puzolana.

Tabla 29 colorimetría para las arcillas A2 y A10

Tabla 30 Granulometria en seco de chamotas calcinadas para ser usadas en la pasta de porcelana sanitaria

Tabla 31. Resistencia a la compresión e índice de actividad puzolánica .

Tabla 32 . Diseño de mezclas para validación de chamota en pasta de RV

Tabla 33. Resultados Pastas RV cerámico

Tabla 34 Resultados Pastas Porcelana Sanitaria

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 650°C (2 horas),
- ANEXO B.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 800°C (1 horas),
- ANEXO C.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 800°C (2 horas),
- ANEXO D.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 1000°C (1 horas),
- ANEXO E.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 650°C (2 horas),
- ANEXO F.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 800°C (1 horas),
- ANEXO G.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 800°C (2 horas),
- ANEXO H.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 1000°C (1 hora),
- ANEXO I.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 650°C (2 horas)
- ANEXO J.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 800°C (1 hora)
- ANEXO K.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 800°C (2 horaS)
- ANEXO L.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 1000°C (1 hora)
- ANEXO M.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A10 calcinada a 650°C (2 horas)
- ANEXO N.** Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A10 calcinada a 800°C (1 hora)

ANEXO O .Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A10 calcinada a 800°C (2 horas)

ANEXO P .Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A10 calcinada a 1000°C (1 hora)

ANEXO Q .Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 650°C (2 horas)

ANEXO R .Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 800°C (1 hora)

ANEXO S .Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 800°C (2 horas)

ANEXO T .Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 1000°C (2 horas)

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Granulometría de las arenas Ottawa y CA.

Gráfica 2. TGA- Arcilla A1 sin calcinar

Gráfica 3. DTA- Arcilla A1 sin calcinar

Gráfica 4. DSC- Arcilla A1 sin calcinar

Gráfica 5. TGA- Arcilla A2 sin calcinar

Gráfica 6. DTA- Arcilla A2 sin calcinar

Gráfica 7. DSC- Arcilla A2 sin calcinar

Gráfica 8. TGA- Arcilla A3 sin calcinar

Gráfica 9. DTA- Arcilla A3 sin calcinar

Gráfica 10. DSC- Arcilla A3 sin calcinar

Gráfica 11. TGA - Arcilla A10 Sin Calcinar

Gráfica 12. DTA - Arcilla A10 Sin Calcinar

Gráfica 13. DSC Arcilla A10 sin calcinar

Gráfica 14. TGA Arcilla A6 Sin calcinar

Gráfica 15. DTA Arcilla A6 Sin calcina

Gráfica 16. DSC Arcilla A6 sin calcinar

Gráfica 17. TGA Arcilla A1 1400°C (30 minutos)

Gráfica 25. DRX Arcilla A10 1400°C (30 minutos)

Gráfica 19. TGA Arcilla A10 1400°C (30 minutos)

Gráfica 20. DTA Arcilla A1 1400°C (30 minutos)

Gráfica 21. DTA Arcilla A2 1400°C (30 minutos)

Gráfica 22. DTA Arcilla A10 1400°C (30 minutos)

Gráfica 23. DRX Arcilla A1 1400°C (30 minutos)

Gráfica 24. DRX Arcilla A2 1400°C (30 minuto)

Gráfica 18. TGA Arcilla A2 1400°C (30 minutos)

ABSTRACT

This research work proposes by means of the thermal activation of kaolinitic clays to develop new products. To achieve this, the starting point is materials from a mining exploration by-product, that is, it is a reject material that does not represent any value for the mining company, but to which money has been invested to know its mineralogical, chemical and physical characteristics; in this way they determine whether or not it is supplied to the different clients of the mining sector. Finding the development of new products with high added value through calcination, which allow the sector dedicated to the extraction of the aforementioned clays to expand its briefcase through the development of a new mineral processing technology such as calcination, is the main motivation of this master's thesis.

With this research project, thermal activation is explored with special emphasis as a process that gives new properties to the material, in the case of obtaining metakaolin from kaolinitic clays, the validation of this study was carried out by measuring resistance the compression of mortars with replacement of 20% of the cement by calcined kaolinitic clays, the result of the pozzolanic activity is shown, and the reactivity, internal methodology of the company SUMICOL SA, each of these procedures were developed for five kaolinitic clays at different temperatures and residence times.

KEY WORDS: thermal activation, clays, puzzolans, Kaolin,

RESUMEN

Este trabajo de investigación propone mediante la activación térmica de arcillas caoliníticas desarrollar nuevos productos. Para lograr esto se parte de materiales provenientes de un subproducto de exploración minera, es decir es un material de rechazo que para la empresa minera no representa ningún valor, pero al que se le ha invertido dinero para conocer sus características mineralógicas, químicas y físicas; de esta manera determinan si se suministra o no a los diferentes clientes del sector minero. Encontrar el desarrollo de nuevos productos con alto valor agregado mediante la calcinación, que le permitan al sector dedicado a la extracción de las arcillas mencionadas ampliar su portafolio mediante el desarrollo de una nueva tecnología de procesamiento de minerales como la calcinación, es la principal motivación de esta tesis de maestría.

Con este proyecto de investigación se explora con especial énfasis la activación térmica como un procesamiento que otorga nuevas propiedades al material, es el caso de la obtención de metacaolín a partir de arcillas caoliníticas, la validación de este estudio se realizó mediante la medición de la resistencia a la compresión de morteros con reemplazo de un 20 % del cemento por arcillas caoliníticas calcinadas, se muestra el resultado de la actividad puzolánica, y la reactividad, metodología interna de la empresa SUMICOL S.A, cada uno de estos procedimientos fueron desarrollados para cinco arcillas caoliníticas a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

Otro ámbito de interés fue el campo de las pinturas, en donde se evaluó el potencial de uso de dos arcillas calcinadas a dos temperaturas diferentes, la validación de estos nuevos desarrollos de productos se llevó a cabo mediante la medición de la colorimetría como principal requerimiento antes de probar en bases para el sector pinturero y por último se evaluó la posible aplicación en pastas cerámicas, específicamente en dos formulaciones, una para porcelana sanitaria en donde se usan chamotas con altos contenidos de Mullita, para este caso se evaluaron tres arcillas calcinadas a 1400°C y para revestimiento cerámico se evaluó una arcilla calcinada a 800°C.

1. INTRODUCCIÓN

El sector minero, ha venido realizando la explotación y caracterización del suelo de diversas regiones colombianas, en busca de materiales con el potencial necesario para abastecer el sector industrial. En esa búsqueda de materiales se identifican gran variedad de arcillas, que por sus características, obligan a que las empresas mineras para cumplir con las especificaciones pactadas con los clientes deban rechazar lotes en los que se ha invertido dinero para conocer sus características.

Uno de los materiales extraídos de la corteza terrestre en mayor cantidad es la arcilla y se utiliza desde hace muchos años como mineral industrial, con multitud de aplicaciones según sus propiedades. Estas propiedades son características de cada tipo de arcilla, y están ligadas a la conformación del suelo, la región de extracción, su arreglo estructural, presión y temperatura. Estas singularidades son las que hacen que el material explotado no cumpla con todos los requerimientos necesarios para la posterior utilización en ciertos tipos de industrias, tal es el caso de pastas cerámicas, esmaltes, pinturas, vidrios, alimentos animales, insumo farmacéutico, entre otros.

Actualmente las industrias que suministran materias primas para el sector cerámico son empresas que dentro de su portafolio tienen materiales como las arcillas caolínicas, que en su totalidad y por su naturaleza no cumplen con las características necesarias para los clientes, quedándose en la mina un material rechazado o descartado con potencial de uso en otros sectores. Estas empresas encargadas de la extracción minera no poseen una alternativa eficiente de uso de estos materiales. Este material rechazado no presenta ningún beneficio, por esto se derivan varias motivaciones como lo es la tecnológica, enfocada a identificar la viabilidad productiva a escala de laboratorio, de arcillas caoliníticas activadas térmicamente, ligado al aporte en innovación que se le brinda a la empresa minera en poder incursionar en nuevos mercados mediante la aplicación de una variante tecnológica como lo es la calcinación de arcillas dentro de su proceso productivo. La motivación científica de éste, es la obtención a escala laboratorio de metacaolín a partir de arcillas caoliníticas activadas

térmicamente y la generación de cambios en las propiedades de materiales silico- aluminosos para aplicaciones en pastas cerámicas y en pinturas. Se identifica una motivación ambiental, que recae en la posibilidad de aprovechar todo el material explotado en las minas, y no incurrir en la devolución de los lotes de arcillas que actualmente no son atractivos para los clientes que el renglón minero posee actualmente, teniendo como base que la explotación minera cuentan con varias fases, en todas se incluyen como factores primordiales el control en el paisaje, el manejo de vegetación, del suelo y de las aguas . También se identifica una motivación económica, plasmada en la necesidad que poseen las industrias dedicadas a la actividad minera en incursionar en nuevos mercados abriendo el portafolio de materiales. Además, otorgar valor agregado a materiales que actualmente no son comercializados.

Este texto contiene básicamente 3 capítulos, de los cuales el primero presenta unos antecedentes junto con un marco teórico que plantea los fundamentos para la realización de este proyecto. El siguiente capítulo muestra la metodología experimental utilizada durante toda la investigación, en el que se expone los procedimientos seguidos desde la elección del material en la mina hasta la caracterización del material final luego de ser activado térmicamente para su validación en diferentes posibles usos. Finalmente, el último de estos 3 capítulos muestra los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar, a escala de laboratorio, mediante la activación térmica de arcillas caoliníticas nuevos productos y encontrar sus posibles aplicaciones.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar la temperatura óptima que permita la activación térmica de las arcillas caoliníticas que garantice la obtención de nuevos productos.
- Validar, a escala de laboratorio, la producción de puzolanas a partir de arcillas como alternativa de obtención de metacaolín.
- Validar, a escala de laboratorio, nuevos productos obtenidos a partir de la activación térmica de arcillas caoliníticas como posibles materias primas para pinturas y pastas cerámicas.

3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

3.1 ACTIVACIÓN TÉRMICA DE ARCILLAS CAOLINITICAS

Cuando la arcilla es sometida a tratamientos térmicos adecuados, se forman en ella compuestos puzolánicos activos debido a las reacciones y las transformaciones en las que, junto a la estructura, constitución mineralógica de partida, la composición química, además de variables como la temperatura y el tiempo de tratamiento (Calleja J., 1968).

Varios autores han estudiado la influencia en las propiedades del cemento puzolánico, las variables involucradas en el proceso de obtención de puzolanas a partir de la calcinación de arcillas encontradas en su región:

Murat M. (1983 a y b) estudio tres muestras de arcillas caoliníticas provenientes de Francia. Las caracterizó mediante DRX, FTIR, SEM, DTA, determinando el porcentaje de Caolinita y la cristalinidad de la misma. Todas las muestras fueron calcinadas a 730 °C durante 6 horas. Analizó las fases formadas durante la hidratación con Ca(OH)_2 utilizando DTA. Determinó que las impurezas presentes, el tamaño de grano y la cristalinidad de la Caolinita influyen en las fases hidratadas obtenidas y en la resistencia a la compresión desarrollada. Ambroise J. et al. (1985), continúa en esta línea de investigación junto a Murat y determinan la relación entre la metacaolinita y el Ca(OH)_2 , que proporciona la mejor resistencia a la compresión, así como también las condiciones óptimas de curado.

Salvador S. (1995), analizó muestras de arcillas caoliníticas procedentes de Morbihan y Montguyon, con superficies específicas de 13,4 y 11,2 m²/g. La variable analizada fue la temperatura de calcinación (entre 500 y 1000 °C). El tiempo de calcinación se mantuvo constante en 5 horas. Analizó la influencia en el porcentaje de deshidroxilación y en la resistencia a la compresión a los 28 días, comparó los resultados con los obtenidos cuando se realizaba calcinación flash. Obtuvo mejores resultados en este último caso y no encontró diferencias concluyentes, acerca de la influencia de la temperatura utilizada en la calcinación tradicional.

Bich Ch. (2005); Bich Ch. et al. (2009), analizaron tres arcillas caoliníticas diferentes, dos de diferentes regiones de Brasil y una de Bretaña, Francia. Antes de la calcinación determinaron la composición química de las muestras, y las caracterizaron mediante DRX, FTIR, DTA, d50 y SBET. Las variables analizadas fueron: la temperatura de calcinación (500, 650, 700, 750 y 850 °C) y el período de calcinación (3, 10, 30, 45, 60, 300, 900 min.). El porcentaje de deshidroxilación de las muestras calcinadas lo determinaron utilizando DTA obteniendo diferentes temperaturas de calcinación y período para la deshidroxilación total de cada muestra: para la primera, 650 °C durante 5 horas; para la segunda, 650 °C durante 5 horas; y para la tercera, 650 °C durante 45 minutos. La tercera presentó mayor desorden y cantidad de defectos en la superficie, resultando la más fácil de deshidroxilar y con mayor actividad puzolánica en los primeros 7 días. La actividad puzolánica de las muestras calcinadas la determinaron midiendo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ residual a los 7, 28 y 90 días por DTA, en una mezcla hidratada de 50% arcilla caolinítica y 50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

De Oliveira M.P. y Barbosa N.P. (2006) estudiaron una arcilla caolinítica procedente de Paraíba, Brasil. Antes de la calcinación, la muestra fue molida con dos finuras diferentes: una hasta 100% pasante por tamiz 75 mm y otra hasta 100% pasante por tamiz 45 mm, y analizada mediante DTA/TG. Las temperaturas de calcinación utilizadas fueron de 700, 800 y 900 °C por un período de 2 horas. La otra variable analizada fue el porcentaje de reemplazo en el cemento: 10, 20, 30 y 40%. La influencia de las distintas variables (molienda de la arcilla, temperatura de calcinación y porcentaje de reemplazo) fue determinada por DRX y resistencia a la compresión a los 7, 28 y 90 días. El material más fino fue el que mostró mejor resistencia. Concluyeron para la muestra en estudio que cuando la arcilla se calcina a 700 °C, se puede utilizar un reemplazo del 30% en el cemento.

Chakchouk A. et al. (2006) trabajaron con arcillas caoliníticas procedentes de diferentes regiones de Túnez: Mednine, Zarmdine, Gabes y Tabarka. Realizaron la caracterización química, mineralógica y física de las muestras, utilizaron diferentes temperaturas de calcinación 600, 700 y 800 °C y un tiempo de residencia de 5 horas. La actividad puzolánica la evaluaron mediante resistencia a la compresión, determinando que las muestras

correspondientes a la región de Tabarka con elevado contenido de Caolinita, presentaron la mayor actividad puzolánica, seleccionando como temperatura óptima 700 °C.

Samet B. et al. (2007) realizaron estudios a partir de arcilla caolinítica de la región de Tabarka en Túnez, continuando con el trabajo de Chakchouk A. et al. (2006). Analizaron la influencia de la temperatura de calcinación (entre 700 y 800 °C), la superficie específica Blaine de la arcilla calcinada (430 a 700 m²/kg) y el porcentaje de reemplazo en el cemento (10 a 30%); mientras que el tiempo de calcinación lo fijaron en 5 horas. El efecto de estas variables fue determinado a partir de la medición de la resistencia a la compresión del cemento con adición de arcilla calcinada a los 7, 28 y 91 días, concluyendo que las propiedades mecánicas del cemento son gobernadas por el porcentaje de reemplazo en el cemento y la finura de la arcilla calcinada. También demostraron que aumentando la finura de la arcilla calcinada era posible aumentar el porcentaje de reemplazo en el cemento. El óptimo obtenido consistió en un reemplazo de arcilla calcinada de 30%, superficie específica de 770 m²/g y 700 °C como temperatura de calcinación durante 5 horas (valor fijo).

Posteriores estudios utilizando las arcillas caoliníticas de Tabarka (Chakchouk A. et al., 2009), fueron llevados a cabo para analizar la influencia del tiempo de calcinación de la arcilla (1,32 a 4,68 h), la temperatura de calcinación (615 a 784 °C), el porcentaje de arcilla calcinada en el cemento (11.59 a 28.41%). Mediante la resistencia a la compresión medida a los 7, 28, 90 y 180 días, se seleccionó el tratamiento térmico y porcentaje de reemplazo que garantizara la mejor actividad puzolánica. Los autores concluyeron que las propiedades mecánicas son gobernadas por la temperatura de calcinación y el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada en el mismo. También demostraron que cuando se incrementa la temperatura de calcinación es posible aumentar el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada. El óptimo hallado correspondió a un 25% de reemplazo de arcilla calcinada durante 3 horas a 750 °C. He Ch. et al. (1995) realizaron comparaciones entre una arcilla caolinítica de Dinamarca y cinco arcillas estándar: Illita, Ca-Montmorillonita, Na-Montmorillonita, mica/esmectita y sepiolita. Además del tipo de arcilla, la otra variable estudiada fue la temperatura de calcinación, entre 550 y 950 °C. Los parámetros analizados fueron: demanda de agua (Agua/Cemento+Arcilla), superficie específica, porcentaje de fase amorfa, resistencia a la

compresión a los 28 días. Para las arcillas caoliníticas y la Illita, la demanda de agua no disminuye significativamente con el aumento de la deshidroxilación como en las otras arcillas. La capacidad de rehidratación se ve disminuida o destruida cuando la temperatura de calcinación tiene valores correspondientes a la deshidroxilación total. Obtuvieron una buena correlación lineal positiva entre Agua/Cemento+Arcilla y superficie específica BET. Las arcillas caoliníticas y Na-Montmorillonita muestran un aumento importante en el porcentaje de fase amorfa con el aumento de la temperatura de calcinación, y una abrupta caída a los 900 °C, no así las otras arcillas. Analizando la resistencia a la compresión, la mejor actividad puzolánica para una arcilla caolinítica fue para una temperatura de calcinación de 650 °C.

Shvarzman A. et al. (2003), estudiaron una arcilla caolinítica local (Negev Minerals, Israel) en comparación con un caolín estándar (EEUU) y otra artificial. La superficie específica de la arcilla local sin calcinar fue de 18,3 m²/g. Analizaron el efecto de la temperatura de calcinación (entre 400 y 700 °C) dejando fijo el tiempo de calcinación en 5 horas.

Determinaron un aumento del contenido de fase amorfa con el aumento de la temperatura de calcinación, y un aumento en la resistencia a la compresión a los 7, 28 y 90 días al aumentar el contenido de fase amorfa.

Kakali G. et al. (2001), analizaron cuatro arcillas procedentes de diferentes regiones de Grecia, con diferente contenido de Caolinita. Las muestras fueron caracterizadas mediante análisis químico, DRX, FTIR, DTA. Determinaron que poseían diferencias en el contenido de Caolinita y en la cristalinidad de la misma. Estudiaron la actividad puzolánica mediante el ensayo de Chapelle, concluyendo que la cristalinidad de la Caolinita influye en la actividad puzolánica de la metacaolinita obtenida: cuando se utiliza Caolinita con elevada cristalinidad, se obtiene metacaolinita menos reactiva. El estudio de las arcillas griegas fue ampliado (Badogiannis E. et al., 2005 a), incorporando el análisis de la temperatura de calcinación (550 a 950 °C durante 3 horas) y la medición de la resistencia a la compresión en mezclas de cemento y arcilla calcinada. Determinaron que para porcentajes medios de Caolinita (40 a 50%) y bajos de Alunita (5 a 7%), la temperatura de calcinación que garantizaba la mejor actividad puzolánica era 650 °C, mientras que para mayores contenidos de Alunita (22%), 850

°C. También analizaron el porcentaje de reemplazo de arcilla calcinada (0, 10 y 20%), obteniendo como valor óptimo el 20 % (Badogiannis et al., 2005 b).

Janotka I. et al. (2010), estudiaron la actividad puzolánica de arcillas caoliníticas calcinadas de Eslovaquia, con contenido medio de metacaolinita (30 a 40%). Determinaron que la mayor actividad puzolánica medida mediante resistencia a la compresión en pastas de cemento, se correspondía con la muestra de mayor contenido de metacaolinita y mayor superficie específica.

De la anterior revisión bibliográfica se concluye que las características mineralógicas y estructurales de las arcillas dependen del proceso de formación sufrido, por lo que varían según la región. Diversos autores han estudiado las variables que influyen en la actividad puzolánica de las arcillas correspondientes a su país, coincidiendo en la importancia del porcentaje del mineral Caolinita, la temperatura de calcinación y el porcentaje de reemplazo en el cemento. Se considera interesante estudiar las arcillas de rechazo de la exploración minera, para el caso particular de esta investigación son las arcillas de la zona La Unión-Rionegro predios pertenecientes a la empresa SUMICOL S.A, como potenciales puzolanas, caracterizarlas y evaluar las variables a tener en cuenta en su utilización.

3.2 MATERIALES SILICO ALUINOSOS

Hasta mediados del siglo XVIII las piedras naturales fueron los materiales refractarios más utilizados en los revestimientos de los hornos. Hacia esas fechas aparecieron en el mercado los ladrillos de arcilla cocida (ladrillos silico aluminosos de bajo contenido en alúmina), que debido a su amplia adaptabilidad a muchas aplicaciones de los hornos rápidamente experimentaron un gran desarrollo.

Hay que señalar que las piedras naturales siguieron utilizándose para la construcción de hornos hasta finales del siglo XIX debido al mayor coste de estos primeros ladrillos silico-aluminosos y a su pobre resistencia a las temperaturas altas. Las piedras naturales como la

cuarcita, incluso, se utilizaban hasta hace poco tiempo para el revestimiento de los convertidores Bessemer.

En Asturias se revistieron los convertidores, incluso después de la guerra, con cuarcitas de Galdacano (Vizcaya). Como los ladrillos silico-aluminosos ordinarios no soportaban las condiciones más extremas surgió la necesidad de buscar nuevos materiales refractarios, así la atención se centró en el carácter refractario del caolín y otros materiales arcillosos con un contenido en Al_2O_3 del 50 % o más. Estos materiales poseen alta refractariedad y buena resistencia al choque térmico y fueron usados, en primer lugar, en la zona caliente de los hornos rotatorios de cemento. Posteriormente su uso se extendió a la industria siderúrgica. Así en el año 1740 Benjamín Huntsmafl, un fabricante de relojes de Doncaster, no estando satisfecho con la calidad del acero que usaba en la fabricación de los muelles de sus relojes, se interesó por la fabricación del acero y comenzó una serie de experimentos con el objeto de mejorar su calidad.

Huntsman percibió que la falta de homogeneidad era el principal defecto y concibió la idea de fundirlo en crisoles para mejorar su calidad. Lógicamente se encontró con que no había ningún material para hacer los crisoles que aguantase la temperatura necesaria para fundir el acero (1500 -1600 0C), se le presentó, pues, la dificultad de obtener un material que si la resistiese. Experimentó con muchos tipos de arcillas y otros materiales refractarios disponibles en la época y, finalmente, después de varios años de trabajo encontró que los materiales refractarios fabricados a partir de una mezcla de ciertas arcillas de Derbyshire y Stourbridge junto con cantidades adecuadas de arcilla china y polvo de coque, si aguantaban la temperatura requerida. Los crisoles refractarios que desarrolló tenían forma de barril.

Posteriormente a los ladrillos de arcilla cocida aparecieron los ladrillos de sílice. Sin embargo, los primeros ladrillos de sílice, unidos entre sí con mortero de cal, se emplearon en Persia hacia el año 500 a. de C. en la construcción del palacio de Darío. Dichos ladrillos parece ser que estaban cocidos a unos 1200 °C y se utilizaron solamente en la construcción.

Como refractarios los primeros fueron fabricados hacia el año 1842 en Inglaterra por W. W. Young fabricante de porcelana, utilizando una roca que se encontraba en el Valle de Neath, al Sur de Gales, y que recibía el nombre de Dinas, de ahí el nombre de ladrillos de Dinas dado durante muchos años a los ladrillos de sílice, y que todavía se encuentra en alguna literatura. La roca Dinas está compuesta esencialmente de sílice con pequeñas impurezas de alúmina, óxido de hierro y cal.

La industria de los materiales refractarios ha experimentado una extraordinaria evolución en los últimos 20 años, como consecuencia de las nuevas y cada vez más exigentes especificaciones impuestas por la industria consumidora. Esto se ha traducido, no solo en un más estricto control de las materias primas y en una mejora en los procesos de fabricación, sino también en el aporte científico de técnicas que, utilizadas tanto en la metalografía como en la físico-química de materiales, han permitido el establecimiento de los diagramas de equilibrio de fases de óxidos potencialmente utilizables como refractarios por su elevado punto de fusión (Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgO , etc.), lo que ha supuesto un mejor conocimiento de la influencia de las impurezas presentes, a la temperatura y condiciones reales de trabajo de cada tipo de material.

Igualmente el avance en los estudios microestructurales han permitido prever, tanto el comportamiento ante el ataque químico o erosión de las escorias y gases presentes como una mejor evaluación de las propiedades termomecánicas requeridas a los revestimientos refractarios. El desarrollo anterior se ha producido, fundamentalmente, en los países más desarrollados, que han orientado de forma progresiva su producción hacia materiales de más alta tecnología, con volúmenes más reducidos de fabricación y rendimientos mucho mayores.

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 silico aluminosos 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 purzas razonable, poseen cierta refractariedad y por consiguiente empleadas en la fabricación de los refractarios de arcilla\ chamota; imparten 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 (1300-1500°C), el cuarzo se presenta inerte en la estructura, actuando como relleno no plástico.

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

4. MARCO TEORICO

4.1 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LOS MATERIALES ARCILLOSOS

4.1.1. Arcillas

Las rocas ígneas se originan por el enfriamiento de magmas, que surgen de masas fundidas procedentes del interior de la Tierra. Las arcillas son el producto de la disgregación parcial o total de las rocas ígneas por acción del agua, los agentes atmosféricos (fundamentalmente CO₂), la temperatura y la presión, durante muy largos períodos de tiempo (eras geológicas: millones de años). Por tal razón, el término arcilla no corresponde a una composición química o mineralógica definida; las arcillas son mezclas de diversas especies minerales, según la composición de la roca matriz y el proceso de meteorización sufrido (Kingery W.D. et al., 1976; Mari E.A., 1998). Por esto, el estudio de las arcillas y la evaluación de sus yacimientos, que por los mismos motivos presentan una elevada heterogeneidad, es complejo.

Las arcillas están formadas por distintas especies mineralógicas, que según su preponderancia le confieren sus peculiares características. Las arcillas además de los minerales de arcillas propiamente dichos, poseen sílice libre que generalmente es cuarzo cristalino de tamaño mayor a 10 micrones, carbonatos de diversos tamaños, feldespatos generalmente alcalinos y alcalinotérreos, compuestos de hierro y titanio, sales solubles, materia orgánica y residuos carbonosos. Así por ejemplo, el término caolín designa una arcilla con un elevado porcentaje de Caolinita y un bajo contenido de impurezas en general, especialmente óxido férrico; una arcilla illítica tendrá el mayor porcentaje del mineral Illita y una arcilla esmectítica el mayor porcentaje de algunos de los minerales del grupo de las esmectitas, por ejemplo Montmorillonita.

En 1995 la AIPEA (Asociación Internacional Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) redefinieron el término "arcilla". De esta manera, la palabra arcilla se refiere al material "natural" compuesto fundamentalmente por "mineral de grano fino", el cual es generalmente "plástico" con apropiada cantidad de agua, que endurece cuando se lo seca al aire o calcina. Generalmente, la arcilla está constituida por "filosilicatos" pero puede contener otros materiales que imparten plasticidad y que endurecen con el secado.

Las arcillas son, por definición, sólidos de granos finos y muchas de sus aplicaciones derivan de ello. Son "filosilicatos" porque los iones de su estructura están arreglados en series de planos paralelos, los cuales están fuertemente unidos en forma de láminas.

4.1.2. Estructura

Los minerales arcillosos se pueden describir por estructuras de capas de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ tetraédricas en combinación con capas octaédricas de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ (Gibbsite) o $\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$ (Brucite). Las arcillas que tienen una capa tetraédrica y una capa octaédrica son las 1:1 (TO), las que tienen una capa octaédrica entre dos tetraédricas son las 2:1 (TOT).

El grupo de la Caolinita dentro de las arcillas es del tipo 1:1. La estructura de la Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se muestra en la Figura 1, cada lámina consiste en una capa tetraédrica de sílice vinculada a una capa octaédrica de alúmina, cuya estructura es muy similar a la de la gibbsite salvo que algunos hidroxilos son sustituidos por oxígenos.

Se debe tener en cuenta que las láminas individuales (1:1) no están vinculados entre sí; semantienen unidas únicamente por interacciones Van der Waals, que son muy débiles (Kingery W.D. et al., 1976; Gutiérrez Ríos E., 2000; White W.M., 2005).

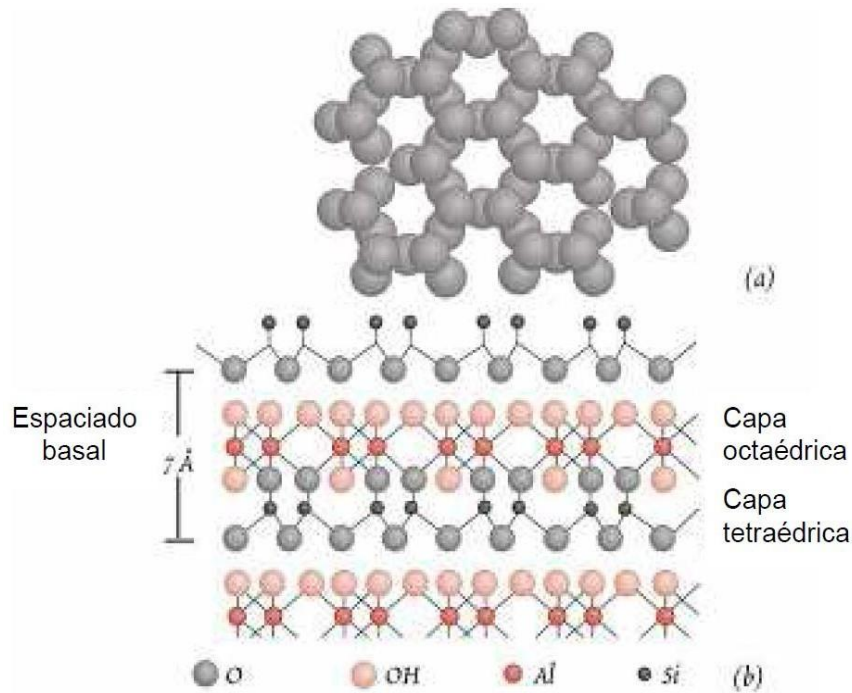


Figura 1. Estructura de la caolinita. (a) Vista de la capa tetraédrica. (b) Vista de corte (White W.M.,2005).

4.1.3 Depósitos de arcilla en el mundo

Arcillas caoliníticas

El mercado mundial de arcillas caoliníticas posee tres áreas de producción de gran importancia: los caolines sedimentarios de Georgia y Carolina del Sur en los Estados Unidos; los caolines primarios en Cornwall, zona del suroeste de Inglaterra; los caolines sedimentarios en el bajo Amazonas, Brasil. Estas arcillas caoliníticas son de alta calidad

(elevado contenido de Caolinita y características físicas adecuadas) por lo que se las puede utilizar en la industria del papel. Otros depósitos de arcillas caoliníticas de importancia regional se encuentran en Australia, Argentina, República Checa, China, Francia, Alemania, Indonesia, Irán, México, Corea del Sur, España, Turquía y Ucrania. Las propiedades de este mineral han permitido su utilización en la industria del papel, materiales refractarios, cerámica, fibra de vidrio, cemento, caucho y plásticos, pinturas, catalizadores, cerámica, fibra de vidrio, cemento, caucho y plásticos, pinturas, catalizadores (Murray H., 2002).

La industria del papel es el mayor consumidor de arcillas caoliníticas, sin embargo esta industria necesita de arcillas con un elevado contenido de Caolinita (denominadas caolín) e impurezas no abrasivas, para evitar el desgaste de los equipos utilizados durante el procesamiento. La presencia de impurezas duras como el cuarzo y los feldespatos, aumentará la abrasividad de la arcilla caolinítica (Kogel J.E. et al., 2006). El tratamiento de las arcillas caoliníticas para eliminar estas impurezas es técnicamente complejo y costoso. Por esto, la utilización de arcillas caoliníticas como puzolanas en cemento, es una buena alternativa cuando no poseen las características necesarias en la industria del papel.

En cada región del mundo, la utilización de arcillas caoliníticas como puzolanas depende de varios factores: la presencia de impurezas que no favorecen su utilización en las industrias del papel, refractarios o cerámicas, la existencia de depósitos del tamaño adecuado, fácil acceso, cercano a la zona de producción de cemento y con propiedades constantes; la presencia de puzolanas naturales o artificiales en la región. Si los depósitos de arcillas caoliníticas se encuentran alejados, el impacto económico o medioambiental del transporte comienza a ser una desventaja. Por otro lado, la posibilidad de obtener propiedades constantes utilizando arcillas de depósitos de gran tamaño es una ventaja sobre otras puzolanas naturales (Kogel J.E. et al., 2006).

4.1.4 Puzolanas

Las puzolanas son silicatos o aluminosilicatos que por sí solos poseen ningún o poco valor cementicio, pero que al ser llevadas a tamaños de partícula muy finos y en la presencia de agua, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio para formar compuestos que tienen

propiedades cementantes. Mediante el SAI (Strength Activity Index) o el índice de actividad puzolánico, se determina la efectividad de las puzolanas para actuar en los morteros de cemento y éste se evalúa midiendo la proporción en que la resistencia del mortero se ve afectada por la adición de la puzolana, así:

$$\%SAI = \frac{\text{Resistencia Mortero Con Puzolana}}{\text{Resistencia Mortero Patrón}}$$

Las puzolanas según su origen, se pueden clasificar en dos grandes grupos: las naturales y las artificiales. Las naturales son aquellas que tienen carácter puzolánico por sí mismas, sin ningún tratamiento especial de activación que no sea el de la molienda; las artificiales son aquellas que resultan de tratamientos térmicos de activación. Se puede considerar un tercer grupo intermedio, constituido por aquellas puzolanas naturales que, como las artificiales, se someten a tratamientos térmicos de “ennoblecimiento” para incrementar su actividad; así, son naturales por su origen y artificiales por el tratamiento a que se someten. (Poveda Ramos)

Puzolanas Naturales y Artificiales

Las puzolanas naturales, a excepción de la tierra diatomácea, se derivan de rocas volcánicas y minerales. Durante las erupciones volcánicas el enfriamiento rápido del magma, compuesto en su mayoría por aluminosilicatos, da como resultado la formación de fases vítreas desordenadas con textura porosa y de elevada área superficial, lo que las hace activas (Poveda Ramos).

Las puzolanas artificiales, son subproductos o desechos de la industria, pertenecen a este grupo (ASTM C618-03):

- Las cenizas volantes (fly ash), son los residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica, de los polvos que acompañan a los gases de la combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados.

- El humo de sílice (sílice fume), es un subproducto de la obtención del ferrosilicio. Se reduce en horno eléctrico óxido de hierro muy puro con sílice, recogándose del humo generado, mediante un filtro electrostático, partículas de muy pequeño diámetro formadas principalmente por sílice muy reactiva.
- Las arcillas naturales activadas mediante procesos térmicos adecuados (como los subproductos de la industria del ladrillo cocido) están constituidas de filosilicatos estructuralmente desordenados (metacaolinita principalmente), cuarzo, ilita, óxidos de hierro, etc.; los minerales mas prometedores para la fabricación de puzolanas son las caolinitas y montmorillonitas, cuyas propiedades puzolánicas se desarrollan por tratamiento térmico entre 600°C y 800°C, dependiendo del tipo de arcilla.
- Rellenos calizos, son compuestos de carbonato cálcico en forma de calcita (superior al 85 %), que molidos conjuntamente con el clinker Pórtland, en proporciones determinadas, afectan favorablemente las propiedades y comportamiento de los morteros y hormigones, tanto frescos como endurecidos. Su acción principal es de carácter físico: dispersión, hidratación, trabajabilidad, retención de agua, capilaridad, permeabilidad, retracción, figuración. (ASTM C618-03)

4.1.5 Hidratación del cemento

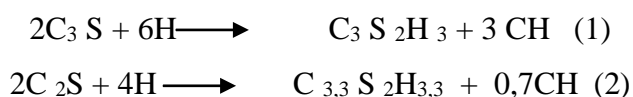
El cemento Pórtland (CP) está constituido por clinker molido, al cual se le agrega un pequeño porcentaje de yeso. El clinker está constituido por cuatro fases principales: silicato tricálcico (C_3S), β -silicato dicálcico ($\beta-C_2S$), aluminato tricálcico (C_3A) y solución sólida de ferrito-aluminato de calcio (con composición comprendida aproximadamente entre C_2F y C_6A_2F , y que con frecuencia se acerca al C_4AF)¹. El C_3S y el C_2S no se encuentran en forma pura en los CP, la variedad C_3S que contiene A y M como impurezas se denomina alita.

¹ Se utiliza nomenclatura abreviada de la química del cemento: C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , F = Fe_2O_3 , M = MgO, H = H_2O , S = SO_3 , C = CO_2 .

El yeso (sulfato de calcio dihidratado) que se añade tiene por objetivo modificar las reacciones iniciales de los aluminatos con agua, ya que estas suelen ser muy rápidas (Taylor H.F.W., 1967).

Cuando se mezcla el clinker con agua, ésta se satura rápidamente en hidróxido de calcio (CH) producido por la hidrólisis del C_3S (ec .1), y en aluminato cálcico. También se disuelven con rapidez los hidróxidos alcalinos (Na^+ y K^+) presentes en el clinker. El C_2S reacciona con el agua (ec.2) mucho más lentamente que el C_3S . Esto se debe a que los iones están empaquetados más densamente en el C_2S , mientras que la estructura del C_3S posee poros (Bernal J. et al., 1952). El silicato de calcio hidratado (CSH) obtenido como producto en las ecuaciones 1 y 2, es una tobermorita.

La composición del C-S-H cambia en el curso de la hidratación, y también con la temperatura. Kantro D.L. et al. (1962) observaron relaciones C/S variables desde 1,5 a 1,7 para C-S-H en el intervalo de temperaturas de 5 a 50 °C. Las propiedades cementantes del C-S-H son proporcionadas por las fuerzas existentes en la superficie de este material. La magnitud de estas fuerzas superficiales depende de la naturaleza y extensión de la superficie, por lo que estas son dos propiedades importantes del C-S-H (Taylor H.F.W., 1967).



Cuando el C_3A se hidrata en agua, el producto de hidratación es una mezcla de crecimiento cristalino de C_2AH_8 y C_4AH_{13} (Steinour H.H., 1951), o más probablemente de C_2AH_8 y C_4AH_{19} (Roberts M.H., 1957). Cuando la relación C/A vale 3, la solución se halla aproximadamente semisaturada en CH y contiene alrededor de 0,1 g de A en un litro de solución, y si la relación C/A es 4, la solución está saturada en CH y la solubilidad del A es de solamente unos pocos miligramos por litro (Steinour H.H., 1958). Cuando la solubilidad de la alúmina es baja, se podría esperar que las partículas de C_3A se recubriesen rápidamente de una película de C_4AH_{19} , que retrasaría la posterior hidratación, por lo que cualquier agente que aumente la solubilidad de la alúmina revertirá este proceso (Taylor H.F.W., 1967).

El yeso, reacciona con los aluminatos cálcicos para formar algunos de los siguientes productos: trisulfoaluminatocálcico hidratado (ettringita) y monosulfoaluminatocálcico hidratado (MS) (Taylor H.F.W., 1967). Estos pertenecen a dos grupos de minerales: fases AFt y AFm. La ettringita se encuentra dentro del grupo AFt, debido a que contiene tres (tri-t) moléculas de CaSO_4 , esto se comprende si la fórmula se escribe como: $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. El MS pertenece al grupo AFm, ya que contiene una (m-mono) molécula de CaSO_4 , su fórmula química puede escribirse como $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. La estructura básica de los compuestos AFm consiste en capas de iones octaédricos $\text{M}(\text{OH})_6$, como brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) o portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pero con un tercio de los iones M^{2+} sustituido por un ión trivalente, principalmente Al^{3+} y en menor porcentaje Fe^{3+} . Debido a esto, las capas poseen cargas positivas y el espaciado de la capa intermedia es mayor al determinado en la brucita o en la portlandita, dada la necesidad de intercalar aniones para balancear las cargas, quedando también espacio disponible para moléculas de agua adicionales. El anión contenido entre capas es sensible a las composiciones del cemento: en CP los aniones son el hidróxido, sulfato y carbonato, mientras que en cemento de escoria, el anión es un aluminio silicato (Matschei T. et al., 2007). Cuando se trabaja con CP (clinker y yeso) se forma ettringita en la primera etapa de hidratación, siendo luego reemplazada por MS cuando la razón $\text{C}_3\text{A}/\underline{\text{S}}$ es mayor que uno y menor que tres. Esto se debe a que con el avance de la hidratación, aumenta la cantidad de alúmina disponible, por lo que disminuye la relación sulfato/alúmina, la cantidad de ettringita es menor y la cantidad de MS es mayor, ya que en este último la relación sulfato/alúmina es menor: el porcentaje en masa del sulfato en la ettringita es del 19,1% y en el MS del 12,9% (Matschei T. et al., 2007). El sulfato está disponible ya que en contacto con el agua, el yeso es fácilmente soluble, mientras que la mayor parte de C_3A está contenida dentro de los granos de cemento sin acceso inicial al agua, por lo que la alúmina se va liberando en forma gradual, y si la alúmina disponible no es suficiente, todo el sulfato estará presente como MS.

4.1.6 Función de los materiales finos

Cuando se incorpora al CP materiales cristalinos finamente divididos (filler), estas generalmente aceleran el proceso de hidratación (Gutteridge W.A. y Daiziel J.A., 1990);

dentro de este grupo de adiciones se puede incluir la piedra caliza molida y el cuarzo. El efecto que producen en el cemento es principalmente físico, actúan como un relleno entre los granos del clinker y aceleran la hidratación del C_3S y de la fase aluminato. Si el filler es incorporado en grandes porcentajes, el efecto físico de aceleración no es capaz de compensar el efecto dilución, que afecta en forma adversa las propiedades de la pasta (Bonavetti V., 1998).

Cuando se utiliza piedra caliza como filler, aumenta la velocidad de hidratación y por consiguiente aumenta la resistencia a edades tempranas. La piedra caliza como adición no se comporta como puzolana, aunque reacciona con la alúmina presente en el cemento para formar una fase AFm (monocarboaluminato cálcico hidratado: MC), la cual no aporta en forma significativa al desarrollo de la resistencia a la compresión (Bonavetti V. et al., 2003).

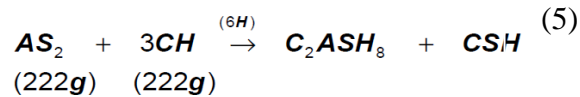
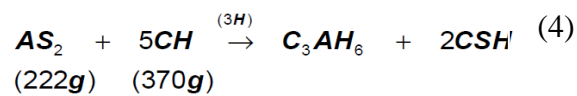
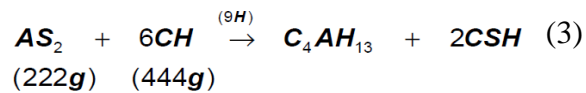
De esta manera el MS en presencia de filler calcáreo se transforma en MC, debido a que este último es un compuesto más estable termodinámicamente (Matschei T., 2007).

4.1.7 Reacción puzolánica con $Ca(OH)_2$

El mecanismo y los productos obtenidos en la reacción puzolánica entre la metacaolinita (MK) y el $Ca(OH)_2$ dependen del sistema utilizado: varía según el estudio que se realice, mezclando arcilla caolinítica calcinada con $Ca(OH)_2$ y agua, o mezclando arcilla caolinítica calcinada con cemento y agua (Frías M. y Cabrera J., 2001).

Arcilla caolinítica calcinada / $Ca(OH)_2$

En el sistema arcilla calcinada (MK) + hidróxido de calcio (CH) + agua, los productos cristalinos formados dependen principalmente de la relación MK/CH y de la temperatura de reacción (Murat M., 1983 a; Morsy M.S. y Shebl S.S., 2006). Murat M. (1983 a) propuso tres reacciones competitivas entre sí (ec. 3 – 5):



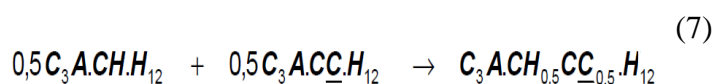
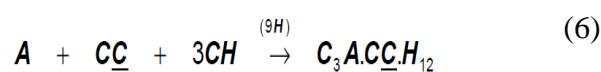
Cuando la relación MK/CH en peso es igual a 1, la reacción teórica está representada por la ec. 5. Estas condiciones no son las más favorables para obtener los mejores valores de resistencia a la compresión: Ambroise J. et al. (1985) determinaron como relación óptima MK/CH = 3, obteniendo en estas condiciones las fases CSH y C₂ASH₈ (strätlingita), con mayor cantidad de fase CSH. Frías M. y Cabrera J. (2001) establecieron la formación de la fase CSH a los dos días de hidratación, formándose luego las fases C₂ASH₈ y C₄AH₁₃ a mayores edades. De las tres fases determinadas: C₃AH₆ (hidrogranate), C₄AH₁₃ y C₂ASH₈ (gehlenita hidratada o strätlingita), dos son del tipo AFm: el C₄AH₁₃ en la cual el anión contenido entre capas es OH⁻ (C₃A.Ca(OH)₂.12H₂O) y la strätlingita, donde el anión es [AlSi(OH)₈]⁻ (Matschei T. et al., 2007). La formación de estas tres fases según el esquema de hidratación a 20 °C propuesto por Murat M. (1983 a), también fue corroborada por Cara S. et al. (2006) para mezclas de arcillas caoliníticas calcinadas de Sardinia (Italia) y CH. La formación de la fase cúbica hidratada C₃AH₆ a temperatura ambiente se determinó sólo en mezclas con bajo contenido de CH (Frías M. y Cabrera J., 2001), a pesar de ser más estable que C₄AH₁₃ (Matschei T. et al., 2007).

Arcilla caolinítica calcinada / CP

El aumento en la resistencia a la compresión de las mezclas realizadas con CP y MK se atribuye a la reacción puzolánica entre el MK y el CH producido durante la hidratación del CP, mediante la cual se forman las fases CAH y CASH (Morsy M.S. y Shebl S.S., 2007). El desarrollo de las fases hidratadas en el sistema MK/CP es diferente al del sistema MK/CH; la fase C₂ASH₈ se detecta entre los 3 y 7 días de edad y la cantidad obtenida de la misma depende de la cantidad de MK disponible en la mezcla, esta fase se forma a mayores edades

en el sistema MK/CH; la fase C_4AH_{13} no se detecta si el porcentaje de MK es inferior al 20% y cuando se forma lo hace a edades entre 180 y 360 días (Frías M. y Cabrera J.,2001), siendo además de menor cristalinidad que C_2ASH_8 .

Cuando el CP contiene una mínima proporción de filler calcáreo (\underline{CC}) este reacciona con el A, que se solubiliza del MK, según la ec. 6, formando monocarboaluminatocálcico ($C_3A.\underline{CC}.H_{12}$, MC) (Antoni M. et al., 2012). Luego el MC reacciona con la fase C_4AH_{13} ($C_3A.CH.H_{12}$) formando hemicarboaluminatocálcico ($C_3A.CH_{0,5}\underline{CC}_{0,5}.H_{12}$, HC) según la ec.7, fase más estable que el C_4AH_{13} (Matschei T. et al., 2007).

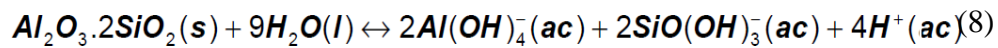


4.2. HIDRATACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CEMENTO Y ARCILLAS CAOLÍNÍICAS CALCINADAS

Factores que influyen en las fases formadas

La composición del cemento, la cantidad de MK en la arcilla calcinada, la interacción con la solución, el tiempo de reacción y la temperatura, determinan cuáles son las fases hidratadas que se forman. Asumiendo que el mecanismo predominante de la hidratación es en solución, las fases hidratadas pueden precipitar sólo si las soluciones se encuentran sobresaturadas en dicho componente. Los valores de las constantes de producto de solubilidad (Kps), correspondientes al equilibrio de solubilidad de cada fase hidratada, son determinadas a partir de datos termodinámicos y permiten analizar las condiciones en que se forma cada fase y cuales fases prevalecen según el estado del sistema. Cuando se realiza el análisis considerando el valor de las constantes Kps, se asumen condiciones de equilibrio, sin embargo la velocidad con que se alcanzan estos equilibrios (cinética) está influenciada por la concentración de los iones en solución, por lo que este aspecto también debe considerarse (Lothenbach B., 2010).

La metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) presente en las arcillas caoliníticas calcinadas aporta sílice y alúmina reactiva (ec. 8), las cuales están involucradas en la formación de las fases hidratadas, ya que forman parte de los productos correspondientes a las ecuaciones de equilibrio de solubilidad de las fases sólidas hidratadas.



La cantidad de MK presente en las muestras, así como también la cantidad de CH disponible, serán factores a considerar en el análisis de las fases formadas durante la hidratación de las mezclas de cemento con arcilla caolinítica calcinada.

4.3 MATERIALES SILICO ALUMINOSOS OTRA APLICACIÓN PARA LAS ARCILLAS CALCINADAS.

Los materiales Silico Aluminosos están compuestos esencialmente de arcilla y su comportamiento químico y estructural frente al fuego se basa en el sistema sílice –alúmina.

La masa está formada por arcilla refractarias y plástica y por materiales arcillosos previamente calcinados (chamota). Estos tienen el objeto de disminuir la plasticidad de la arcilla, sobre todo conferir mediante una adecuada granulometría, buena resistencia mecánica, pequeña contracción e indeformabilidad durante la cocción (Gueto J. M 2005)

Es conveniente calcinar la chamota a una temperatura superior a la de cocción del producto refractario, para no tener una posterior contracción durante el uso del refractario. La preparación de la pasta refractaria puede tener lugar en semi-seco o en húmedo.

Las principales características de los refractarios silico-aluminosos se pueden resumir así (Gueto J.M 2005):

1. Resistencia mecánica: a. Temperatura ordinaria; b. a alta temperatura; c. en los saltos térmicos.
2. Resistencia a las variaciones de temperatura en distintas zonas de la pieza.
3. Permeabilidad

4. Resistencia a la corrosión química y física por la agresión de las escorias, materiales fundidos, vapores y gases
5. Conductividad térmica
6. Conductividad Eléctrica.

4.3.1 Materiales refractarios

Los materiales refractarios constituyen un conjunto de productos intermedios indispensables en un país desarrollado, ya que sin ellos se detendría toda la actividad industrial en la que se dan condiciones de operación severas (Ataque químico, tensiones mecánicas, etc.) y en la que, casi siempre, se requiere la utilización de temperaturas elevadas. Procesos como la cocción, la fusión, afinado de cualquier tipo de material, la calcinación, la clinkerización, así como otros muchos, no pueden desarrollarse si los productos o los equipos de producción (HORNOS) no están protegidos por materiales refractarios.

Así mismo y cada vez más frecuentemente, ciertos procesos de producción específicos no pueden ser puestos en marcha sino se ha desarrollado previamente el revestimiento refractario adecuado. De todo ello se deduce el carácter estratégico de este tipo de materiales, más allá del valor en sí del material o de su participación en la estructura de costes de un determinado proceso.

Por otra parte, un revestimiento refractario- aislante (R & A) hace que las pérdidas de calor a través de las paredes de los hornos sean menores, contribuyendo de ese modo al ahorro energético, debido a un menor consumo de calor.

4.3.2 Refractarios de Arcillas

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 Al_2O_3 y del 50 al 80 % de SiO_2 . Los ladrillos de alta y muy alta refractariedad contienen una porción considerable de arcilla magra y semiplástica. (Norton, F H 1972).

Igualmente se añade arcilla calcinada, o chamota al ladrillo, para reducir la contracción durante la cocción y para dar mayor estabilidad durante su utilización. (Norton, F H 1972).

4.3.3 Cocción de la Arcilla.

La cocción es sin duda la etapa más delicada 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. (Norton, F H 1972).

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 orgánico, etc.
3. Sinterización de los granos cristalinos, bien mediante formación de fases vítreas intercrystalinas 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 apareados, o bien una pérdida de masa, 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 : La caolinita, no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470°C, en ese momento los iones OH⁻ de la estructura cristalina comienzan a ser eliminados en forma de vapor de agua (OH⁻ + OH⁻ → H₂O + O²⁻), esta genera la destrucción de la re cristalina de la caolinita convirtiéndose en un cuerpo amorfo conocido como metacaolín, aproximadamente a los 970 °C, el metacaolín se transforma en espinela.

A 1150-1250°C la espinela se transforma en mullita por reacción polifórmico 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. (Norton, F H 1972).

4.3.4 Refractarios de Chamota

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 silicoaluminosos cuyo contenido de Al₂O₃ 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 an 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°C-1350°C), el cuarzo se presenta inerte en la estructura, actuando como relleno no plástico.

Pero a temperatura entre 1350°C-1400°C, el cuarzo actúa como agente fundente activo, formando multicomponentes eutécticos de bajo punto de fusión con la arcilla. (Budnikov P. P, 1964)

4.3.5 Propiedades de los materiales refractarios

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.

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.

Otro factor esencial para evaluar la calidad de un refractario es su estabilidad dimensional porque, a lo largo 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. (Regueiro E, 2004)

4.3.6 Aplicaciones industriales de los refractarios

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).

Debido a su bajo costo, buena resistencia mecánica y habilidad para soportar temperaturas de hasta 1649°C bajo carga, el ladrillo refractario silico aluminoso es un material común para la

construcción de hornos en general, y puede ser utilizado aún en procesos básicos para partes de hornos con estén en contacto con escorias básicas. (Budnikov P.P 1964).

4.3.7 Composición de las fases en refractarios silico aluminosos de arcilla\chamota.

Los refractarios silico aluminosos muestran un cambio sucesivo en la relación de óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$. Todos los óxidos remanentes, usualmente encontrados en estos refractarios; son contaminantes, cuya cantidad y composición depende de la pureza inicial de la materia prima.

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

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% Al_2O_3) el cual tiene un punto de fusión incongruente a 1850°C .

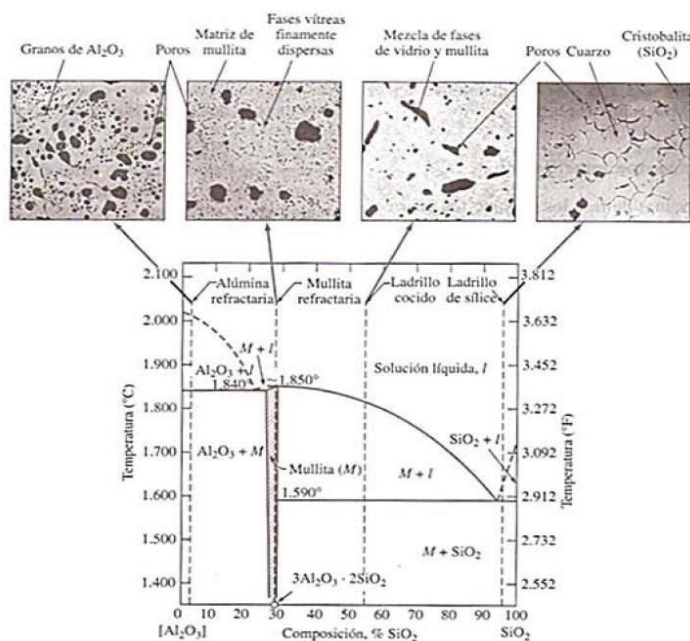


Figura 2. Diagrama de fases. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (Smith, J.M ; 2004)

Un refractario con excelentes propiedades, debe contener el % de alúmina necesario para que ocurra la reacción entre la Alúmina y la fase líquida. Sin embargo, las arcillas, comúnmente contienen como impureza principal compuestos de hierro bajo la forma de Fe_2O_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 responsable del bajo punto de fusión y por ende de la apreciable disminución en las propiedades mecánicas del material.

Para refractarios cuya composición de SiO_2 sea mayor de 30%, la fase en el sistema serán mullita + sílice, que sin ninguna impureza presente, iniciarán su fusión por encima de los 1590°C para el caso de la sílice, y 1850°C para la mullita (fig. 2). Sin embargo, en presencia del Fe, el punto de fusión disminuye drásticamente.

El diagrama de fases ternario del sistema Alumina- Sílice- Hierro (Fig. 3) muestra la disminución del punto de fusión de la mullita, afectando así las propiedades del cerámico.

En sistemas silico aluminosos, a elevadas temperaturas se presenta la mullita, en la estructura que inicia su fusión cerca de los 1840°C , pero en presencia de hierro, en forma de cordierita, baja su punto de fusión a 1205°C .

De ahí, la importancia de eliminar el hierro de las arcillas utilizadas para la fabricación de refractarios. (Avgustinik, A.I; 1983)

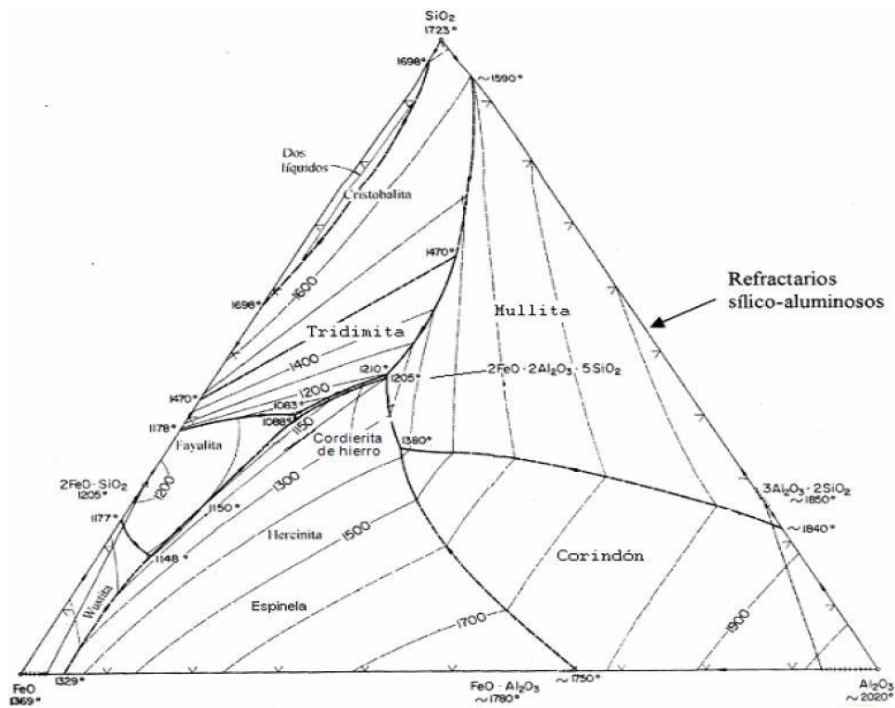


Fig. 3. Diagrama de fases ternario Al_2O_3 - SiO_2 - FeO . (Avgustinik, A.I; 1983)

5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el desarrollo de esta investigación se plantearon las siguientes fases:

- Exploración, delimitación y caracterización del área minera a investigar.
- Activación térmica.
- Validación de los materiales calcinados como Metacaolin, Arcillas calcinadas en pinturas y como chamotes en las pastas de porcelana sanitaria y revestimiento cerámico.

Para cumplir con cada una de estas fases se llevó a cabo la ruta experimental ilustrada en la figura 4.

5.1 EXPLORACIÓN, DELIMITACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZONA MINERA A INVESTIGAR.

Suministros de Colombia S.A, empresa dedicada a la explotación minera y encargada de suministrar la materia prima para las compañías de la organización corona, posee minas en la zona de Rionegro y la Unión Antioquía (Fig. 5). En esta zona minera se extraen gran variedad de arcillas caoliniticas.

Al llevar a cabo la exploración minera para el desarrollo de esta investigación se acordó identificar aquellas arcillas que no tuvieran un cliente específico, fáciles de explotar y que por lo tanto se lograra un suministro confiable.

Se encontró 10 arcillas con potencialidad de uso para la investigación. Para el desarrollo de la experimentación se recogió una muestra homogenizada en la mina de 5 toneladas para cada una de las arcillas elegidas y así se garantizó el mismo material para las fases siguientes.

Se llevó a cabo un cuarteo y homogenización de cada una de las arcillas y se enviaron 50 kg húmedos a las instalaciones de la empresa SUMICOL, en donde se procede con el desmenuzado y secado (Fig. 6-7) para su posterior caracterización.

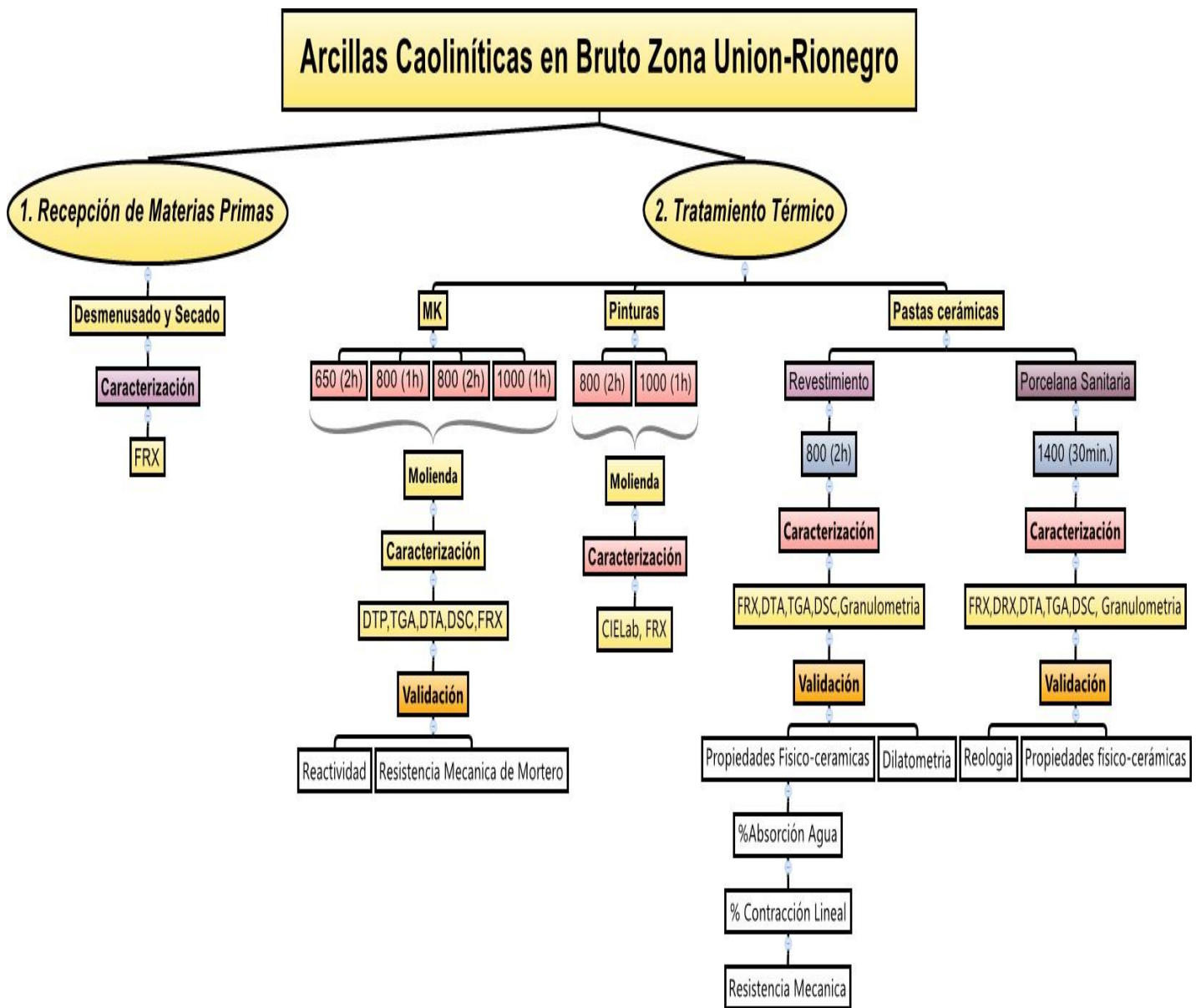


Fig. 4 Ruta experimental. Elaboración Propia



Fig. 5. Mina Zona La Unión- Antioquia. SUMICOL S.A



Fig. 6. Arcilla A3 desmenuzada



Fig. 7. Estufa de Secado

El secado se realizó a una temperatura de 60°C, hasta lograr un porcentaje de humedad final entre 3 a 5%. Para llevar a cabo una identificación inicial del grupo de arcillas, se determinó su composición química mediante la técnica fluorescencia de rayos X en el laboratorio químico de SUMICOL S.A. En la tabla 1. Se registró la composición química por óxidos para cada arcilla.

Tabla 1. Composición Química y pérdidas por calcinación de las arcillas elegidas en la fase de exploración minera

Arcilla	Composición química (%)								PPI de 110°C a 1000°C
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	
A1	54.30	31.92	0.93	0.30	0.03	0.13	0.84	0.01	11.60
A2	45.68	36.93	0.61	1.33	0.05	0.08	0.09	0.02	14.80
A3	64.28	22.66	0.86	1.11	0.02	0.35	2.75	0.02	7.60
A4	58.71	25.96	1.58	2.06	0.34	0.25	0.25	0.02	10.80
A5	67.56	20.61	3.27	0.26	0.01	0.05	0.34	0.02	7.90
A6	54.30	29.80	1.48	1.49	0.10	0.20	1.13	0.02	11.30
A7	73.44	18.46	0.42	0.24	0.01	0.04	0.45	0.01	6.71
A8	65.39	20.77	4.50	0.26	0.01	0.55	0.73	0.03	7.90
A9	71.14	19.86	0.59	0.27	0.01	0.06	0.37	0.01	7.40
A10	46.30	35.30	0.73	1.57	0.07	0.08	0.13	0.05	15.20

5.2 MATERIALES DE REFERENCIA

Atendiendo a que el alcance de la investigación apunta hacia tres frentes que son, validación de las arcillas calcinadas como metacaolín, arcillas calcinadas en pinturas y en pastas cerámicas, se investigó acerca de los Bench Mark para cada uno de las posibles aplicaciones y se caracterizaron; de esta manera se logró dividir el abanico de las arcillas ofrecidas por SUMICOL en cada una de los diferentes focos.

- Características del Metacaolin de referencia.

De acuerdo a la Tabla 2 suministrada por el área de Materiales de la construcción de la empresa Suministros de Colombia, se requiere para el desarrollo de un metacaolín en cuanto a composición química una relación Silice /Alumina = 1,2 , D50 (µm) = 7,5, resistencia a la compresión a los 28 días superior al 100% y una reactividad química superior al 86% (Método interno del laboratorio de materiales de la construcción – Laboratorio de Pinturas. SUMICOL S.A). (Área Materiales de la construcción – SUMICOL S.A)

Tabla 2. Características Metacaolin de referencia. (SUMICOL S.A)

Composición Química [%]										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	PPI [*]
52,0	42,7	1,31	0,62	0,04	0,21	0,55	0,006	0,04	0,035	2,2

* Pérdidas por ignición de 110°C a 1000°C.

Características Físicas	
Color	Blanco
BET [m²/g]	16
D10 [µm]	0.54
D50 [µm]	7.53
D90 [µm]	29.91

Reactividad química (realizada por MI) mayor de 86

Resistencia a la compresión a los 28 días superior al 100%

Para fines de esta investigación, de acuerdo a las tablas 1 y 2, a la revisión bibliográfica realizada y al % de Caolinita reportado por SUMICOL se consideran las arcillas A1- A2 -A3 - A5 - A6 y A10 con potencial de uso para ser validados como posible metacaolín.

➤ Características de la arcilla calcinada para ser usada en pinturas.

Tabla. 3. Características Arcilla calcinada para pinturas. (SUMICOL S.A, 2013)

Material referencia Pinturas	REFERENCIA 1	REFERENCIA 2	REFERENCIA 3
% SiO ₂	52.4	49.82	51.2
% Al ₂ O ₃	44.6	47.81	45.2
%Fe ₂ O ₃	0.41	0.35	0.46
% TiO ₂	1.5	1.23	1.2
DTP D(v,0.10), μm	0.36	0.33	0.19
DTP D(v,0.25), μm	0.91	0.79	0.4
DTP D(v,0.50), μm	2.36	2.11	1.04
DTP D(v,0.75), μm	5.25	4.46	2.27
DTP D(v,0.90), μm	9.09	7.54	4.57
DTP D(v,0.98), μm	15.83	13.26	8.93
DTP D(4,3), μm	4	3.22	1.82
DTP Span, μm	3.695	3.425	4.204
% Retenido M270	0.0066	0.003	0.02
% Retenido M325	0.0106	0.006	0.022
% Retenido M400	0.0235	0.016	0.028
% Retenido M500	0.0715	0.104	0.088
BRIGHTNESS	89.7	90.16	93.36
WHITENESS	78.81	77.69	87.39
YELLOWNESS	3.87	4.38	2.08
L*	97.25	97.63	98.13
a*	-0.26	-0.29	-0.29
b*	2.65	3	1.5
COLOR CUALITATIVO	BLANCO	BLANCO	BLANCO
PPI		0.16	0.21

Los materiales de referencia suministrados por el área de pinturas de la empresa SUMICOL S.A en la tabla 3. Se caracterizan por un contenido de hierro inferior al 0,5%. De acuerdo a la tabla 1, las arcillas elegidas en la fase de exploración y delimitación del área minera poseen un contenido de hierro, sin ser sometidas a calcinación, superior al 0,5%. Como posibles arcillas para ser validadas en pinturas se encuentran las arcillas A2 y A10.

- Características de la arcilla calcinada para ser usada en pastas cerámicas de porcelana sanitaria y Revestimiento.

Tabla 4. Características Chamota referencia para Pasta de Porcelana Sanitaria (SUMICOL S.A, 2013)

CHAMOTA REFERENCIA	
Composición Química (%)	
SiO ₂	45.85
Al ₂ O ₃	49.70
Fe ₂ O ₃	1.35
TiO ₂	2.00
CaO	0.07
MgO	0.16
Na ₂ O	0.03
K ₂ O	0.22
BaO	0.08
MnO	ND
P ₂ O ₅	0.07
SO ₃	N.D
PPI de 110 °C a 1000°C	0.05
GRANULOMETRIA	
Mallas	Chamota Ref.
< M325 (%)	34.42
DRX	
Mineral (%)	Chamota Ref.
Mullita	70-75
Cuarzo	5-10
Cristobalita	0-5

El material de referencia suministrado por el área de pastas cerámicas de la empresa SUMICOL S.A, tabla 4, indicó que las condiciones de activación térmica deberían ser superiores a 1200 °C para desarrollar la fase Mullita, teniendo en cuenta esto se decidió que las arcillas A1,A2 y A10 por su composición química y contenido de caolinita determinado mediante Difracción de Rayos X, que por compromiso de confidencialidad con SUMICOL S.A no se divulga en esta tesis

Tabla 5. Características Chamota referencia para pasta de revestimiento cerámico
(Sumicol S.A, 2013)

Chamota Refencia para Revestimiento Cerámico	
Resíduo > M120 (125 µm) (%)	7.56
COMPACTACIÓN - Presion de Prensado 240 kg/cm²	
Humedad de prensado (%)	7.96
Densidad en crudo verde (g/cm ³)	1.680
Densidad en crudo seco (g/cm ³)	1.555
Expansión post prensado (%)	0.61
Contracción de secado (%)	-0.17
Espesores (mm)	7.04
Resistencia mecánica en verde	
Carga de rotura (Kgf)	0.80
Resistencia mecánica en seco	
Carga de rotura (Kg)	0.95
COCCIÓN	
HORNO PIROMETROL - Temperatura 1120°C con 6 min a la max. Temperatura	
Densidad en (g/cm ³)	1.759
Contracción (%)	4.22
Absorción de agua (%)	19.55
Pérdidas por calcinación (%)	1.39
HORNO PIROMETROL Temperatura 1150°C con 6 min a la max. Temperatura	
Densidad en (g/cm ³)	1.800
Contracción (%)	5.03
Absorción de agua (%)	17.96
Pérdidas por calcinación (%)	1.29

Las pastas de revestimiento cerámico en general son de color rojizo, esto es resultado del uso de arcillas con contenidos de Fe₂O₃ altos, del orden del 2 al 4% . Las arcillas empleadas en revestimiento cerámico no requieren ser blancas, las características técnicas del revestimiento cerámico permiten usar en las formulaciones materiales con impurezas. De acuerdo a la tabla 1 y la tabla 5, la arcilla elegida para ser validada en revestimiento cerámico es la A5, esta arcilla posee un contenido de Hierro dentro de lo que se maneja para la pasta de revestimiento cerámico (SUMICOL S.A, 2013). (Gueto J.M , 2005)

5.3 ACTIVACIÓN TÉRMICA.

La activación térmica se realizó para cada grupo de arcillas, de acuerdo a la aplicación, tal cual se muestra en la figura 4.

5.3.1 Metacaolín.

A continuación se describe la metodología empleada para la activación térmica de las arcillas A1- A2 -A3 - A5 - A6 y A10

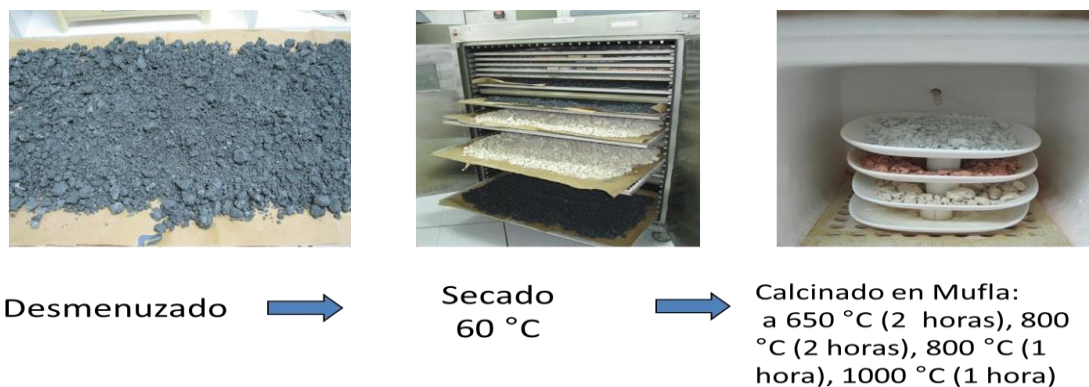


Fig. 8 Metodología Activación Térmica de arcillas para obtener metacaolín.

El procedimiento de la figura 8 se realizó en los laboratorios cerámico y mineralógico de la empresa SUMICOL S.A. Las arcillas se caracterizaron antes y después de calcinar mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (FRX), Análisis térmico gravimétrico (TGA), Análisis Térmico diferencial (DTA) y análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para determinar si el proceso de calcinación fue adecuado. Dichos análisis fueron realizados en los laboratorios Químico y mineralógico de la empresa SUMICOL S.A. Los materiales luego del proceso de calcinación se sometieron a un proceso de triturado y micropulverizado con el fin de desaglomerar las muestras y poder llevar a cabo el subsiguiente proceso de molienda buscando un D50 (μm) entre 7 y 9. A las muestras se les determinó la reactividad mediante un método interno de la empresa SUMICOL S.A luego de ser calcinadas, a continuación se explica la metodología empleada. Las temperaturas y los tiempos elegidos para la activación térmica se eligieron de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada y el

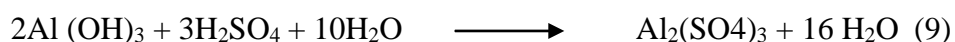
contenido de caolinita presente en cada arcilla, que por acuerdo de confidencialidad entre la universidad Nacional de Colombia y la empresa SUMICOL S.A no se divulga en este escrito.

Prueba de reactividad, método interno de la empresa SUMICOL S.A

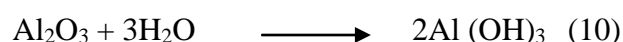
El objetivo del análisis consiste en determinar en materiales caoliníticos calcinados la cantidad de alúmina (Al_2O_3) que es capaz de reaccionar con el ácido sulfúrico en medio acuoso.

En esta prueba se da una reacción química entre el material a ensayar, el ácido sulfúrico y el agua, produciendo sulfato de aluminio.

La reacción para formar el sulfato de aluminio (producto de la reacción) consiste en:



El hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forma a partir de la siguiente reacción:



O simplemente diluyendo el ácido en agua se presenta la siguiente reacción.



La prueba es llevada a cabo disponiendo 5 gramos secos del material a evaluar con una granulometría que corresponde a un residuo sobre malla 325 menor o igual al 1.0% , 19 gramos de agua y 7,5 gramos de ácido sulfúrico, los cuales se mezclan en el orden mencionado en un beaker. Y se someten a agitación mediante la incorporación de un agitador magnético.(Fig. 9)

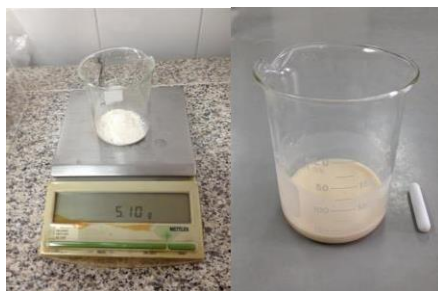


Fig. 9. Balanza y beaker. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

Se lleva la muestra en el beaker al agitador térmico, previamente encendido a su máxima temperatura (100°C), tapar el beaker con un vidrio reloj y agregar sobre este agua para garantizar la condensación de los vapores durante la reacción y mantener el sistema estable, durante el tiempo del proceso se debe hacer las reposiciones necesarias del agua. La suspensión se deja agitando durante un periodo de 15 minutos, cumplido este tiempo se contabiliza 1 hora agitándose constantemente a velocidad media (posición número 3 en agitador Fisher thermix model 210T) y manteniendo las mismas condiciones de temperatura del sistema. (Fig. 10)



Fig. 10. Montaje agitador térmico. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

Después de cumplida la hora, el material se filtra al vacío y se lava. (Fig. 11)



Fig. 11. Filtración al Vacío. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

El lavado consiste en tres enjuagues con agua desionizada y caliente (100ml por lavado aproximadamente). El agua se calienta previamente en la estufa hasta que se encuentre entre 50 y 70°C. (Fig. 12)



Fig. 12. Montaje lavado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

Al terminar de adicionar los primeros 100 ml de agua se procede a verificar el lavado adicionando de 1 a 3 gotas de solución de Cloruro de Bario al 5% en el erlenmeyer donde se recibe el agua del proceso de filtración. Si al adicionar el Cloruro de Bario al 5% no se observa un color lechoso se suspende el lavado, de lo contrario se dispone la solución verificada en otro recipiente, y se continua con los siguientes lavados hasta que no se observe el color lechoso al adicionar las gotas de Cloruro de Bario. (Fig. 13)



Fig. 13. Montaje lavado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

Se recupera la torta del filtro garantizando que se extrae la totalidad del material y se seca en la lámpara de secado, después se pesa el sólido seco de la retorta, se determina la humedad de esta y se descuenta para obtener los sólidos secos. (Fig. 14.)



Fig. 14. Recuperado torta de filtrado. Prueba de reactividad (SUMICOL. S.A)

Se calcula el porcentaje de reactividad mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Reactividad} = \left[\frac{P_i - P_f}{P_{mk}} \right] * 100 \quad (12)$$

Donde:

P_i= Peso (g) inicial

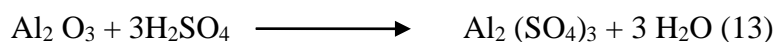
P_f= Peso (g) final

P_{mk} = Peso (g) de alúmina presente en la muestra inicial.

La cantidad (g) de alúmina presente en la muestra inicial (P_{mk}) se determina por medio de un análisis químico (FRX) del material, y se halla mediante el producto del porcentaje arrojado por dicho análisis y la cantidad de muestra inicial (P_i). El resultado indica el porcentaje de óxido de aluminio Al₂O₃ presente, a partir de la ecuación (12) se determina el porcentaje de esta alúmina que reaccionó durante el ensayo.

El óxido de Aluminio contenido en una molécula de metacaolín, que es lo que conseguimos al someter un material caolinítico a calcinación, representa el 45.94% en peso de la misma. Es decir, en 5 gramos de metacaolín hay 2.3 g de Aluminio.

Partiendo de:



Peso molecular $\text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g/mol}$

Peso molecular $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$

Como se requieren 3 moles de ácido sulfúrico, esto equivale a 294 gramos de ácido para que reaccionen 102 gramos de óxido de aluminio. (13)

Para que reaccionen 2.3 gramos de óxido de aluminio presente en la muestra se requieren 6.62 gramos de ácido sulfúrico. Y para 2.3 gramos de óxido se requieren 1.21 gramos de agua.

Después de estas proporciones se puede agregar tanto el agua como el ácido en exceso, ya que el limitante de la reacción es el óxido de aluminio. Por lo tanto se tiene que para las condiciones planteadas del ensayo, las cantidades son las requeridas para que logren reaccionar los 2.3 gramos de Al_2O_3 .

Se debe tener precisión a la hora de pesar la muestra, ya que esta contiene la alúmina a reaccionar, y es sobre la cual se realizaran los cálculos. La muestra debe estar seca completamente, para que a la hora de sacar los gramos de óxido sea precisa la cuantificación.

A la hora de pesar el material retenido en el filtro se debe ser muy cuidadoso, ya que pequeñas variaciones en el peso, repercuten en amplias oscilaciones en el porcentaje de reactividad obtenido. Por ejemplo:

$$\% R = \left[\frac{5 - 4}{2.3} \right] * 100 = 43.21 \quad (14)$$

$$\% R = \left[\frac{5 - 4.2}{2.3} \right] * 100 = 34.78 \quad (15)$$

Como se observa en las ec. (14) y (15) ,0.2 gramos que se dejen de pesar influyen en el resultado en aproximadamente un 10%, lo cual es muy significativo a la hora de determinar si un material es reactivo o no.

Es recomendable manipular lo menor posible la muestra después de seca (en la lámpara de secado) para evitar pérdidas en la muestra, a la vez se debe determinar la humedad de esta para descontar y obtener el peso seco de esta.

Se debe tener en cuenta factores como la velocidad de agitación, el tamaño de partícula, la temperatura a la cual es sometida la muestra, ya que estos factores influyen en la cinética de la reacción, y apenas se plantea el tiempo como factor limitante de este ensayo (a pesar que sea más que el requerido para que logre reaccionar todo el óxido de alúmina) es recomendable trabajar bajo las mismas condiciones cada vez que se realice un ensayo. (SUMICOL. S.A)

Las arcillas A1- A2 -A3 - A4 - A5 - A6 y A10 se sometieron a la prueba de reactividad.

5.3.2 Pinturas

A continuación se describe la metodología empleada para la activación térmica de las arcillas A2 y A10



Fig. 15 Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pinturas.

Luego del Proceso de calcinación en la mufla, la muestra se trituró, micropulverizó y finalmente se molió en molino de bolas hasta conseguir la granulometría requerida de acuerdo a la tabla 3. Al material calcinado y molido se le determinó la distribución de tamaño de

partícula (DTP), Composición química mediante fluorescencia de rayos X y colorimetría mediante la medición de coordenadas CIELab.

5.3.3 Pastas

5.3.3.1 Revestimiento cerámico

La arcilla A5 se desmenuzó, seco y se calcinó a 800°C durante 2 horas como se indica en la figura 16.



Fig. 16. Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pasta de revestimiento cerámico.

Por su alto contenido de hierro la arcilla A5 presentó una coloración rojiza como se indica en la figura 17. Después de someterse a calcinación.



Fig. 17. Arcilla A5 calcinada.

La arcilla activada térmicamente se trituro y micropulverizo en estas condiciones se procede con la validación en pasta de revestimiento cerámico. Se evaluó mediante las técnicas de Fluorescencia de rayos X (FRX), y los Análisis térmico gravimétrico (TGA), Análisis Térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El proceso de validación en pastas de revestimiento cerámico se explica más adelante, en el capítulo de validación de materiales calcinados.

5.3.3.2 Porcelana Sanitaria.

Las arcillas A1, A2 y A10 se demenzaron, secaron y se calcinaron a 1400°C en horno Naber. Como se indica en la figura 18.

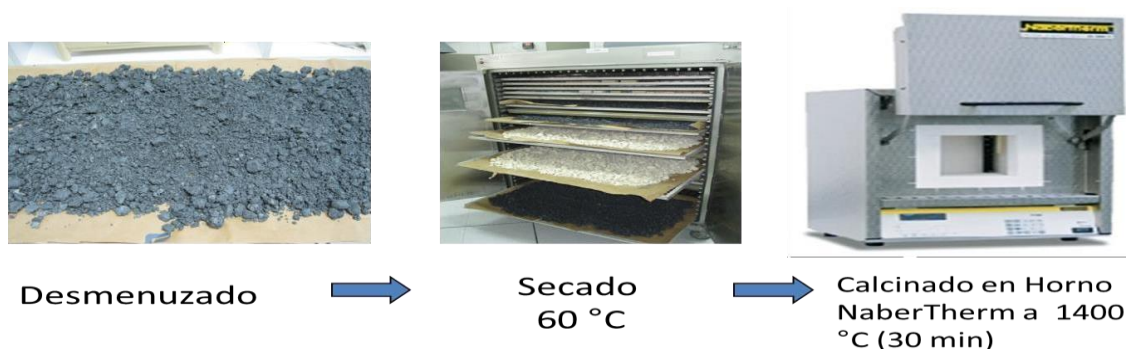


Fig. 18. Metodología de activación térmica de arcillas para validar como materia prima para pasta de Porcelana Sanitaria.

Después de ser sometidas a calcinación las arcillas se trituraron, micropulverizaron y se molieron en molino de bolas buscando la granulometría y el residuo sobre malla 325 indicado en la tabla 4. Las arcillas se analizaron luego del proceso de calcinación mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX). Luego se ensambla la pasta de porcelana sanitaria con las cantidades de chamota requeridos de acuerdo a las formulaciones, este procedimiento se describe en el capítulo de validación en pastas de porcelana sanitaria.

5.4 METODOLOGÍA PARA LA VALIDACIÓN DE LOS MATERIALES CALCINADOS COMO METACAOLIN, ARCILLAS CALCINADAS EN PINTURAS Y COMO CHAMOTES EN LAS PASTAS DE PORCELANA SANITARIA Y REVESTIMIENTO CERÁMICO.

5.4.1. Metacaolin

5.4.1.1 Determinación del Índice de Actividad Puzolánico (SAI)

Una vez llevado cada uno de las puzolanas a las condiciones granulométricas requeridas, se procedió a determinar el Índice de Actividad Puzolánica (SAI) de acuerdo a la norma ASTM C 311 en sus numerales del 27 al 30.

5.4.1.2 Fabricación del Mortero

El proceso inicia con la preparación del mortero, con el cual se forman los cubos para determinar la resistencia a la compresión. A continuación se enuncian las materias primas y equipos requeridos para su preparación:

Arena:

La arena usada para esta prueba debe ser arena silíceo natural conforme a los requerimientos especificados en la norma ASTM C 778 . Se sugiere el uso de una arena estándar tipo Ottawa, dicha arena posee las siguientes propiedades físicas:

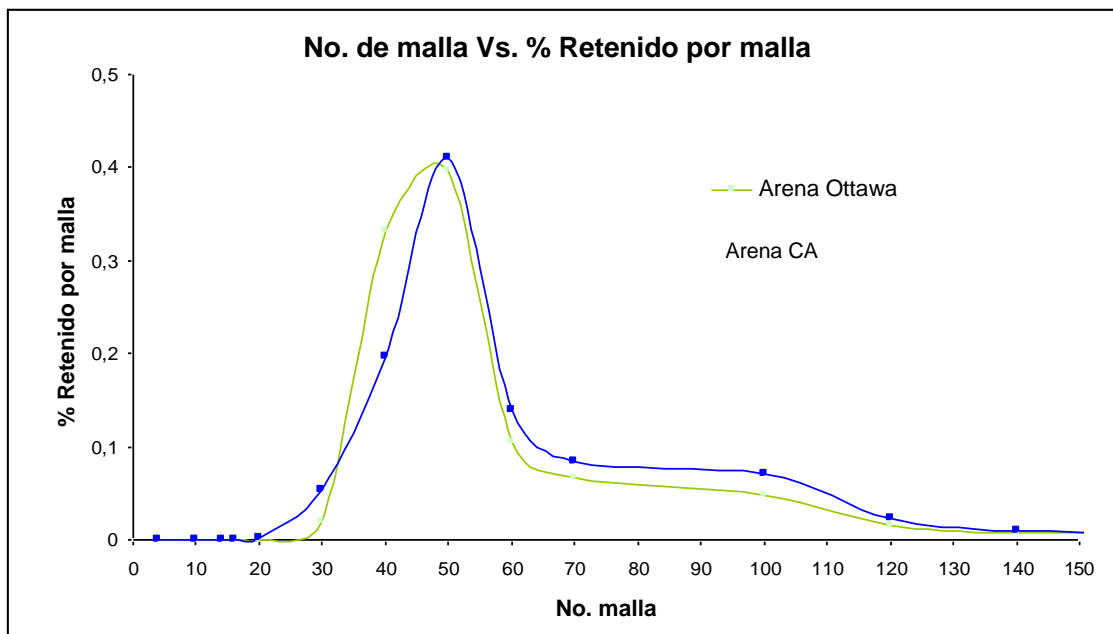
Tabla 6. Propiedades Físicas de la Arena Ottawa

PROPIEDADES FÍSICAS	
Color	Blanco
Forma del grano	Redondeado
Mineral	Cuarzo
Gravedad Específica	2.65
Ph	7

Como esta arena es de difícil acceso, se trabajó con la arena CA, suministrada por el área de materiales de la construcción de SUMICOL.S.A que posee características similares a la arena Ottawa. En la tabla 7 y la gráfica 1 se comparan las propiedades químicas y la granulometría de éstas.

Tabla 7. Propiedades Químicas de la Arena Ottawa y CA, (SUMICOL S.A)

COMPOSICIÓN QUÍMICA	ARENA OTTAWA (%)	ARENA CA (%)
SiO ₂	99.7	86.2
Fe ₂ O ₃	0.02	0.96
Al ₂ O ₃	0.06	8.5
TiO ₂	0.01	0.21
CaO	< 0.01	1.5
Na ₂ O	< 0.01	1.8
K ₂ O	< 0.01	2.3
MgO	<0.01	0.04
Otros (P ₂ O ₅ ,SO ₃ , MnO, SrO, BaO)	0.18	0.21



Gráfica 1. Granulometría de las arenas Ottawa y CA.

Cemento:

Para esta prueba se utilizó cemento Tipo I especificado por la norma ASTM C150.

A continuación se muestran las propiedades físicas y químicas establecidas por la norma para este tipo de cemento:

Tabla 8. Composición química del cemento tipo I.

	COMPOSICIÓN (%)
Oxido de Magnesio, máx.	6.0
Residuos insolubles, máx.	1.0
Pérdidas por ignición, máx.	4.0

Tabla 9. Propiedades físicas del cemento tipo I.

Tiempo de fraguado, min.	75
Contenido de aire, máx. en % vol.	12.0
Expansión restringida del mortero a los 7 días:	0.04 % mín. 0.10 % máx.
Expansión, máx.	115
Resistencia a la compresión, mín.	
A los 7 días Psi (Mpa)	2100 (14.07)
A los 28 días Psi (Mpa)	3400 (24.50)

Agua (ASTM C 109):

La relación agua-cemento debe ser 0.485 para cemento Pórtland y de 0.460 para cemento Pórtland aireado. Para otro tipo de cemento se utiliza agua de mezcla tal que se produzca un flujo de 110 ± 5 %, determinado según la norma ASTM C 1437 . En el desarrollo de la de esta investigación se halló la cantidad de agua requerida para la mezcla mediante la medición del flujo.

Condiciones de Humedad y Temperatura:

De acuerdo a la norma ASTM C 109 , en su numeral 7, la temperatura del laboratorio debe manejarse en un rango de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa no menor del 50%. Las condiciones ambientales manejadas en el laboratorio fueron de un 50% de humedad relativa y una temperatura de 21°C , para el proceso de curado y almacenamiento.

Los equipos requeridos para la preparación del mortero son los siguientes:

Mezcladora Eléctrica:

De acuerdo a la norma ASTM C 305 , éste debe contener un mezclador mecánico del tipo epicíclico. El impeler debe tener mínimo dos velocidades de mezclado, una lenta a 140 ± 5 rev/min. y una velocidad media a 285 ± 10 rev/min. El motor debe tener una potencia de 124 watts. El bowl o recipiente de almacenamiento debe tener una capacidad nominal máxima de 4.73 litros, removible y construido en acero inoxidable.



Fig.19. Mezcladora utilizada, (SUMICOL.S.A)

Mesa de Flujo:

Los requerimientos para la mesa de flujo se establecen en la norma ASTM C 230.



Fig. 20. Mesa de flujo (SUMICOL S.A)

Moldes para Cubos:

Según la norma ASTM C 109, éstos no deben tener más de tres compartimientos para cubos y no debe ser separado en más de dos partes, el material de construcción debe ser de metal rígido no corrosible por los componentes del mortero. Las distancias entre los lados opuestos y la longitud de cada compartimiento en los moldes cúbicos debe ser de 50 ± 0.13 mm y 50 ± 0.25 mm, respectivamente. El ángulo entre caras adyacentes de 90° .



Fig. 21. Molde para cubos de 50 x 50 mm. (SUMICOL S.A)

Pisón para los moldes cúbicos (Tamper):

Para el apisonamiento o compresión del mortero en los moldes se utiliza un pisón de madera de 150 mm longitud, con una sección transversal de 13 por 25 mm. Éste se sumergió en parafina a 200°C por 15 min. con el fin impermeabilizarlo. Las medidas se establecieron de acuerdo a la norma ASTM C 109.

Máquina Universal:

El equipo de compresión indica en un tablero digital y programable, de acuerdo a las necesidades de área y velocidad de la fuerza aplicada, la fuerza por unidad de área que resiste el mortero moldeado hasta detección de fisura en el mismo, con un error máximo del 1% entre

una medición y otra. La fuerza debe ser ejercida en todo el centro de dos caras paralelas y completamente planas.



Fig. 22. Equipo de compresión (SUMICOL S.A)

Preparación del Mortero

Se prepararon dos mezclas, una de control, que sirve como parámetro de comparación, y otra con un porcentaje de reemplazo del 20% de cemento por puzolana. La preparación de cada uno de los morteros se basa en la norma ASTM C 109 .

Mortero de Control:

Para la preparación del mortero de control se utilizó una proporción en masa de 1 parte de cemento por 2.75 partes de arena con una relación agua / cemento de 0.485. Se realizaron 3 cubos de control para los cuales se utilizaron las siguientes cantidades de material:

Tabla 10. Cantidad de material para la preparación de tres cubos de mortero de control.

MATERIAL	CANTIDAD
Cemento	250 g
Arena	687.5 g
Agua	121ml

Dichos componentes son mezclados de acuerdo a la norma ASTM C 305. Se le adicionó el cemento al agua en el recipiente, manteniendo una velocidad de mezclado baja por 30 s. Luego, con la máquina en movimiento, en un tiempo igual, se le adicionó la arena y posteriormente se cambió la velocidad a media. Se detuvo la máquina y se rasparon las paredes del recipiente en un tiempo de 15s, y se dejó reposar el material cubierto con un trapo por 75 s. Se finalizó mezclando el mortero a velocidad media por 60s.

Medición del Flujo:

Una vez preparado el mortero se procedió a medir el flujo de éste teniendo en cuenta el procedimiento enunciado en ASTM C1437 . Para esto se llevó el mortero a la mesa de flujo y se compactó una capa de mortero de 25 mm en el molde cónico mediante 25 golpes con el pisón, posteriormente se terminó de llenar el molde con el mortero, se apisonó de la misma forma y se dejó reposar por 60s. Luego, se programó la mesa de flujo para 25 caídas, se retiró el molde y se encendió la mesa de flujo. Después de que la máquina paró se realizaron cuatro mediciones del diámetro de la torta con un calibrador, dichas mediciones se promediaron y se estableció el flujo del mortero de control.

Moldeado de los Cubos:

El procedimiento realizado de acuerdo a la norma ASTM C109 es el siguiente:

Se llenaron los tres compartimientos con una capa de 25 mm, estas se comprimieron con el pisón de madera mediante 32 golpes dados en diferentes orientaciones, por 10 s. Luego se terminaron de llenar los moldes y se comprimió el mortero de la misma forma.

Los moldes llenos se llevan a una cámara húmeda bajo las condiciones ambientales mencionadas anteriormente y se dejan por 24 h antes de ser desmoldados.

Curado de los Cubos:

Después de 24 h se desmoldaron los cubos, se marcaron y se llevaron a un tanque donde se sumergieron en agua saturada con cal hasta el momento en que se fallan a compresión en la prensa.

Mortero con Puzolana:

Para la preparación de este mortero se usaron las mismas relaciones establecidas para el mortero de control excepto que se realizó un reemplazo del 20% en masa de cemento por la puzolana. Se realizaron 3 cubos por cada material puzolánico, para los cuales se utilizaron las siguientes cantidades:

Tabla 11. Cantidad de material para la preparación de tres cubos de mortero con adición puzolánica.

MATERIAL	CANTIDAD
Cemento	200 g
Arena	687.5 g
Puzolana	50 g

La cantidad de agua utilizada fue tal que el flujo hallado para cada mortero fuera igual al valor hallado para el mortero de control $\pm 5\%$.

Inicialmente se mezcló en seco el cemento con el material puzolánico hasta homogenizar, luego se adicionó al agua en el recipiente, y se prosiguió el mismo procedimiento planteado para el mortero de control. De igual forma, para la elaboración de los cubos, se siguió el proceso planteado para los de control.

Cálculo del Índice de Actividad Puzolánica (SAI):

Mediante el valor determinado para la resistencia a la compresión se calculó el Índice de Actividad Puzolánica de la siguiente forma (ASTM C 311):

$$SAI (\%) = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100 \quad (16)$$

Donde:

A = promedio de la resistencia a la compresión del mortero con puzolana (Mpa)

B = promedio de la resistencia a la compresión del mortero patrón (Mpa).

5.4.2. Pinturas

Para llevar a cabo la validación de las arcillas calcinadas en pinturas se realizó lo siguiente:

Del proceso de activación térmica, las arcillas se recibían micropulverizadas. Para ser validadas en pinturas se debía determinar inicialmente la colorimetría, para esto la muestra se molió en molino de bolas hasta conseguir un D 50 por debajo de $2\mu\text{m}$, se humectó entre un 6 y 7 %, para conformar en una prensa hidráulica 3 rodajas con diámetros de 4 por 7 cm de espesor, se secaban en estufa y se llevaban al colorímetro para determinar la blancura y proceder con el ensamble de la pintura.



Fig. 23. Molino de bolas.



a.



b.

Fig. 24. A. Prensa Hidráulica- b. Colorímetro Datacolor

5.4.3. Pastas cerámicas

5.4.3.1 Revestimiento cerámico

Para la validación de la chamota obtenida en el proceso de calcinación en la pasta de revestimiento cerámico, se empleó la formulación que posee actualmente la empresa Colceramica de la organización Corona, por motivos de confidencialidad no se divulgará la receta con los porcentajes exactos ni los nombres de los materiales empleados.

Las formulaciones para revestimiento cerámico en general poseen como base materiales plásticos (Arcillas), fundentes y desgrasantes (chamota) que en la proporción adecuada confieren al producto terminado las condiciones técnicas requeridas de porcentaje absorción de agua, porcentaje de contracción lineal, densidad aparente, resistencia mecánica entre otras. Para esta investigación se propone un diseño de mezclas (DOE-MIX) en donde se varían las proporciones de ciertas arcillas de la formulación, se deja fijo el fundente y se varía el contenido de chamota.

Para la introducción de las condiciones de la variación de cada componente en el diseño, fue importante la experiencia del área de pastas cerámicas de SUMICOL S.A, de donde se extrajó

la información necesaria relacionada al papel que desempeñaba cada material en la formulación y poder así emplear los rangos adecuados para el diseño de Mezclas.

La chamota a validar se reemplazó en 6 formulaciones arrojadas por minitab variando desde 4.7 hasta 18,77% en las pastas.

En la tabla 22 se muestra la metodología para el ensamble y evaluación de la pasta para revestimiento cerámico (SUMICOL S.A)

Tabla.12. Metodología para la validación de chamota en la pasta de revestimiento cerámico (SUMICOL S.A)

PESAJE DE MATERIALES ↓	1. De acuerdo a los porcentajes en que va cada material en la receta se hizo el calculo para determinar la cantidad de sólidos secos a agregar. Los cálculos se realizaron tomando como base 400 gramos de pasta para total a ensamblar.
MOLIENDA ↓	2 A medida que se pesa cada material se va adicionando al molino, previamente cargado con 180 gramos de bolas de alúmina, con tamaño de diámetro entre 15- 20 mm. La molienda se llevó a cabo con 500ml de alcohol para evitar que se aglomere la mezcla. Este procedimiento logró conseguir un residuo sobre malla 270 entre 9-11%, especificación que se tiene normalizada en el laboratorio de pastas para la caracterización.
SECADO - HOMOGENIZACIÓN ↓	3 Al tener la muestra molida se descargó del molino y se llevó a secado a 110°C durante 4 horas. Para desaglomerar y homogenizar la muestra ya seca, se pasó por un tamiz Malla14.
HUMECTADO – PRENSADO. ↓	4 La muestra se humecta con agua, hasta conseguir una humedad entre 5.9 a 6.3%. La pasta con la humedad requerida se dejó en añejamiento durante 24 horas para conseguir homogeneidad en el material. Cumplidas las 24 horas se prensaron 30 rodajas de 4 cm de diámetro y 7 cm de espesor para cada pasta a una presión de 260 (kg/cm ²). A cada rodaja se le midió el diámetro inicial y el peso para calcular la diferencia luego del proceso de cocción.
COCCIÓN ↓	5 La pasta se quemó en Horno pirometrol del laboratorio de pastas cerámicas SUMICOL S.A a 1100°C, 1115°C y 1130° C. El tiempo a la máxima temperatura fue de 2 min.
MEDICIÓN DE PROPIEDADES FISCOCERAMICAS	6. A cada pasta se le midió: %Absorción de agua, % de contracción lineal, densidad aparente, carga de rotura y perdidas por calcinación. En las mismas condiciones se evaluó la pasta de referencia y se midieron las propiedades fisico-cerámicas.

5.4.3.2 Porcelana Sanitaria.

Para la validación de los tres chamotes seleccionados en las pasta de porcelana sanitaria se molió cada material hasta conseguir una granulometría que correspondiera a la tabla 4.

La pasta para porcelana sanitaria que emplea actualmente la planta de la organización Corona tiene en su formulación un chamote con las características especificadas en la tabla 4. En esta validación se reemplazó el chamote existente por el chamote obtenido mediante esta investigación, el reemplazo fue uno a uno, es decir, en el mismo porcentaje en que estaba el chamote, los demás materiales de la formulación no se movieron.

En la tabla 23 se describe la metodología empleada para validar los chamotes en la pasta de porcelana sanitaria.

Tabla 13. Metodología para la validación de chamota en la pasta de Porcelana Sanitaria (SUMICOL S.A)

PESAJE DE MATERIALES ↓	1. De acuerdo a los porcentajes en que va cada material en la receta se hizo el calculo para determinar la cantidad de sólidos secos a agregar de cada material . Los cálculos se realizaron tomando como base 8000 gramos de pasta total a ensamblar.
ENSAMBLE DE PASTA ↓	2. En un recipiente se adiciona el agua necesaria de acuerdo a los cálculos previamente realizados, en segundo lugar se adiciona los aditivos químicos que ayudan a la dispersión y estabilidad, se continua con la adición de arcillas y caolines, luego con fundentes y finalmente con la <u>chamota</u> . El ensamble se hace bajo agitación y se adiciona silicato de sodio para garantizar la fluidez adecuada de la <u>barbotina</u> . Para esta pasta se manejan unas condiciones <u>reologicas</u> establecidas que garantizan el buen desempeño.
AÑEJAMIENTO ↓	3. Las pastas ensambladas se añejaron durante 3 días, este es el tiempo que se tiene estandarizado en SUMICOL S.A, para garantizar que los aditivos adicionados a la pasta estén estables.
EVALUACIÓN	4. Las pastas se evaluaron en dos puntos de viscosidad cercanos a los de trabajo de la pasta patrón. En cada punto de viscosidad se determinó el comportamiento <u>reológico</u> , este incluyó el consumo de <u>defloculante</u> , el espesamiento y la estabilidad en el tiempo de la <u>barbotina</u> . El comportamiento en colaje se evaluó mediante la prueba de vaciado de la pastas en molde yeso que también indicó la velocidad de formación, variable crítica en el proceso de colaje en molde de yeso, y finalmente se determinó mediante el vaciado de barras para contracción y deformación <u>piroplástica</u> las propiedades en quema. La quema se realizó en horno industrial a 1210°C. A cada una de las pastas se les determinó el índice de azul de metileno que es una prueba indirecta de la plasticidad, así como la distribución de tamaño de partícula y la composición química.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 ACTIVACIÓN TÉRMICA

6.1.1 Metacaolín.

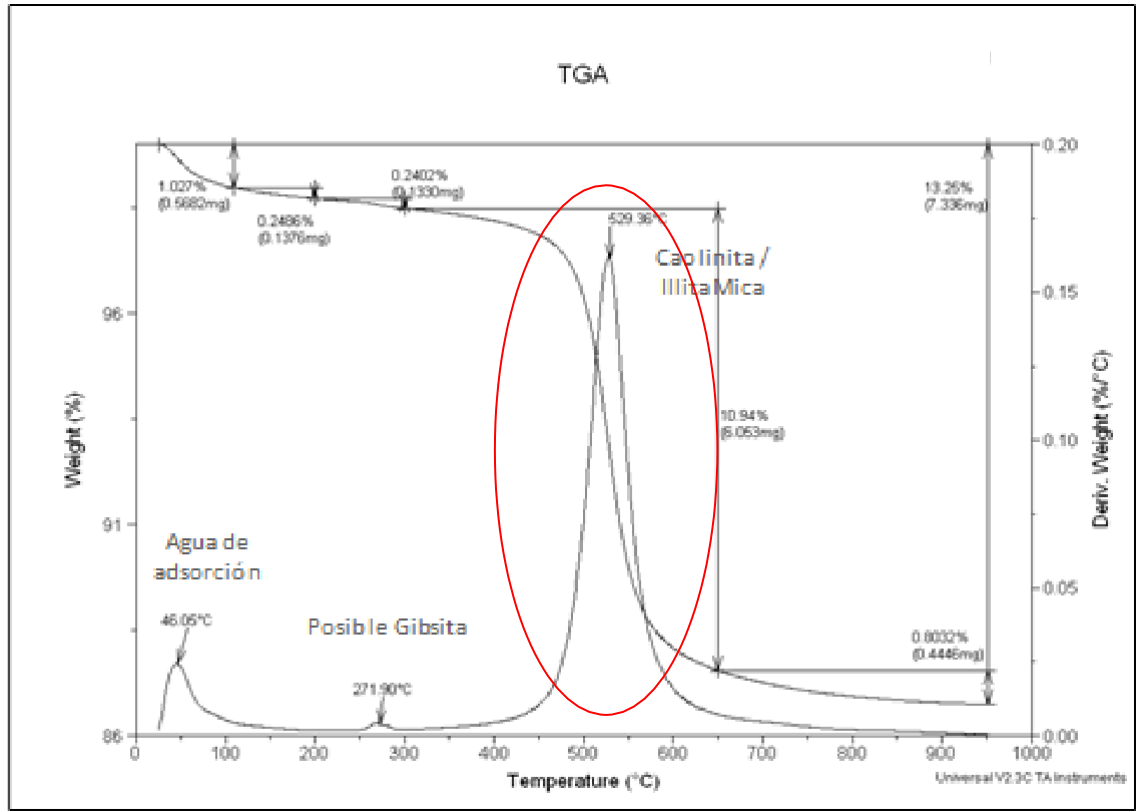
A continuación se mostrarán los resultados de los análisis térmicos para cada arcilla con potencial de producción de metacaolín a diferentes temperaturas.

Arcilla A1

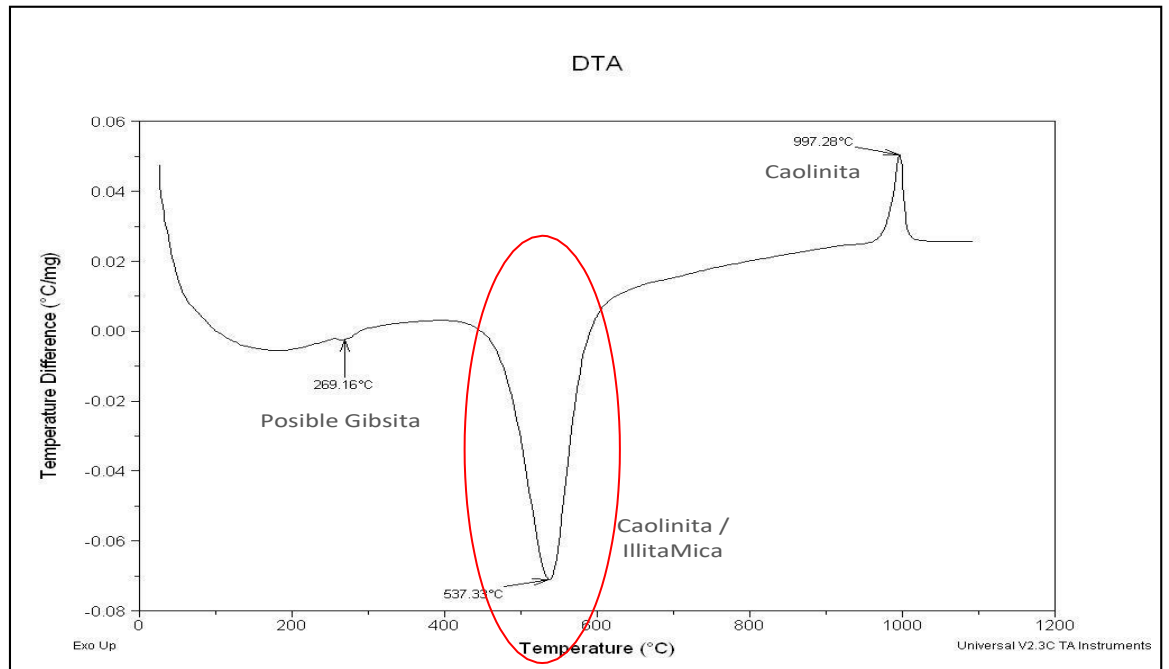
Para la Caolinita, el análisis DTA muestra un pico ancho endotérmico entre 550 y 600 °C característico de la descomposición de Caolinita a metacaolinita y agua. Para la arcilla A1 en la gráfica 2 en la gráfica 4 se observa este pico muy marcado.

Aproximadamente a los 980 °C se encuentra un pico exotérmico y agudo, correspondiente a la formación de la fase espinela premullita; pico que se observa en la gráfica 3. A temperaturas superiores a los 1200 °C, se forma Mullita y sílice como Cristobalita y fase amorfa.

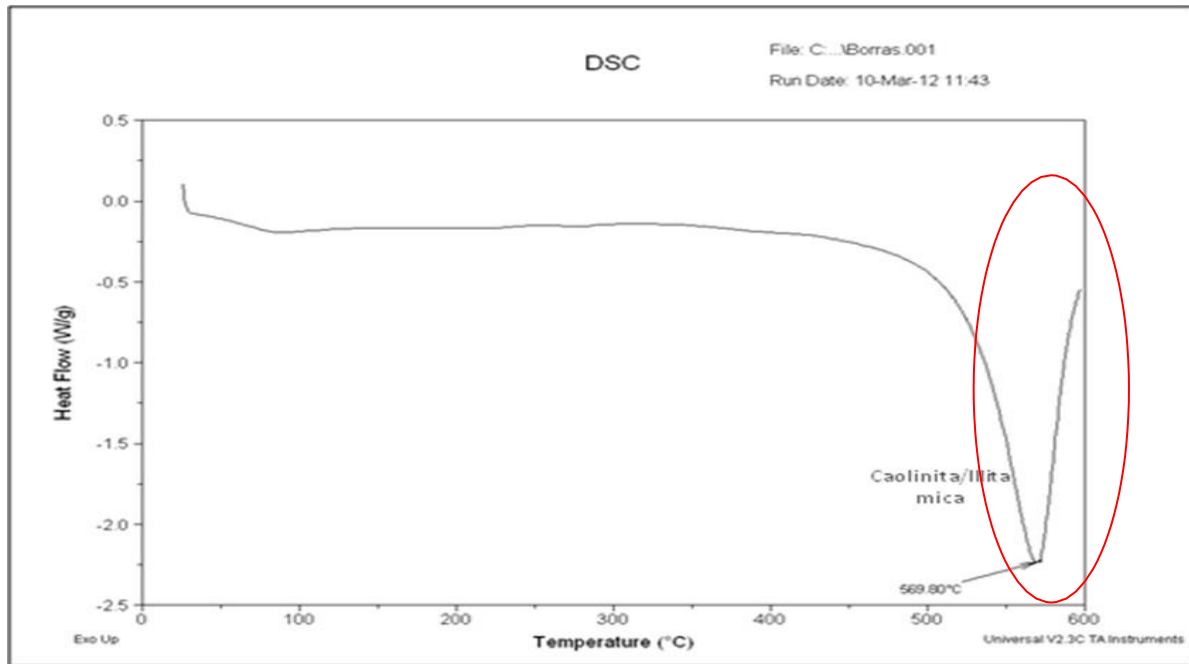
La disminución de masa en el rango de temperaturas correspondiente al pico endotérmico del análisis DTA (descomposición de Caolinita a metacaolinita: deshidroxilación), se corresponde con la cantidad de Caolinita presente en la muestra, ya que dicha disminución se debe al agua perdida durante la descomposición.



Gráfica 2. TGA- Arcilla A1 sin calcinar



Gráfica 3. DTA- Arcilla A1 sin calcinar



Gráfica 4. DSC- Arcilla A1 sin calcinar

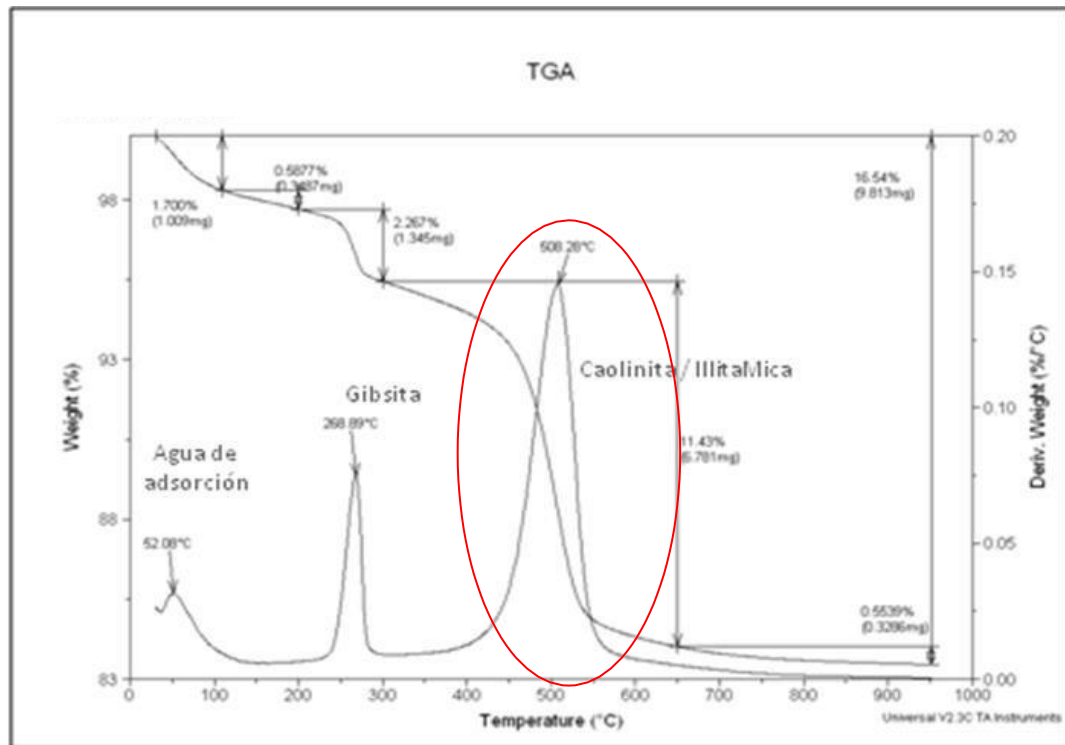
En los anexos A, B, C y D se muestran los análisis térmicos de la arcilla A1 calcinada a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.

En los TGA, en las muestras a 650°C, 800°C 1 y 2 horas, anexos A, B y C respectivamente, se muestran picos disminuyendo paulatinamente a medida que aumenta la temperatura y tiempo de calcinación, estos picos corresponden a pérdidas de OH por remanentes de caolinita y micas. Mientras que 1000°C, anexo D, no se presenta ningún pico en los análisis térmicos.

El DTA registrado en los anexos A,B,C y D muestran un comportamiento típico para arcillas caoliníticas calcinadas, en las muestras correspondientes a 650 y 800°C, el pico de mullita es notorio, el cual indica que existe presencia de metacaolín en la muestra, mientras que a 1000°C, no se presenta dicho pico, lo que sugiere que ya a esta temperatura hay formación de espinela o mullita en la muestra.

Para el caso de los DSC presentados en los anexos A,B,C y D se pueden apreciar las curvas suavizadas, sin presentar rastros de minerales como caolinita, gibsita, micas, solo se observa el pico correspondiente al cuarzo alrededor de los 570°C.

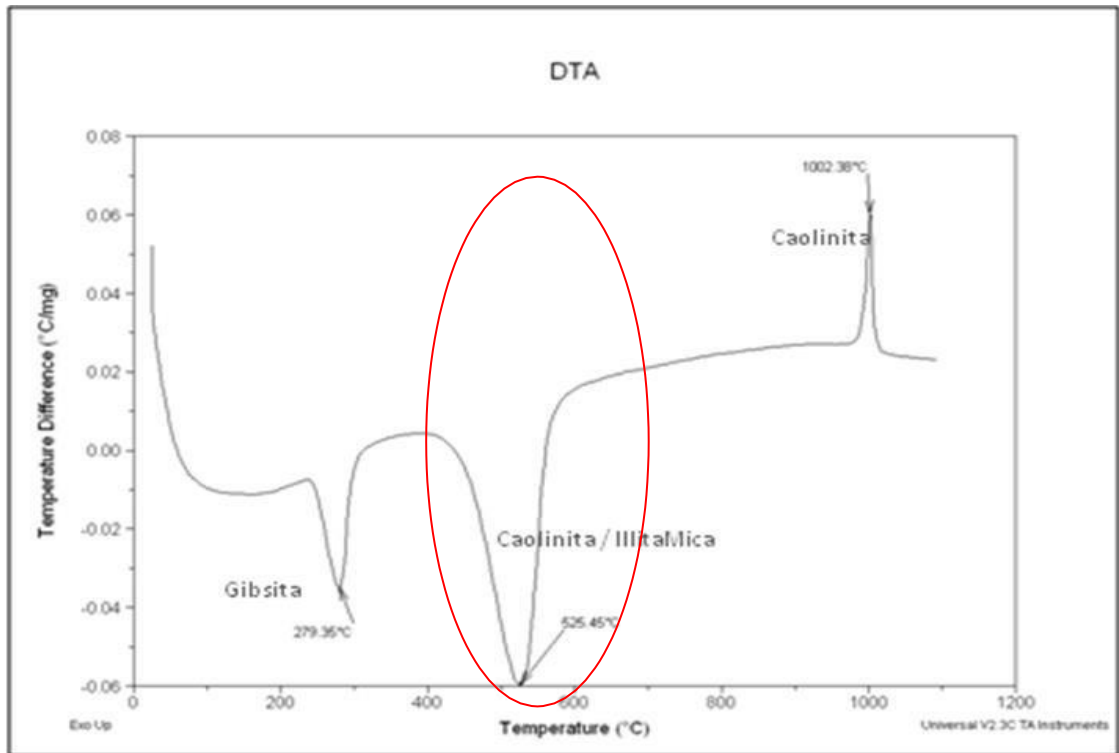
Arcilla A2



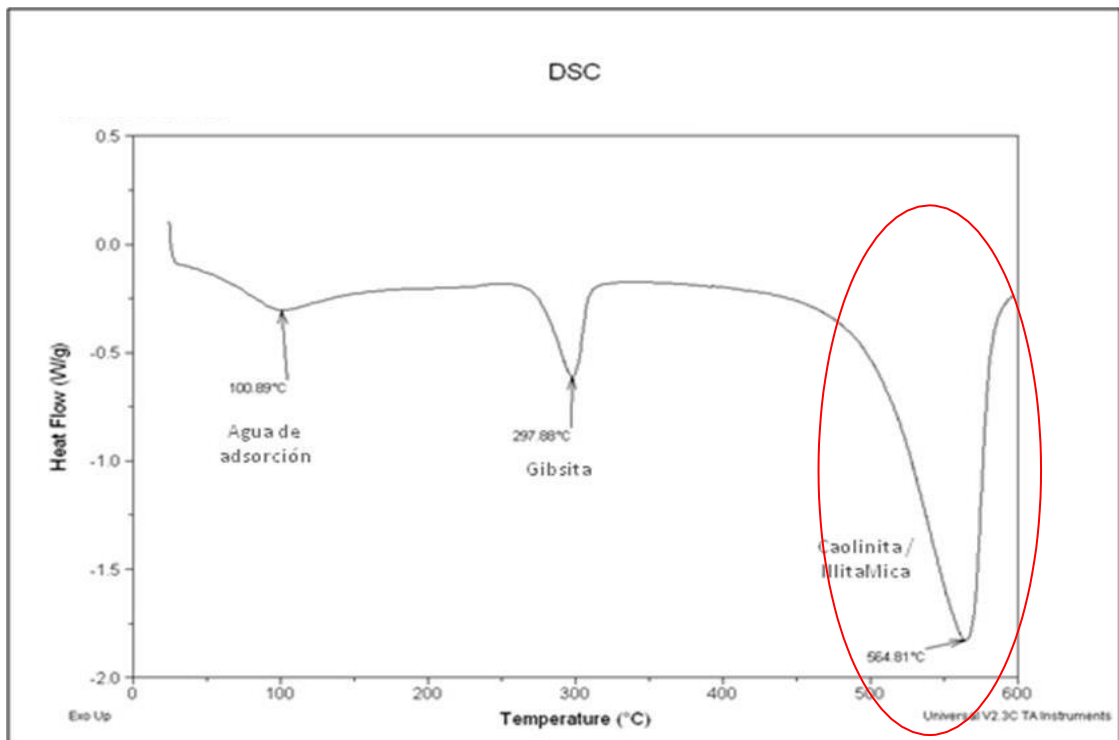
Gráfica 5. TGA- Arcilla A2 sin calcinar

En la gráfica 5 y gráfica 6 se observa el pico de la caolinita característico de la descomposición a metacaolín. Por las características del pico de la caolinita en la figura 6, en tamaño y forma, se puede inferir que esta arcilla tiene un contenido menor de caolinita, lo que de igual manera lo corrobora la gráfica 7 donde aparece un pico de Gibsita mucho más marcado que el que se muestra en la figura 3 para la arcilla A1.

Con esta Arcilla se realizó el mismo procedimiento de activación térmica, en los anexos E,F,G,H se registran los análisis térmicos.



Gráfica 6. DTA- Arcilla A2 sin calcinar



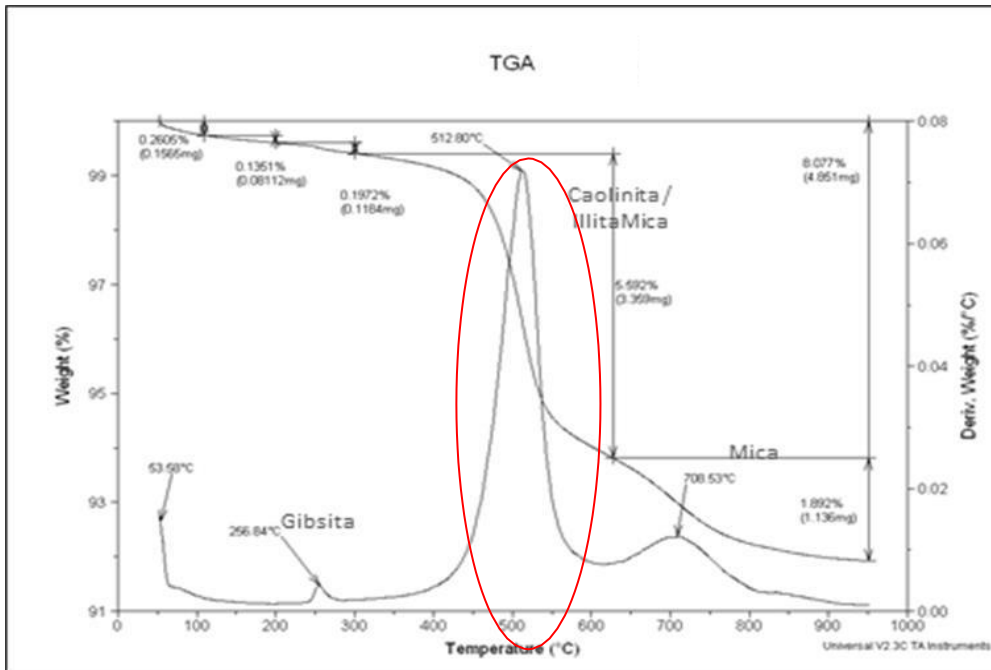
Gráfica 7. DSC- Arcilla A2 sin calcinar

De acuerdo al anexo E se encuentran remanentes de caolinita, illita y otras perdidas de OH, posiblemente asociadas a micas. En el anexo F y G muestras a también se observan los mismos rastros en la gráfica, siendo más plana de acuerdo a la imagen del TGA la muestra a 800°C calcinada durante dos horas. En la muestra calcinada a 1000°C, anexo H, no se muestra remanentes de caolinita, lo que indica que toda la caolinita se transformó.

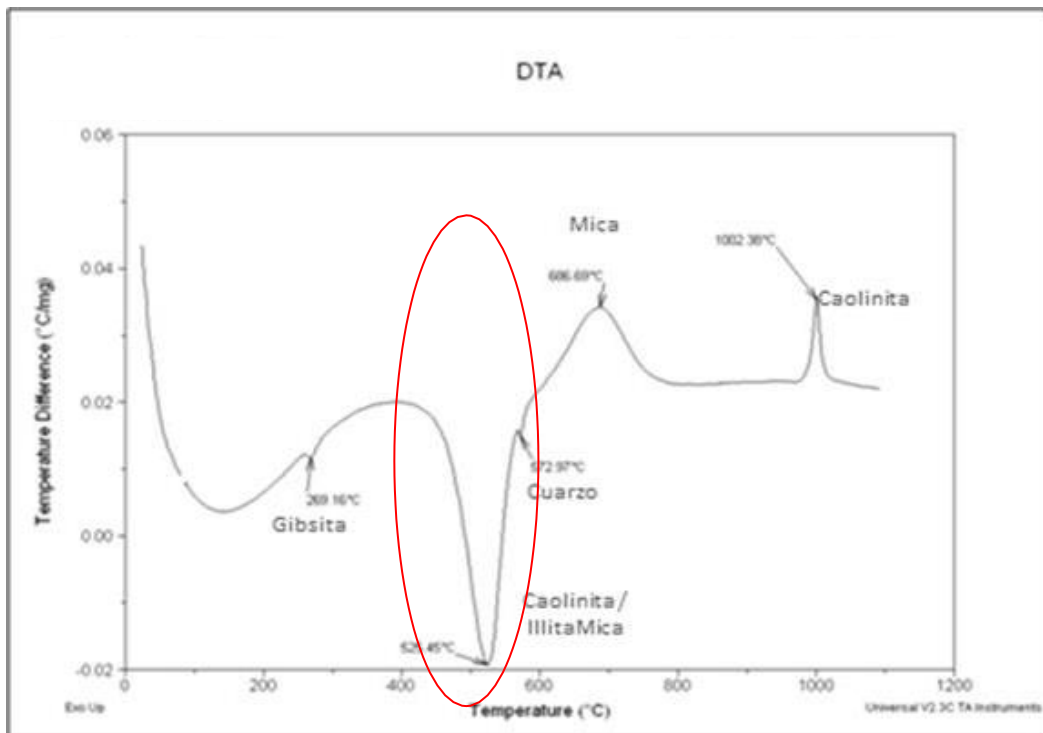
A través del DTA de los Anexos E,F,G y H, se logra observar que en todas las muestras (exceptuando a 1000°C ya que no se realizó el análisis) se forma el pico correspondiente a la mullita, lo que indica que en la muestra calcinada había presencia de metacaolín o en su defecto caolín que contribuye a la formación de la mullita, (cuando no existe un pico definido de mullita, esto indica que en la muestra calcinada todo el caolín o metacaolín se transformó en mullita). Se descartaría la presencia de espinela y mullita para las muestras calcinadas hasta los 800°C ya que el metacaolín comienza su transformación hacia estos minerales aproximadamente a partir de los 900°C.

De acuerdo al análisis calorimétrico diferencial de barrido reportados en los anexos E, F, G y H se puede apreciar que en todas las temperaturas y tiempos evaluados se observa la curva plana, no mostrándose rastros visibles de gibsita, ni caolinita, illita ni micas, mostrando solamente el pico representativo del cuarzo, que en la muestra en gráfica 6 no se muestra ya que el pico de caolinita lo cubre. Esto nos da una idea de que la caolinita presente se transformó en metacaolín.

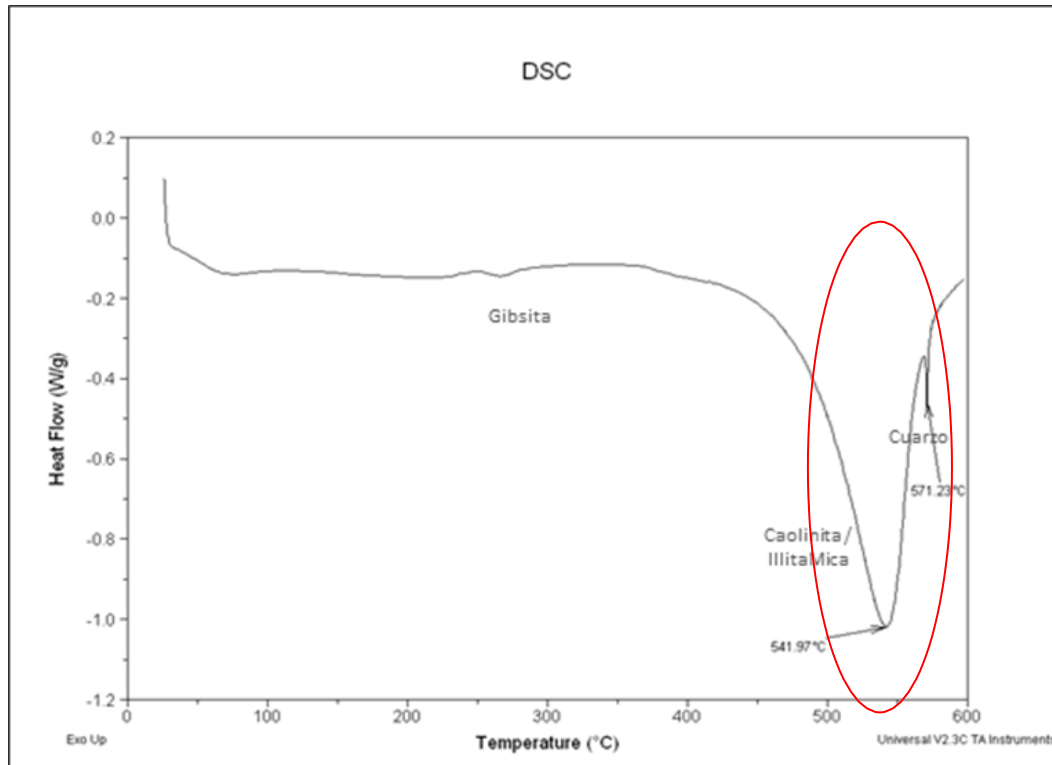
Arcilla A3



Gráfica 8. TGA- Arcilla A3 sin calcinar



Gráfica 9. DTA- Arcilla A3 sin calcinar



Gráfica 10. DSC- Arcilla A3 sin calcinar

Se encuentra en las gráficas 8, 9 y 10, picos característicos de la descomposición de caolinita en metacaolin.

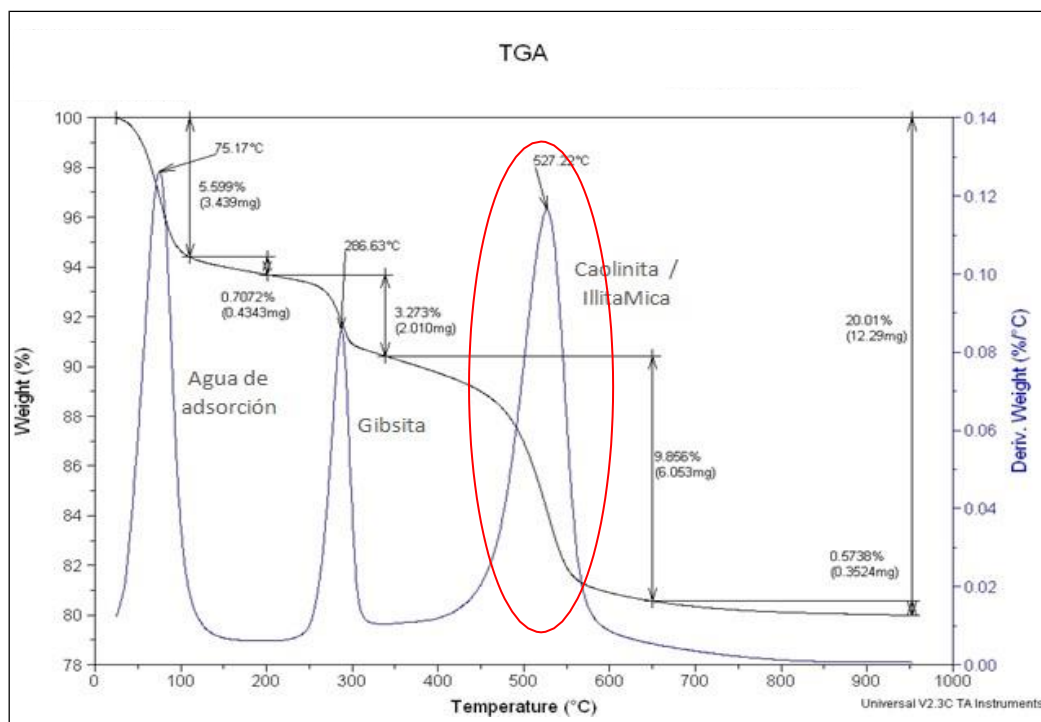
De acuerdo al anexo I, se encuentra un pico definido de pérdida de OH debido a remanentes de caolinita y de micas, en los anexos J,K y L, se observan picos similares pero menos marcados, observándose que a 1000°C, anexo L, la curva es en su totalidad plana, presentándose un pico al inicio sin ser identificado.

En el DTA de los anexos I,J,K y L se logró observar que en todas las muestras se forma el pico correspondiente a la mullita, lo que indica que en la muestra calcinada había presencia de metacaolin o en su defecto caolin que contribuyeron a la formación de la mullita (cuando no existe un pico definido de mullita, esto indica que en la muestra calcinada todo el caolin o metacaolin se transformó en mullita). Se descartaría la presencia de espinela y mullita para las muestras calcinadas hasta los 800°C ya que el metacaolin comienza su transformación hacia estos minerales aproximadamente a partir de los 900°C.

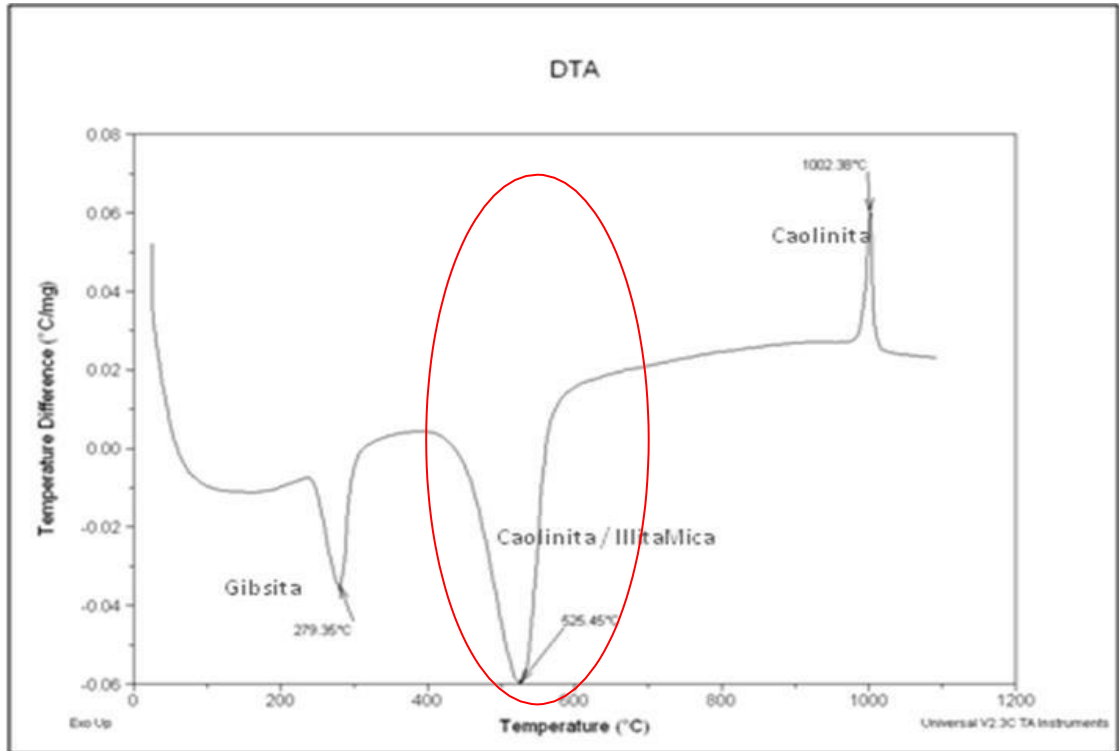
En los DSC de los anexos I,J,K y L se pueden apreciar las curvas suavizadas, sin presentar rastros de minerales como caolinita, gibsita, micas, solo se observa el pico correspondiente al cuarzo alrededor de los 570°C.

ARCILLA A10

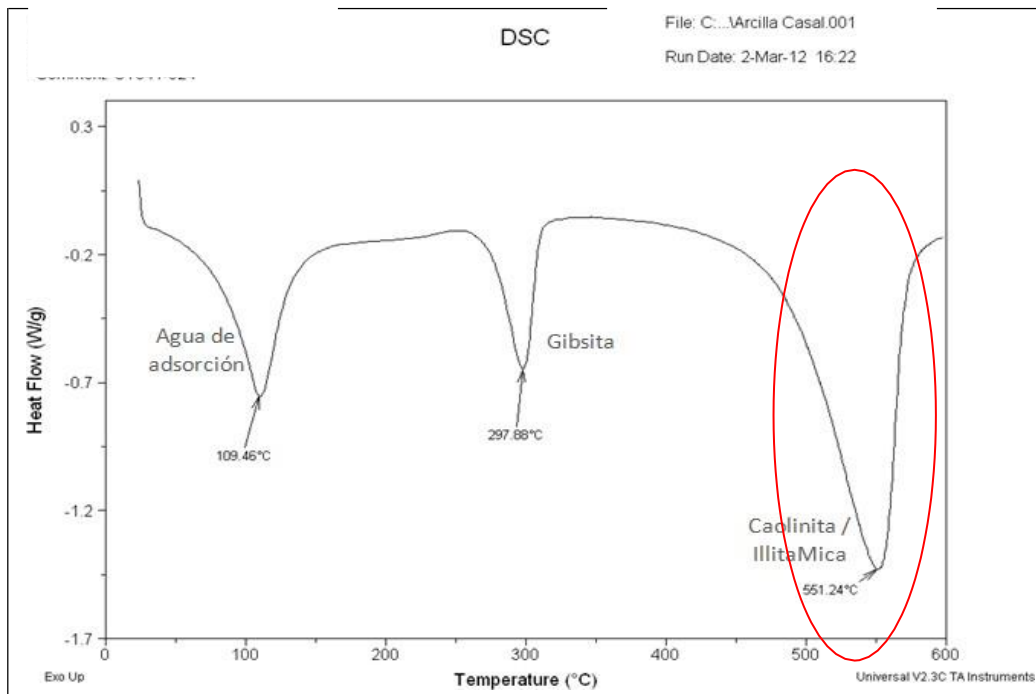
El DTA de la gráfica 12 muestra un pico ancho endotérmico aproximadamente entre 550 y 600°C característico de la descomposición de Caolinita a metacaolinita y agua. Aproximadamente a los 980 °C se encuentra un pico exotérmico y agudo, correspondiente a la formación de la fase espinela premullita; a temperaturas superiores a los 1200 °C, se forma Mullita y sílice como Cristobalita y fase amorfa.



Gráfica 11. TGA - Arcilla A10 Sin Calcinar



Gráfica 12. DTA - Arcilla A10 Sin Calcinar



Gráfica 13. DSC Arcilla A10 sin calcinar

De acuerdo a los termogramas de los anexos M,N,O y P, se puede observar que a 650°C todavía se encuentran remanentes de caolinita, gibsitita, aun así se observa una curva bastante plana. En la muestra a 800°C (1h) la curva es totalmente planar, no presentándose rastros de ningún remanente de minerales y a 800°C (2h), se observa dos picos correspondientes a posibles remanentes de caolinita y a micas. En la muestra calcinada a 1000°C durante una hora no se muestra remanentes de caolinita, lo que indica que toda la caolinita se transformó en metacaolín.

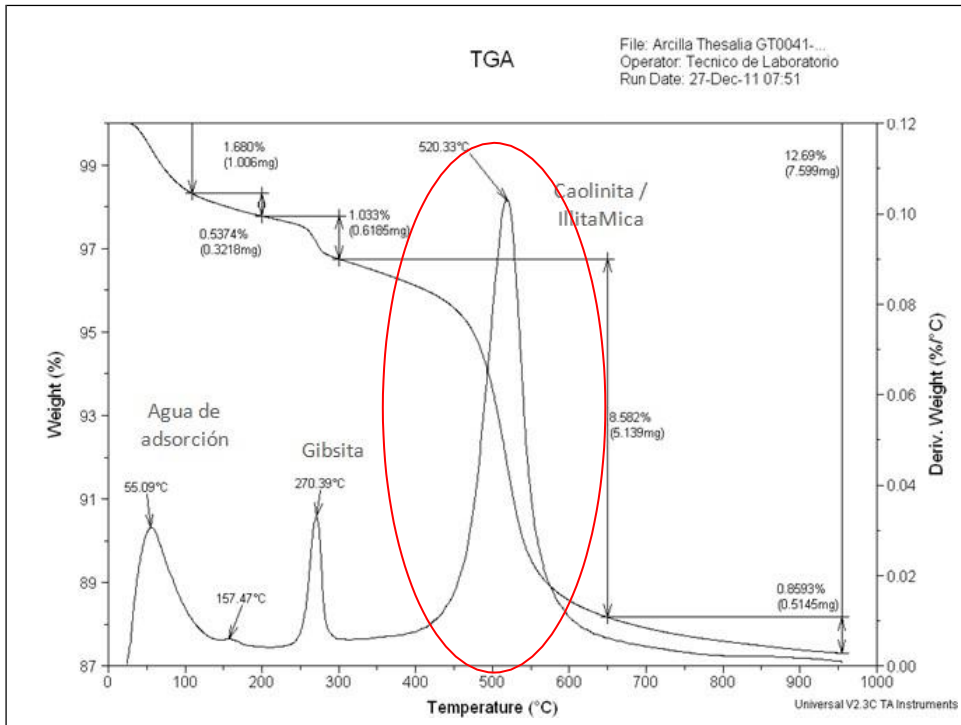
De acuerdo al análisis calorimétrico diferencial de barrido registrado en los anexos M,N,O y P se puede apreciar que en todas las temperaturas y tiempos evaluados se observa la curva plana, no mostrándose rastros visibles de gibsitita, caolinita, illita ni micas, mostrando solamente el pico representativo del cuarzo, que en la gráfica 12 no se muestra ya que el pico de caolinita lo cubre. Esto indica que la caolinita presente se transformó en metacaolín.

De los anexos M y N, se observa que en ambas se forma el pico correspondiente a la mullita, es decir que en la muestra existe la presencia de caolín o metacaolín.

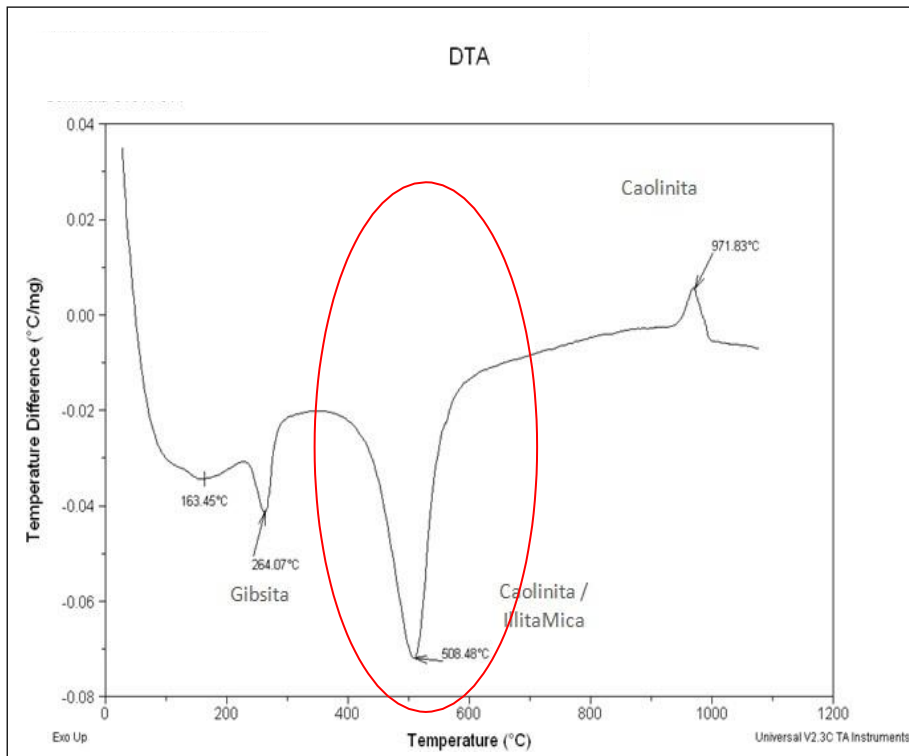
ARCILLA A6.

En la gráfica 14 se registra para la arcilla A6 un pico entre 500 y 600°C típico de la descomposición de caolinita a metacaolín. Resultado que se soporta con los demás picos registrados en las gráficas 15 y 16, en donde aparece un pico entre 500 y 600°C para el DTA y aproximadamente a los 980 °C se encuentra un pico exotérmico y agudo, correspondiente a la formación de la fase espinela premullita; a temperaturas superiores a los 1200 °C, se forma Mullita y sílice como Cristobalita y fase amorfa.

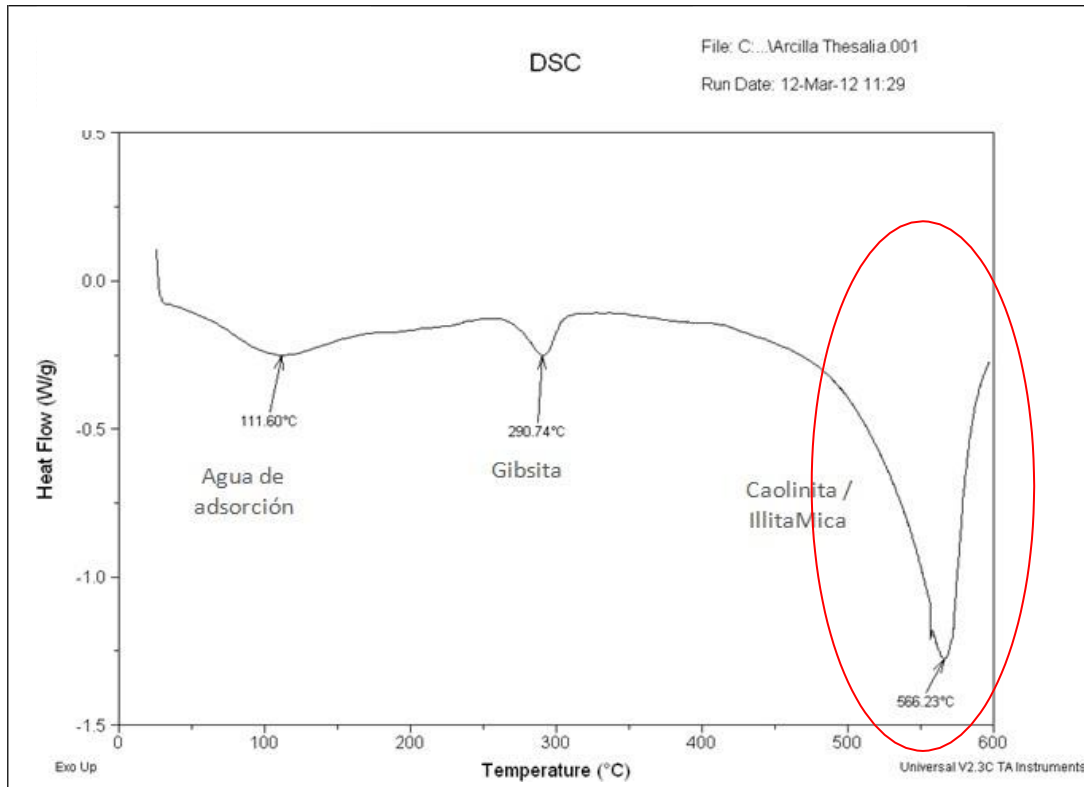
En los anexos Q,R,S y T se muestran los análisis térmicos para la arcilla A6 calcinada a diferentes temperaturas y tiempos de residencia.



Gráfica 14. TGA Arcilla A6 Sin calcinar



Gráfica 15. DTA Arcilla A6 Sin calcina



Gráfica 16. DSC Arcilla A6 sin calcina

De acuerdo a los anexos Q, R y S la arcilla A6 presenta picos correspondientes a pérdidas de OH por remanentes de caolinita, gibbsite y micas, observándose una mejor calcinación o atenuación de la curva en la muestra calcinada a 800°C durante el periodo de una hora, anexo R. La curva a 1000°C es totalmente plana.

En los DTA de los anexos Q, R, S y T, se observa la formación de mullita alrededor de los 1000°C, sin detectarse rastros de caolín en la muestra, dando lugar solo al cuarzo alrededor de los 570°C, como se puede apreciar en la muestra calcinada a 800°C durante dos horas, anexo S.

6.1.1.1 Resultados prueba de reactividad

A continuación se muestra en las tablas 23-24-25-26-27 los porcentajes de reactividad para las diferentes condiciones de calcinación a las cuales fueron sometida la arcilla A1-A2-A3-A6 y A10

Los siguientes resultados de la prueba de reactividad fueron calculados teniendo en cuenta el porcentaje de alumina arrojado por el análisis FRX tabla 1 de cada muestra.

Tabla 23. Reactividad Arcilla A1.

Reactividad Arcilla A1		
Muestra	Condiciones	% Reactividad
1	Bruto	14.42
2	650°C 2h	98.59
3	800°C 1h	93.79
4	800°C 2h	82.76
5	1000°C 1h	10.78

De acuerdo a los resultados se obtiene que para la arcilla A1 se presenta un mayor porcentaje de reactividad en la muestra dos, es decir la arcilla calcinada a 650°C durante dos hora, se observa en la tabla 23 la disminución de la reactividad con el incremento de la temperatura.

Tabla 24. Reactividad Arcilla A2

Reactividad Arcilla A2		
Muestra	Condiciones	% Reactividad
1	Bruto	47.26
2	650°C 2h	94.54
3	800°C 1h	96.99
4	800°C 2h	93.22
5	1000°C 1h	7.04

De acuerdo a los resultados en la tabla 23 se obtiene para la arcilla A2 un mayor porcentaje de reactividad en la muestra tres, es decir la arcilla calcinada a 800°C durante una hora, se puede apreciar la tendencia descendente hasta alcanzar valores inferiores al 10% de reactividad para la muestra numero cinco, lo cual coincide con lo esperado, ya que disminuye la presencia de metacaolin significativamente a dichas condiciones.

Tabla. 25 Reactividad Arcilla A3

Reactividad Arcilla A3		
Muestra	Condiciones	% Reactividad
1	Bruto	26.43
2	650°C 2h	94.80
3	800°C 1h	89.33
4	800°C 2h	90.57
5	1000°C 1h	14.53

De acuerdo a la tabla 24 se obtiene para la arcilla A3 un mayor porcentaje de reactividad en la muestra uno, es decir la arcilla A3 calcinada a 650°C durante dos horas presenta mayor reactividad , de igual manera que con las arcillas A1 y A2 se observa una tendencia descendente de la reactividad a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

Tabla. 26 Reactividad Arcilla A10

Reactividad Arcilla A10		
Muestra	Condiciones	% Reactividad
1	Bruto	34.68
2	650°C 2h	97.03
3	800°C 1h	70.25
4	800°C 2h	96.88
5	1000°C 1h	13.08

Los resultados para la prueba de reactividad mostrados en la tabla 25 muestran que para la arcilla A10 se encuentran valores similares de reactividad en la muestra 2 y en la muestra 4.

Tabla. 27 Reactividad Arcilla A6

Reactividad Arcilla A6		
Muestra	Condiciones	% Reactividad
1	Bruto	43.61
2	650°C 2h	89.59
3	800°C 1h	99.03
4	800°C 2h	99.93
5	1000°C 1h	12.55

La prueba realizada para la arcilla A6, muestra una reactividad robusta pues se manejan valores muy cercanos entre las muestras 2, 3 y 4 siendo la mas alta la muestra 4.

6.1.1.2 Molienda de arcillas activadas térmicamente para ser validadas como puzolanas

En la tabla. 28 se registran los percentiles hallados de la distribución de tamaño de partícula para cada una de las arcillas elegidas a diferentes temperaturas de calcinación.

Se buscó obtener materiales con una distribución de tamaño muy similar entre ellas para garantizar igualdad en el empaquetamiento de los morteros y poder concluir solamente respecto al efecto del material silico aluminoso y no frente al efecto del cambio en el empaquetamiento de la puzolana por variaciones en su granulometría. Vale la pena resaltar que en la tabla 2, se registra las especificaciones para una puzolana ya validada en el laboratorio de materiales de la construcción de SUMICOL S.A que presenta unos percentiles muy parecidos a los que se obtuvieron y su desempeño fue óptimo en cuanto a incremento en la resistencia del mortero.

La molienda se realizó a la muestra ya calcinada y se puede observar en la tabla 28 el incremento de los tiempos de molienda a medida que incremento la temperatura de calcinación, es decir la aglomeración de los materiales es mayor con el incremento de la temperatura.

Tabla. 28 Percentiles y tiempos de molienda de Arcillas calcinadas con potencial de uso como puzolana

Arcilla	Temperatura de Calcinación (°C)	PERCENTILES (µm.)			Tiempo de Molienda (Molino de Bolas)
		DV(0,1)	DV(0,5)	DV(0,9)	
A1	650 (2 horas)	0,50	5,39	22,90	2 horas 45 minutos
	800 (1 hora)	0,52	5,54	23,30	3 horas 30 minutos
	800 (2 horas)	0,52	5,45	23,09	3 horas 35 minutos
A2	650 (2 horas)	0,39	5,89	26,54	1 hora 50 minutos
	800 (1 hora)	0,52	5,63	24,05	2 horas
	800 (2 horas)	0,41	6,88	28,28	2 horas 5 minutos
A3	650 (2 horas)	0,48	6,34	26,78	2 horas 20 minutos
	800 (1 hora)	0,52	5,97	25,25	2 horas 25 minutos
	800 (2 horas)	0,55	5,32	22,89	2 horas 30 minutos
A6	650 (2 horas)	0,44	5,89	25,13	2 horas 30 minutos
	800 (1 hora)	0,40	5,76	27,61	2 horas 50 minutos
	800 (2 horas)	0,39	6,72	28,39	3 horas
A10	650 (2 horas)	0,41	6,21	28,39	2 horas 17 minutos
	800 (1 hora)	0,44	5,97	27,73	2 horas 23 minutos
	800 (2 horas)	0,36	6,76	29,56	2 horas 45 minutos

6.1.2 Pinturas

Para esta aplicación se eligieron dos arcillas, de acuerdo a las especificaciones de la tabla 3 en donde se muestra las características de materiales calcinados que actualmente se emplean en la industria de pinturas, las arcillas A2 y A10 presentan contenidos de sílice, alúmina, hierro y titanio cercanos a los de los materiales de referencia.

Tabla 29 la colorimetría para las arcillas A2 y A10

ARCILLA	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN (°C)	COLORIMETRIA					
		L	a	b	Brillantez	Blancura	Amarillez
A2	800 (2 horas)	91,83	2,23	6,91	72,24	48,27	15,03
	1000 (1 hora)	91,92	2,19	6,87	72,89	48,55	14,98
A10	800 (2 horas)	90,09	2,36	6,66	68,96	45,12	14,91
	1000 (1 hora)	90,23	2,30	6,58	69,01	45,25	14,89

El principal filtro para un material destinado a emplearse en pinturas es el color, los estándares mundiales registran materiales con brillantez por encima de 90, blancura por encima de 80 y amarillez por debajo de 5 (SUMICOL S.A). De acuerdo a la tabla 29 las arcillas A2 y A10 calcinadas no cumplen con el parámetro de color establecido para pinturas en las condiciones trabajadas en esta investigación.

6.1.3 Pastas cerámicas

Porcelana Sanitaria

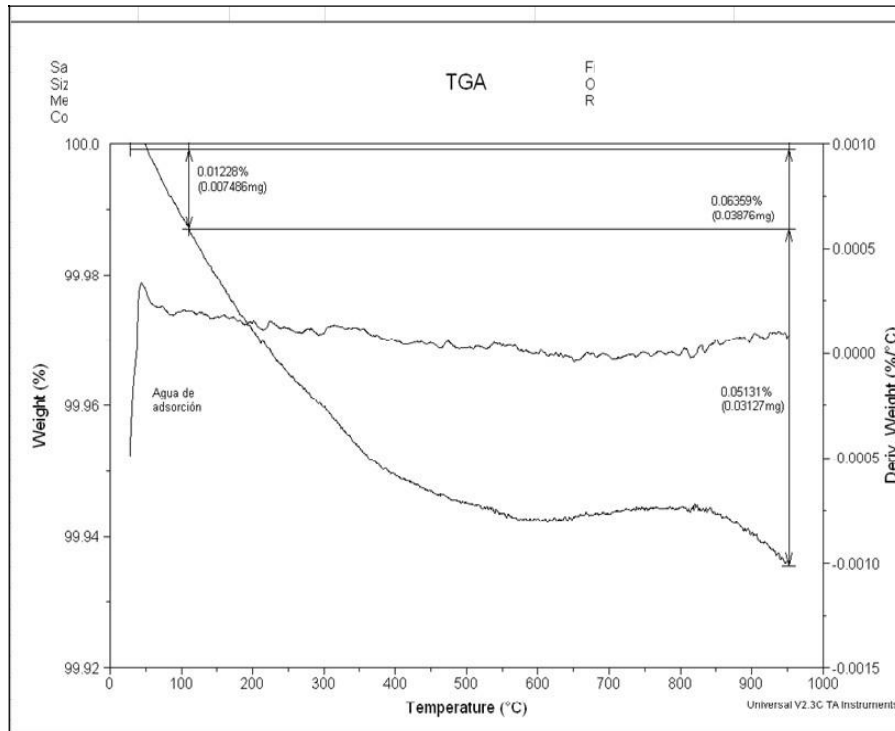
Es fundamental obtener la granulometría adecuada para los chamotes a evaluar en esta pasta, pues de esto depende el buen desempeño en términos reológicos y el cumplimiento con las propiedades en quema. En la tabla 30 se muestra la granulometría en seco obtenida de los materiales calcinados a 1400 °C junto con la granulometría en seco de la chamota de referencia que se usa actualmente en la pasta de porcelana sanitaria de la organización corona.

Tabla 30. Granulometría en seco de chamotas calcinadas para ser usadas en la pasta de porcelana sanitaria

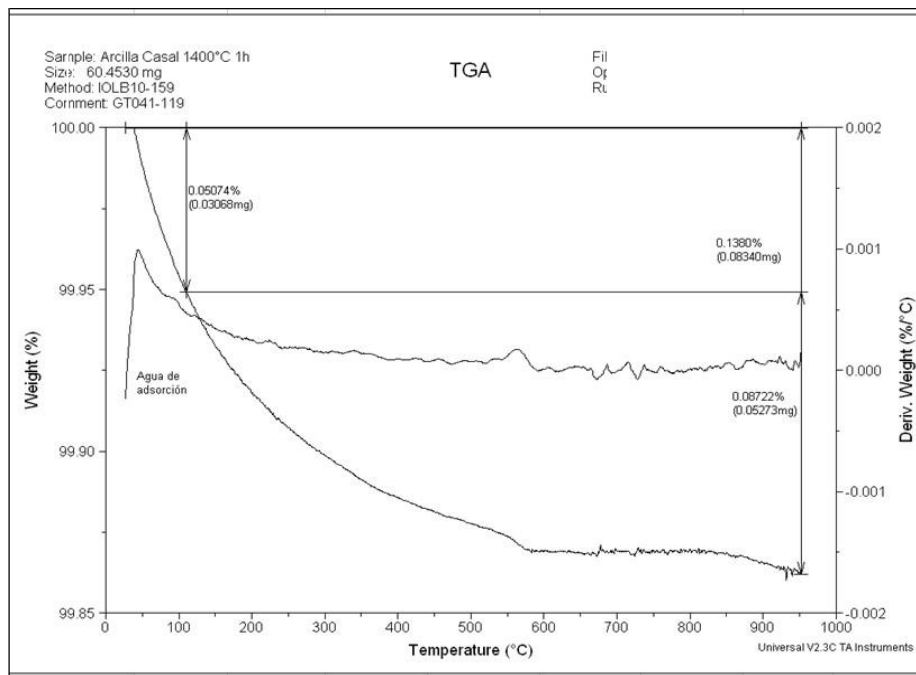
Malla	A2	A10	A1	Chamota Referencia
RSM 40 (%)	0.15	3.54	6.23	2.24
RSM 80 (%)	22.03	23.10	16.78	18.93
RSM 100 (%)	4.97	3.08	5.07	5.59
RSM 140 (%)	13.06	11.03	11.05	12.11
RSM 200 (%)	11.03	11.39	11.92	12.22
RSM 270 (%)	12.99	15.39	11.25	15.08
RSM 325 (%)	5.90	5.20	9.78	5.24
< M325 (%)	29.87	27.27	27.92	28.59
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

Resultados de Análisis Termogravimétricos (TGA) y Análisis Diferencial Térmico. (DTA)

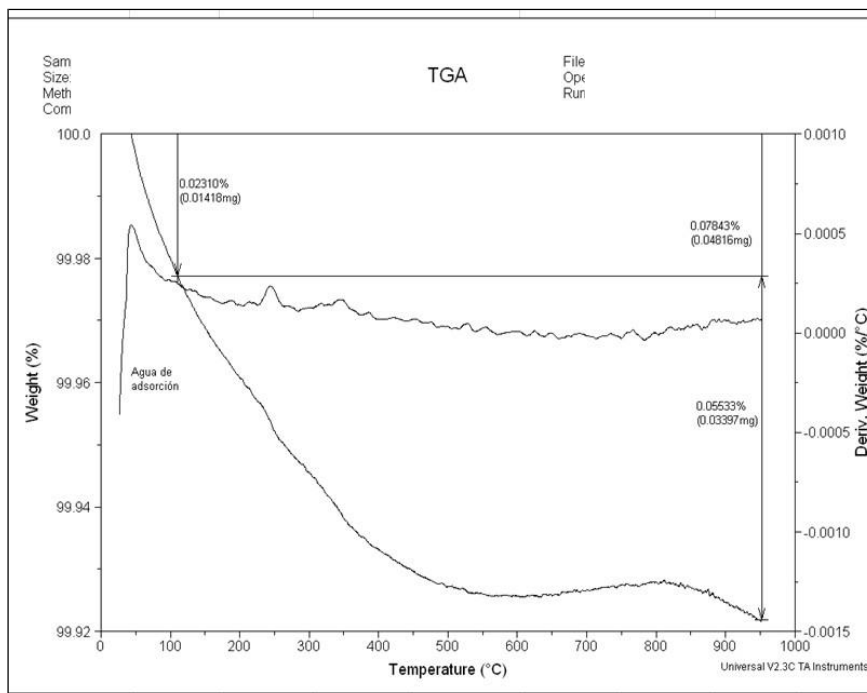
A continuación se muestra los resultados de los análisis térmicos realizados a las arcillas A1 A2 y A10 calcinadas a 1400°C para ser validadas en pasta de porcelana sanitaria.



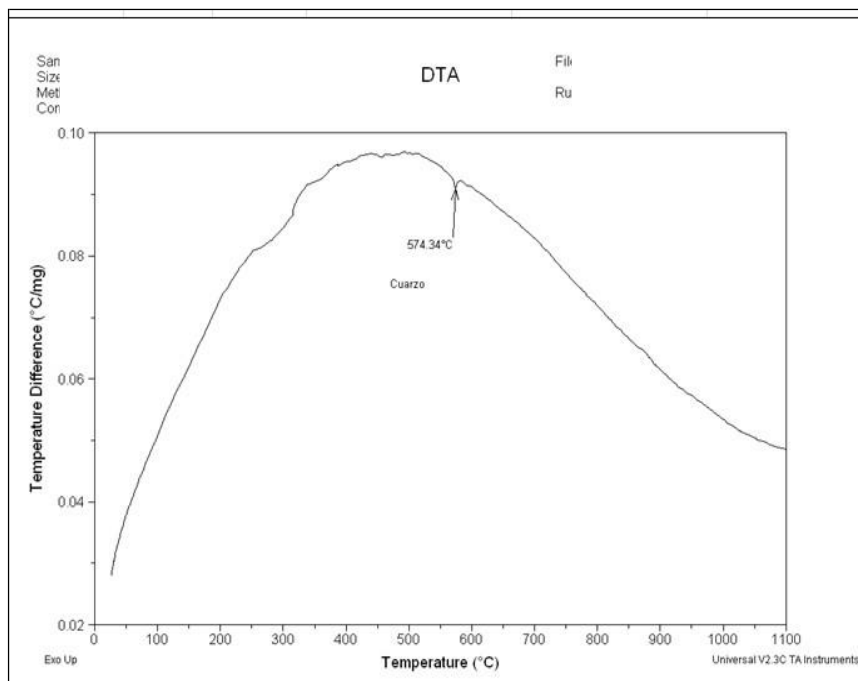
Gráfica 17. TGA Arcilla A1 1400°C (30 minutos)



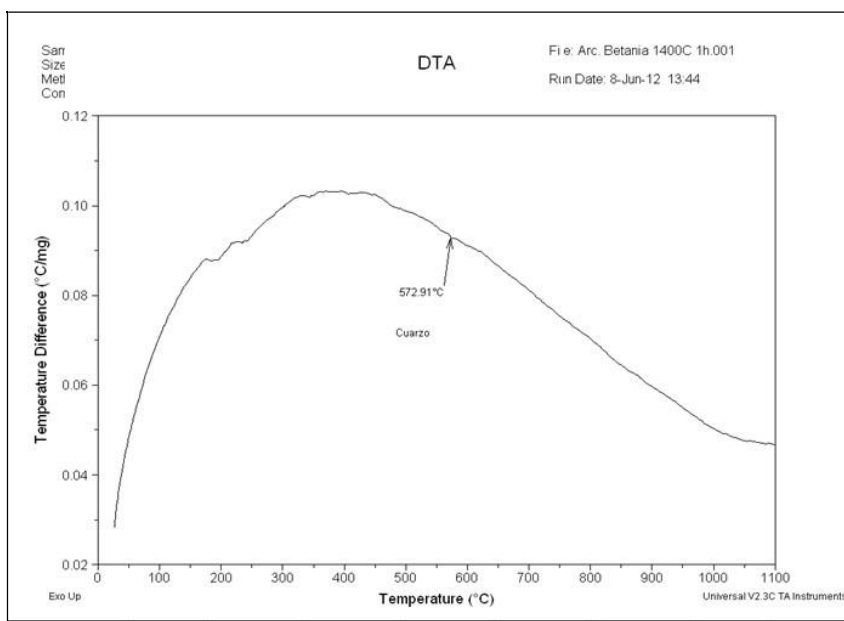
Gráfica 18. TGA Arcilla A2 1400°C (30 minutos)



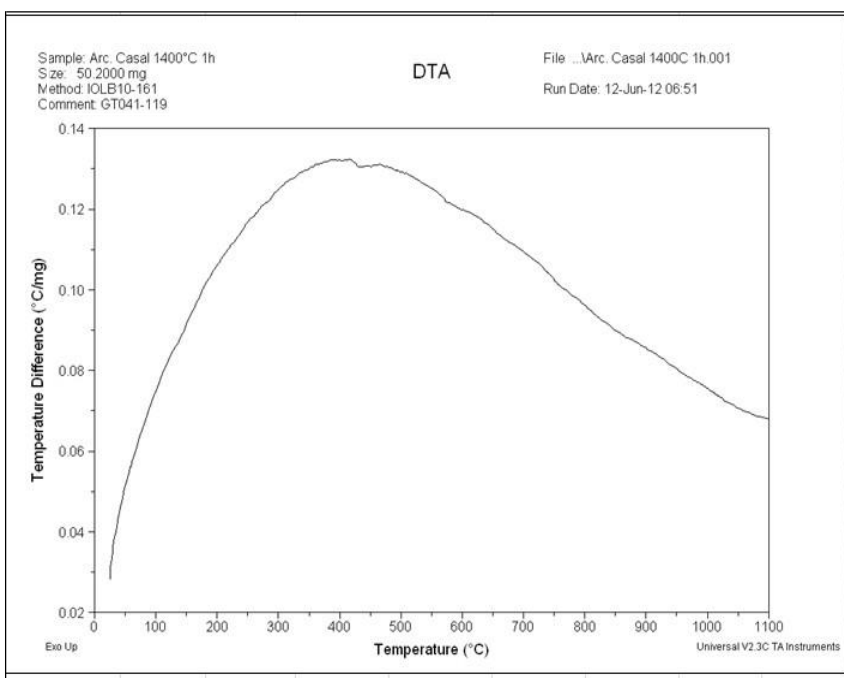
Gráfica 19. TGA Arcilla A10 1400°C (30 minutos)



Gráfica 20. DTA Arcilla A1 1400°C (30 minutos)



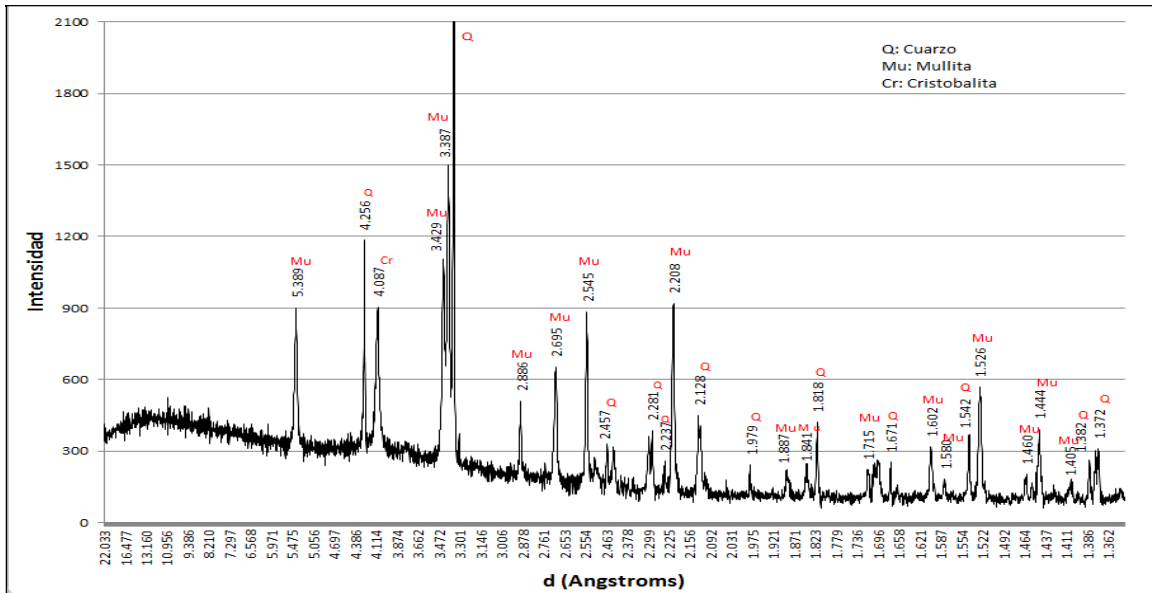
Gráfica 21. DTA Arcilla A2 1400°C (30 minutos)



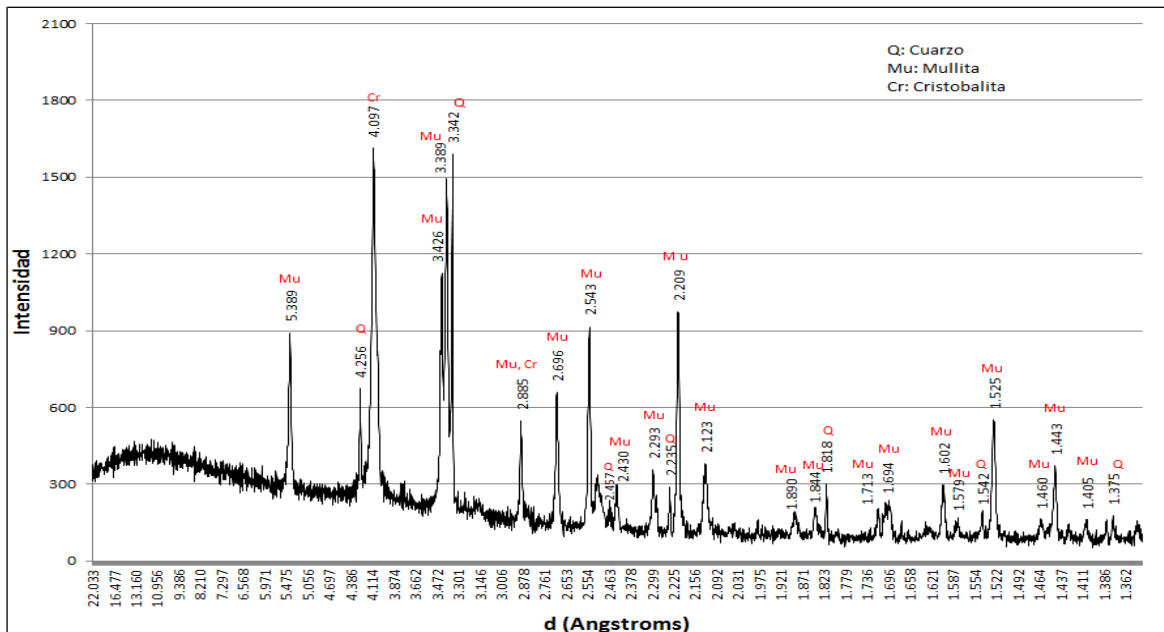
Gráfica 22. DTA Arcilla A10 1400°C (30 minutos)

Como era de esperarse por la temperatura tan alta de calcinación, las curvas que muestran los análisis térmicos sólo arrojan posible presencia de cuarzo, son curvas muy planas típicas de una arcilla calcinada a tan alta temperatura.

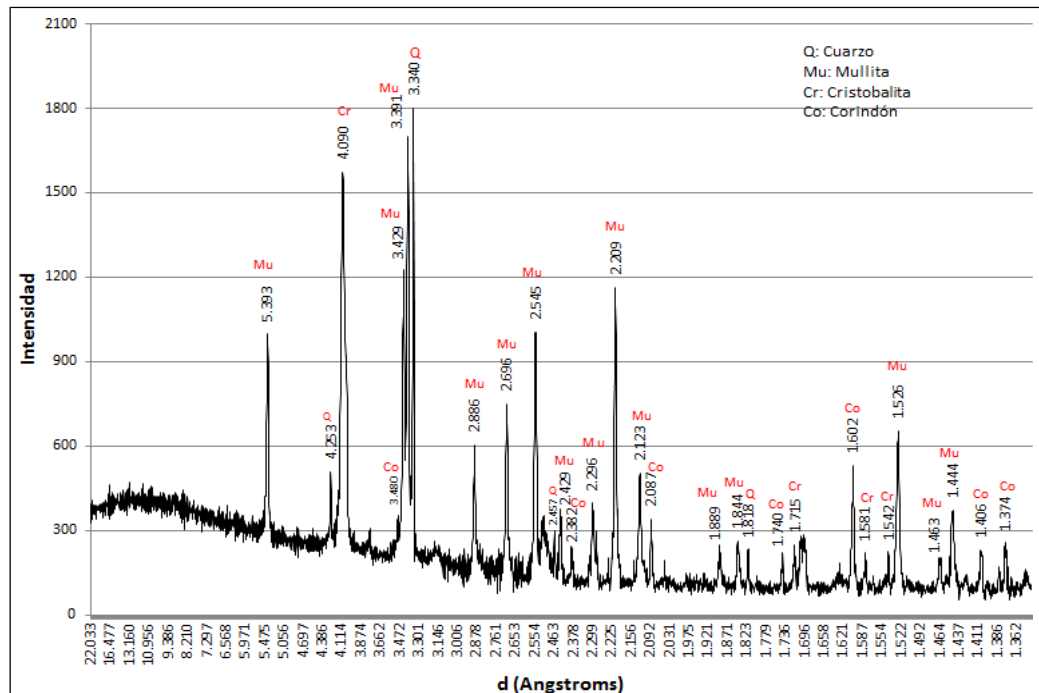
Difracción de Rayos X (DRX)



Gráfica 23. DRX Arcilla A1 1400°C (30 minutos)



Gráfica 24. DRX Arcilla A2 1400°C (30 minutos)



Gráfica 25. DRX Arcilla A10 1400°C (30 minutos)

De acuerdo a la difracción de rayos X realizada para las tres arcillas calcinadas a 1400 °C se encontró presencia de Mullita, cuarzo, cristobalita como factor común para las tres arcillas. La arcilla A10 mostro picos de corindón.

6.2 VALIDACIÓN DE LAS ARCILLAS CALCINADAS CON POTENCIAL DE APLICACIÓN

6.2.1 Metacaolin

Resistencia a la compresión (RC) e índice de actividad puzolánica (IAP)

A continuación se muestran los resultados al fallar los morteros a los 7 y 28 días para cada una de las arcillas calcinadas buscando encontrar posibles puzolanas.

Tabla 31. Resistencia a la compresión e índice de actividad puzolánica

puzolana A1				
Edad	7 Días		28 Días	
Muestra	RC (N/mm²)	%IAP	RC (N/mm²)	%SAI
Testigo	31.53	100%	39.23	100%
650°C 2h	27.37	87%	35.55	91%
800°C 1h	31.24	99%	38.30	98%
800°C 2h	29.80	95%	37.02	94%
puzolana A2				
Testigo	34.73	110%	41.62	106%
650°C 2h	32.69	104%	38.67	99%
800°C 1h	31.47	100%	38.50	98%
800°C 2h	28.77	91%	37.55	96%
puzolana A3				
Testigo	34.31	109%	40.30	103%
650°C 2h	23.04	73%	29.53	75%
800°C 1h	24.72	78%	29.82	76%
800°C 2h	23.98	76%	27.79	71%

Tabla 31. Resistencia a la compresión e índice de actividad puzolánica

Puzolana A6				
Edad	7 días		28 Días	
Muestra	RC(N/mm ²)	%IAP	RC (N/mm ²)	%IAP
Testigo	33.49	100%	34.50	100%
650°C 2h	26.83	80%	31.83	92%
800°C 1h	26.88	80%	30.87	89%
800°C 2h	29.03	87%	29.10	84%
Puzolana A10				
Testigo	34.20	102%	29.07	84%
650°C 2h	30.70	92%	33.46	97%
800°C 1h	30.80	92%	31.49	91%
800°C 2h	33.56	100%	33.01	96%

Los resultados de los ensayos de resistencia a la compresión (RC) en los morteros y los Índices de actividad puzolánica (IAP) a los 7 y 28 días se muestran en la Tabla 31.

Para el 20% de reemplazo de cemento por arcilla caolinítica calcinada a diferentes temperaturas en morteros, la puzolana A1 muestra una variación considerable de la RC y el IAP al incrementar la temperatura y el tiempo de calcinación. A los 7 días se observó que se favorece la reactividad de esta arcilla calcinando a 800°C durante 1 hora, mientras que incrementando el tiempo de residencia reduce el IAP. A 650 °C no se encontró resultados tan altos como a las demás temperaturas evaluadas. Este resultado correlaciona con la prueba de

reactividad que se mostró en la tabla 23 lo que indicaba que esta arcilla a 800°C durante 1 hora presentaba alta reactividad.

La puzolana A2 arrojó los resultados altos de RC e IAP a 650°C durante dos horas, sin embargo a 800°C 1 hora presenta valores muy cercanos. Si se observa la tabla 24 se encuentra que a 650°C y a 800°C se encontró también valores muy cercanos de reactividad.

Para la puzolana A3 la RC e IAP fue el más bajo, no aparece registrado en este informe por el confidencialidad, pero esta arcilla mostraba menor porcentaje de caolinita de las 5 arcillas elegidas.

La arcilla A6 calcinada a 650°C durante dos horas y a 800°C durante una hora arrojó valores muy similares de RC e IAP. El valor más alto a los 7 días para esta muestra es a 800 °C durante dos horas que correlaciona con la tabla 27 donde muestra el valor alto de reactividad, sin embargo a los 28 días se observa mayor incremento de la RC e IAP para la muestra a 650°C 2 horas.

Para los morteros con el 20% de reemplazo de cemento por puzolana A10 calcinada a 800°C 2 horas se encontró a los 7 días valores de RC e IAP cercanos al Testigo e incluso a los 28 días lo supera. De la tabla 26 donde se reporta la reactividad de esta arcilla calcinada a diferentes temperaturas correlaciona perfectamente con la tabla 31 ya que muestra la menor reactividad para esta arcilla a las condiciones de 800°C 1 hora y efectivamente se encontró el valor más bajo en RC e IAP a estas mismas condiciones. Para las demás condiciones se encontró valores cercanos de reactividad entre 650°C 2 horas y 800°C dos horas al igual que para RC e IAP.

Los resultados hallados para IAP de todas la arcillas calcinadas son superiores al valor requerido por las normas de materiales puzolanicos que es del 75%

6.2.2 Pastas cerámicas

Los resultados encontrados de la validación de las chamotas en la pasta de revestimiento cerámico y porcelana sanitaria, por confidencialidad sólo se registrará en esta tesis las tablas finales con los desempeño generales para cada formulación.

6.2.2.1 Pasta de revestimiento cerámico

La validación se hizo mediante un diseño de mezclas de vértices extremos una réplica en el centro y sin replicas en los vértices, en la tabla 32. Se muestra lo arrojado por minitab.

Tabla 32. Diseño de mezclas para validación de chamota en pasta de RV

OrdenEst	OrdenCorrida	TipoPt	Bloques	Arcilla	Arcillolita	Chamota
3	1	1	1	28.2%	0.0%	18.8%
5	2	0	1	30.5%	4.7%	11.7%
4	3	1	1	32.8%	9.4%	4.7%
6	4	0	1	30.5%	4.7%	11.7%
2	5	1	1	42.2%	0.0%	4.7%
1	6	1	1	18.8%	9.4%	18.8%

En total minitab arrojó 6 formulaciones y se le agregó la pasta de referencia que actualmente maneja la planta de RV de la organización corona.

De acuerdo a la columna dos de la tabla 32, las pastas se llamaron P1, P2 y así sucesivamente de acuerdo al orden de corrida.

Analizando la tabla 33 se puede concluir inicialmente que las pastas con el mayor contenido de chamota 18.8% requieren mayor tiempo de molienda al igual que la pasta con alto contenido de arcilla, esto se explica debido a que la chamota al ser una material calcinado presenta mayor grado de aglomeración. Para la pasta con alto contenido de arcilla siendo esta muy fina, nos genera un monotamaño en la distribución granulométrica de la pasta, lo que ocasiona un mal empaquetamiento y no se da la suficiente fricción entre las partículas para lograr reducir el tamaño que es finalmente lo que se quiere conseguir con la molienda.

Todas las pastas evaluadas presentaron en términos de compactación una densidad aparente menor que la pasta de referencia, esto no es conveniente pues trae consigo disminución en la resistencia mecánica que se corrobora con la baja carga de rotura de las 6 pastas evaluadas.

Las pastas se quemaron a tres temperaturas que oscilan alrededor de la temperatura para el proceso de revestimiento cerámico. En la etapa de cocción se encontró un deterioro significativo de la densidad aparente que venía desde la pasta cruda, fenómeno que se aprecia en mayor proporción para las pastas P1 y P6, formulaciones con la mayor proporción de chamota.

Dos parámetros importantes para la pastas de RV cerámico son el % de absorción de agua y el % de contracción lineal. Las pastas P1, P2, P4 y P6 muestran valores muy alejadas respecto a la pasta patrón para estas dos propiedades, mientras que la pasta P3 y P5 están más cercanas en todas las temperaturas evaluadas a la pasta de referencia, éstas son la que tienen la menor proporción de chamota en la formulación.

De acuerdo a las pastas evaluadas se puede introducir la arcilla A5 calcinada a 800°C durante dos horas como material desgrasante en un porcentaje menor o igual a 4,7 %. La formulación P3 presenta las condiciones físico cerámicas más similares a la pasta patrón.

6.2.2.2 Porcelana Sanitaria

Para la validación de la tres chamotas, producto de esta investigación, se reemplazó uno a uno en la formulación de porcelana sanitaria por la chamota de referencia. Al igual que para la pasta de Revestimiento cerámico se registrarán en esta tesis resultados generales por motivos de acuerdo de confidencialidad con la empresa SUMICOL S.A.

Para el caso de la formulación evaluada de porcelana Sanitaria, esta se usa para la fabricación de piezas de gran formato, por lo tanto se requieren bajas contracciones y deformaciones pirolásticas a la hora de someterla a quema. Para lograr esto se debe introducir materiales desgrasantes como es el caso de la chamota. Para esta investigación se dispone de materiales

silico aluminosos que calcinados a temperaturas superiores a los 1200°C genera Mullita ,que al incorporarse en la pasta por su estructura en forma de agujas genera una red que incrementa la resistencia mecánica de las pastas.

En la tabla 34 se registran los resultados de las propiedades en quema para la pasta de porcelana sanitaria ensamblada con chamotas producidas a 1400°C.

Tabla 33. Resultados Pastas RV cerámico

Pasta Revestimiento Cerámico	Referencia	P1	P2	P3	P4	P5	P6
BARBOTINA							
Tiempo de molienda en alcohol (min)	27	37	32	30	32	49	57
Resíduo > M270 (%)	9.16	10.76	9.22	10.84	9.02	10.44	12.24
Resíduo > M325 (%)	13.52	13.08	14.12	13.20	13.98	14.12	17.04
COMPACTACIÓN							
Humedad de prensado (%)	5.92	6.00	5.91	6.19	6.16	6.13	6.14
Presión de prensado (kg/cm ²)	260						
Densidad en (g/cm ³)	2.007	1.884	1.914	1.974	1.909	1.989	1.858
Expansión post prensado (%)	0.60	0.67	0.68	0.59	0.63	0.63	0.77
Contracción de secado (%)	0.13	0.10	0.14	0.15	0.08	0.17	0.10
Espesores Seco (mm)	6.98	7.00	7.01	7.01	7.02	7.03	7.05
Carga de rotura (Kg)	9.67	7.79	7.03	8.77	5.65	7.90	6.41
COCCIÓN- Horno Pirometrol							
Tiempo a la Max. Temperatura (Min.)	2						
Temperatura (°C)	1100						
Densidad en (g/cm ³)	1.825	1.743	1.759	1.805	1.758	1.805	1.723
Contracción (%)	0.61	0.75	0.68	0.59	0.74	0.64	0.56
Absorción de agua (%)	17.43	20.22	19.62	17.72	19.52	17.78	20.4
Pérdidas por calcinación (%)	11.38	10.13	10.71	10.87	10.49	11.63	9.85
Carga de rotura (Kg)	52.1	39.0	43.03	49.63	45.00	47.43	40.2
Tiempo a la Max. Temperatura (Min.)	2						
Temperatura (°C)	1115						
Densidad (g/cm ³)	1.830	1.755	1.770	1.813	1.774	1.812	1.736
Contracción (%)	0.84	0.95	0.91	0.79	0.91	0.77	0.89
Absorción de agua (%)	16.87	19.77	19.10	17.44	18.81	17.51	20.01
Pérdidas por calcinación (%)	11.43	10.13	10.75	10.75	10.48	11.62	9.89
Carga de rotura (Kg)	60.83	46.20	45.60	57.17	51.07	48.90	43.83
Tiempo a la Max. Temperatura (Min.)	2						
Temperatura (°C)	1130						
Densidad en (g/cm ³)	1.889	1.766	1.788	1.832	1.798	1.829	1.755
Contracción (%)	1.05	1.24	1.21	1.07	1.31	1.07	1.18
Absorción de agua (%)	16.22	19.01	18.33	16.53	17.82	16.80	19.02
Pérdidas por calcinación (%)	11.39	10.07	10.87	10.96	10.40	11.72	10.18
Carga de rotura (Kg)	70.7	48.30	54.60	62.57	64.97	59.27	49.1

Tabla 34 Resultados Pastas Porcelana Sanitaria

Pasta Porcelana Sanitaria		Referencia	P1	P2	P3
(%)Absorción de Agua		8,42	11,28	10,92	9,67
(%)Contracción	Secado	1,67	1,71	1,73	1,66
	Quema	4,02	3,91	3,72	4,32
	Total	5,62	5,56	5,38	5,90
Deformación piropiástica (cm ⁻¹)		7,66	6,75	6,68	6,67
Núcleo Negro		No presentó	No presentó	No presentó	No presentó
Resistencia Mecánica (kg/cm ²)		292,68	297,99	280,12	304,69

Cada pasta ensamblada corresponde al reemplazo de cada chamota producto de esta investigación.

De acuerdo a la tabla 34 las pastas P1, P2 y P3 presentan un porcentaje de absorción de agua por encima de la pasta de referencia, sin embargo la especificación técnica para el tipo de pasta ensamblada se maneja entre 8 y 12%. La contracción lineal mostró para las tres pastas evaluadas resultados muy cercanos a la pasta de referencia.

La deformación piropiástica es una variable crítica en este tipo de pasta, pues con esta se fabrican piezas que tienen diseños complejos. Al lograr reducir la deformación piropiástica a puntos como los que arrojan las tres pastas evaluadas se gana en calidad del producto terminado.

La pasta P3 y P1 logran incrementar la resistencia mecánica de la pasta de referencia.

7 CONCLUSIONES

El desarrollo de esta tesis permitió caracterizar arcillas caoliníticas de rechazo para la empresa del sector minero, que no disponían de ninguna aplicación, brindándole un valor agregado al material al ser activadas térmicamente y encontrando posibles usos en el sector cerámico, pinturas y de la construcción.

Mediante el estudio del efecto de la temperatura, las variaciones en los tiempos de exposición y las diferencias en composición química y mineralógica de las arcillas caoliníticas, se logró identificar las condiciones adecuadas para generar un potencial de uso de las arcillas estudiadas en diferentes aplicaciones. Es el caso de la producción de 5 puzolanas como alternativa de obtención de metacaolín, validadas reemplazando un 20% de cemento en la elaboración de morteros, en algunos casos llegando a igualar la resistencia a la compresión del cemento sin adición de puzolana. Con el desarrollo de esta investigación se encontró que mediante la implementación y estandarización de la prueba de reactividad, método interno de SUMICOL S.A, el cual consiste en determinar en materiales caoliníticos calcinados la cantidad de alúmina (Al_2O_3) que es capaz de reaccionar con el ácido sulfúrico en medio acuoso, se obtuvo una medida indirecta de la efectividad del proceso de calcinación, además se encontró que este método correlaciona con el índice de actividad puzolanica y la resistencia a la compresión.

Para el caso de la aplicación de las arcillas calcinadas para pinturas no se tuvo éxito debido a las impurezas presentes en los materiales, la característica principal de un material calcinado para pinturas es la blancura, sin embargo aunque gracias a la calcinación se logran remover materia orgánica y algunas impurezas, con las arcillas disponibles no se logró llegar a los valores necesarios de blancura, brillantez y amarillez. Se plantea como trabajos futuros para las arcillas seleccionadas en esta investigación realizar un blanqueamiento mecánico, mediante ferrofiltro luego un blanqueamiento químico y después calcinar las muestras y evaluar de nuevo las coordenadas colorimétricas.

Esta investigación permitió diseñar materiales, para el caso de la validación de chamotas, no solo se activó térmicamente un material sino que gracias a este trabajo se encontraron las

condiciones de molienda, la granulometría adecuada para validar el material calcinado en pastas cerámicas. Son varios los requisitos que debe cumplir un material para incluirse en una formulación y con el estudio adecuado se logró obtener una formulación para revestimiento cerámico y tres formulaciones para porcelana sanitaria.

Como se planteó esta investigación se proponía hallar el aprovechamiento de arcillas caoliniticas mediante activación térmica, actualmente el proceso de exploración minera se basa en la caracterización de un material en mina, es decir se invierte tiempo en la perforación, toma y estudio de muestras, posteriormente se explota y se caracteriza, en este último proceso encontramos la fuga del recurso dinero, pues no todo el material explotado y caracterizado cumple con las especificaciones acordadas con los clientes que el sector abastece, es concluyente de este trabajo que con la activación térmica de estas arcillas caoliníticas rechazadas se logra encontrar ampliar el portafolio de productos para la empresa del sector minero, se identifica la viabilidad productiva a escala de laboratorio, de arcillas caoliníticas activadas térmicamente, ligado al aporte en innovación que se le brinda a la empresa minera en poder incursionar en nuevos mercados mediante la aplicación de una variante tecnológica como lo es la calcinación de arcillas dentro de su proceso productivo.

8 RECOMENDACIONES

En esta investigación se usó materiales sin ningún procedimiento de beneficio, es decir en bruto, tomando materiales con impurezas, como recomendación se plantea la posibilidad de estudiar un posible beneficio que logré limpiar la arcilla y poder aprovechar aún más el material.

Como ya se mencionó en las conclusiones, se plantea refinar magnéticamente las arcillas empleadas para validar en pinturas, luego blanquearlas por método químico y finalmente calcinar.

Optimizar la formulación P3 para revestimiento cerámico, buscando incrementar la resistencia mecánica.

Validar a mayor escala la pasta P3 de porcelana sanitaria que arrojó muy buenos resultados al nivel evaluado en esta investigación.

Evaluar algunos de los materiales obtenidos en esta investigación como posibles materias primas para esmaltes.

BIBLIOGRAFIA

- Ambroise J., Murat M., Pera J., 1985. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. *Cement and Concrete Research* 15, 83-88.
- Antoni M., Roseen J., Martirena F., Scrivener K., 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research* 42, 1579-1589.
- Aparicio P. y Galan E., 1999. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals* 47, 12-27.
- ASTM C311-03. Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in portland-cement concrete. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2003.
- ASTM C511-03. Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concretes. ASTM Standards, 2003.
- ASTM C618-03. Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in portland cement concrete. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2003.
- Badogiannis E., Kakali G., Tsivilis S., 2005 a. Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81, 457-462.
- Badogiannis E., Kakali G., Dimopoulou G., Chaniotakis E., Tsivilis S., 2005 b. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and Concrete Composites* 27, 197-203.
- Barba A. *Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Instituto de tecnología cerámica. Castellón. España
- Bonavetti V., *Cementos con filler calcáreo—Mecanismo de interacción y su influencia sobre las propiedades resistentes*, MSc tesis, UNCPBA, Argentina, 1998, 242pp.
- Budnikov P.P. *The technology of ceramics and refractories*, Massachusetts institute of technology, Cambridge, Massachusetts. 1964

- Calleja J., 1968. Las puzolanas. Separata de la revista ION correspondiente a los vols. XXIX y XXX. Núms. 340, 341, 343 y 344. p. 623 a 638. 700 a 713, 81 a 90 y 154 a 169, 1968.
- Cara S., Carcangiu G., Massidda L., Meloni P., Sanna U., Tamanini M., 2006. Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy), Technical Note , *Applied Clay Science* 33, 66-72.
- Chakchouk A., Samet B., Mnif T., 2006. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science* 33, 79-88.
- Chakchouk A., Trifi L., Samet B., Bouaziz S., 2009. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials* 23, 1365-1373.
- de Oliveira M.P. y Barbosa N.P., 2006. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10, 490-496.
- Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J., 2000. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research* 30, 209-216.
- Gava G.P. y Prudencio L.R., 2007 a. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance. Part 1. *Magazine of Concrete Research* 59, 729-734.
- Gava G.P. y Prudencio L.R., 2007 b. Pozzolanic Activity Tests as a Measure of Pozzolans 'Performance. Part 2. *Magazine of Concrete Research* 59, 735-741.
- G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20(2001). Pag. 73–80.
- He Ch., Osbaeck B., Makovichy E., 1995. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1661-1702.
- Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., 1976. *Introduction to ceramics*, second edition. John Wiley & Sons, Inc, Publ., New York.
- Montgomery D.C., 1991. *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V., México.
- Norton F. H. *Refractories*. Mc GrawHill, New York. USA. 1972
- Poveda Ramos, Gabriel. “El Cemento de Puzzoli a Colombia, XXIII siglos, primera parte”. *Integral Industrial (Medellín)*. Numero 23. Marzo.

Salmang H. Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica; estructuras físicas y químicas de los silicatos y arcillas. Editorial Reverté. Buenos Aires. 1955

Salvador S., 1995. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products. Cement and Concrete Research 25, 102-112.

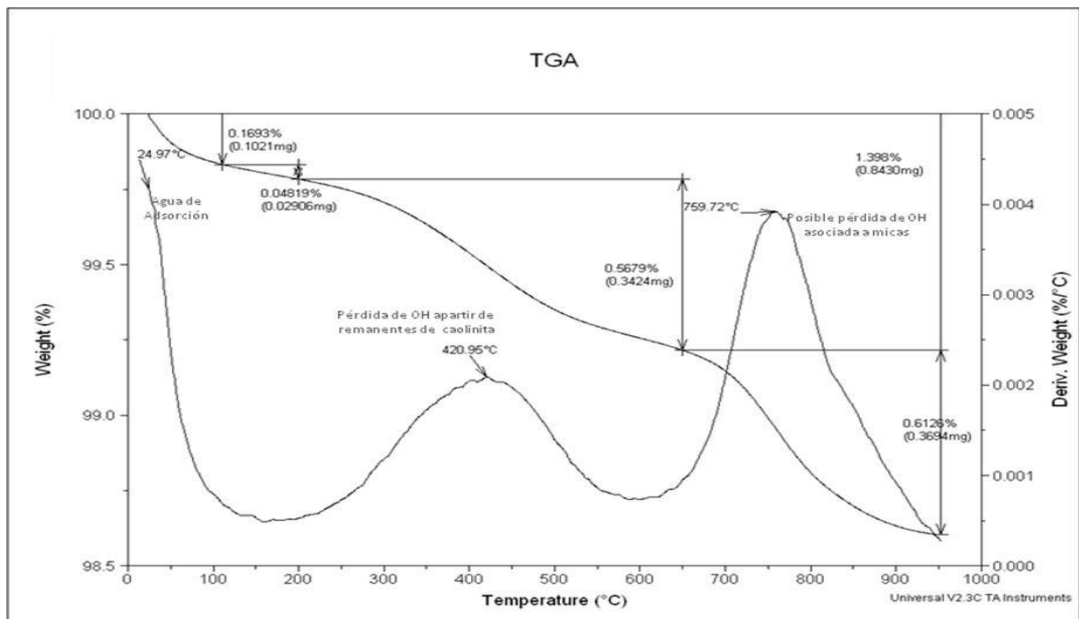
SUMICOL. Caracterización geológica del yacimiento de la Union y Rionegro Antioquia. Investigaciones Geológicas.

SUMICOL. S.A Metodología para la evaluación de pastas de revestimiento cerámico y Porcelana Sanitaria. Laboratorio de pastas cerámicas. 2008

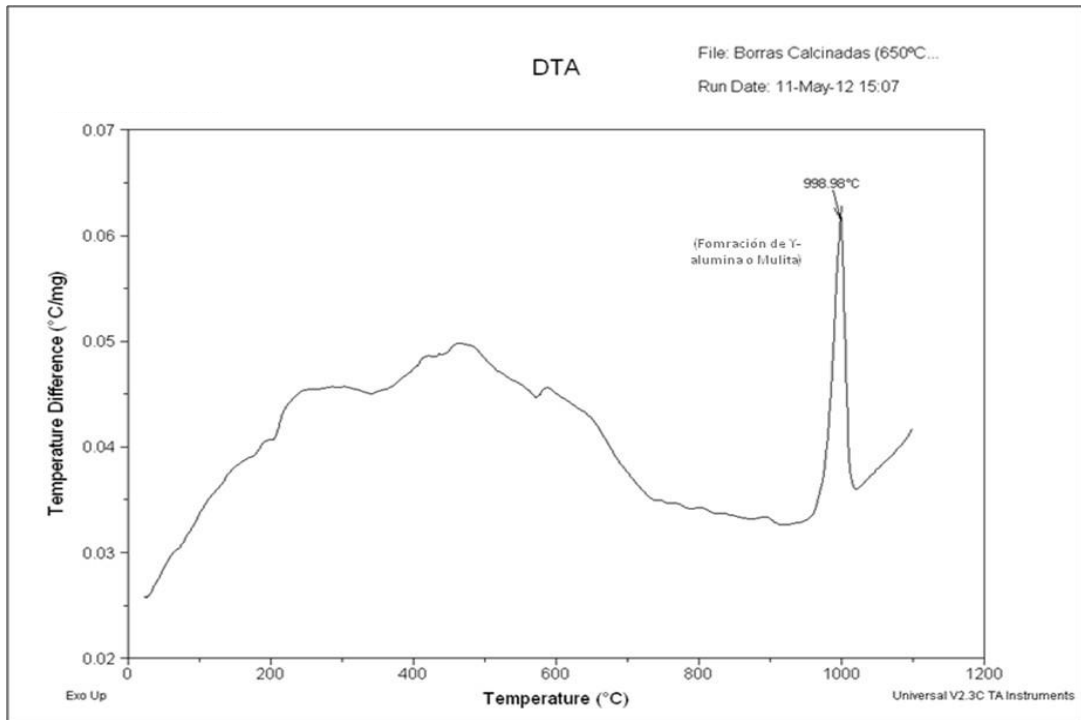
Taylor H.F.W., 1967. La química de los cementos, Enciclopedia de la industria química. Ediciones URMO, Bilbao, impreso en España.

ANEXOS

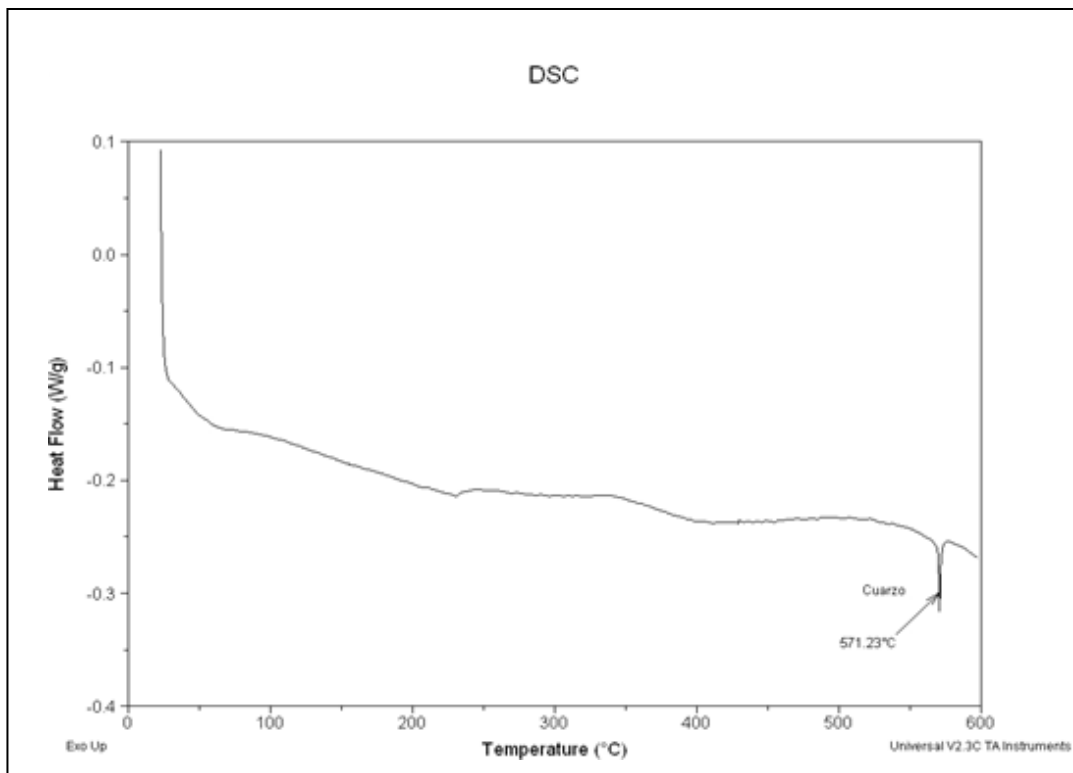
ANEXO A. Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 650°C (2 horas),



. TGA- Arcilla A1 calcinada a 650°C (2 horas)

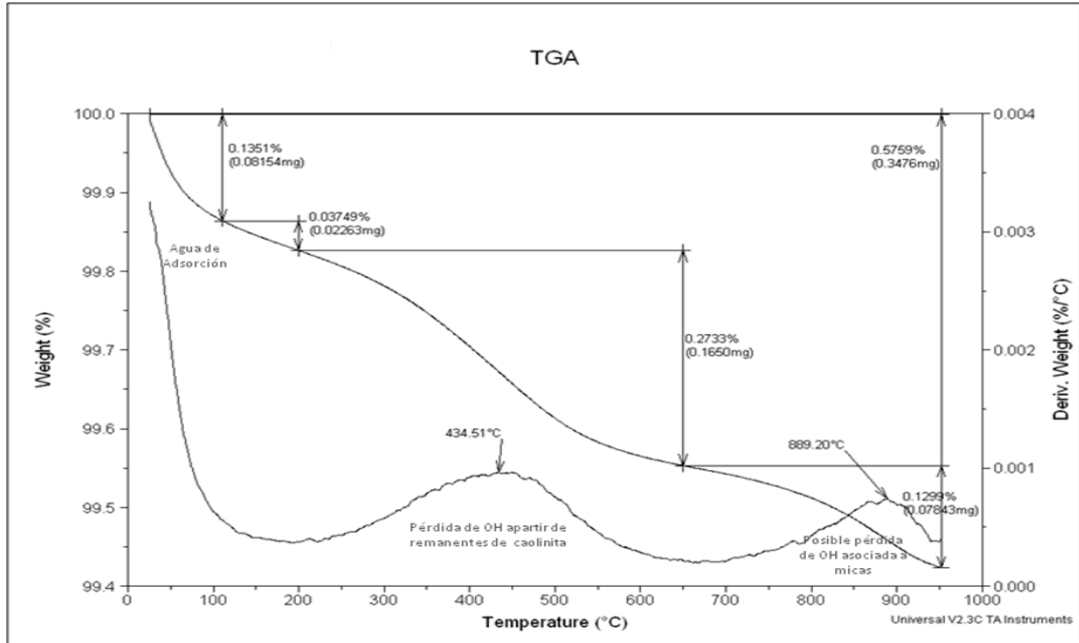


. DTA- Arcilla A1 calcinada a 650°C (2 horas)

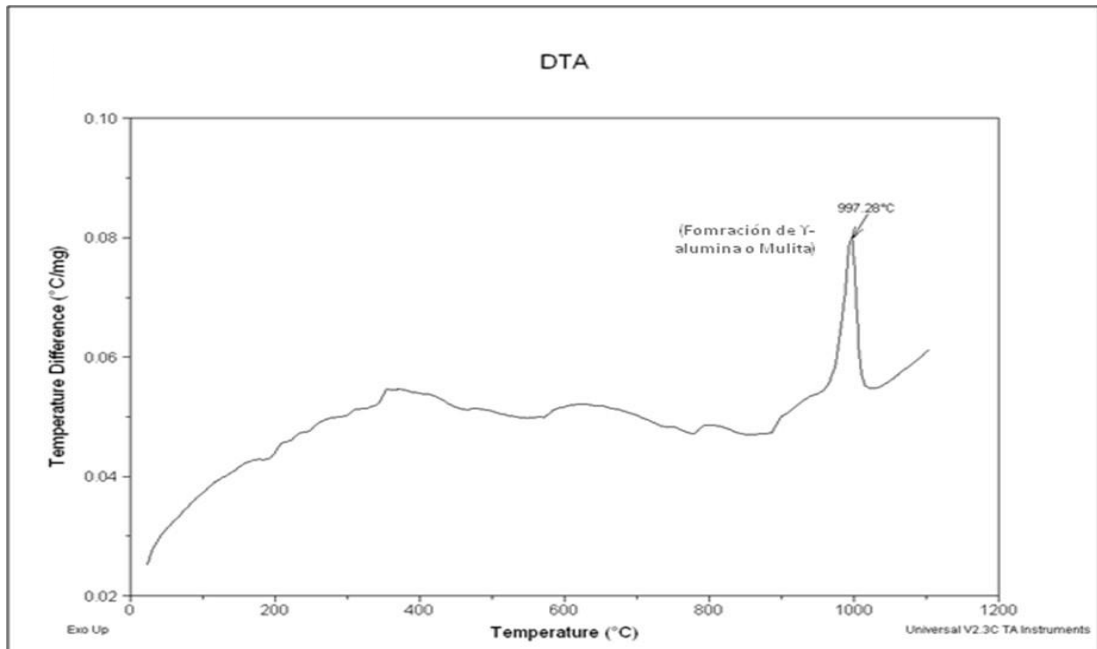


. DSC- Arcilla A1 calcinada a 650°C (2 horas)

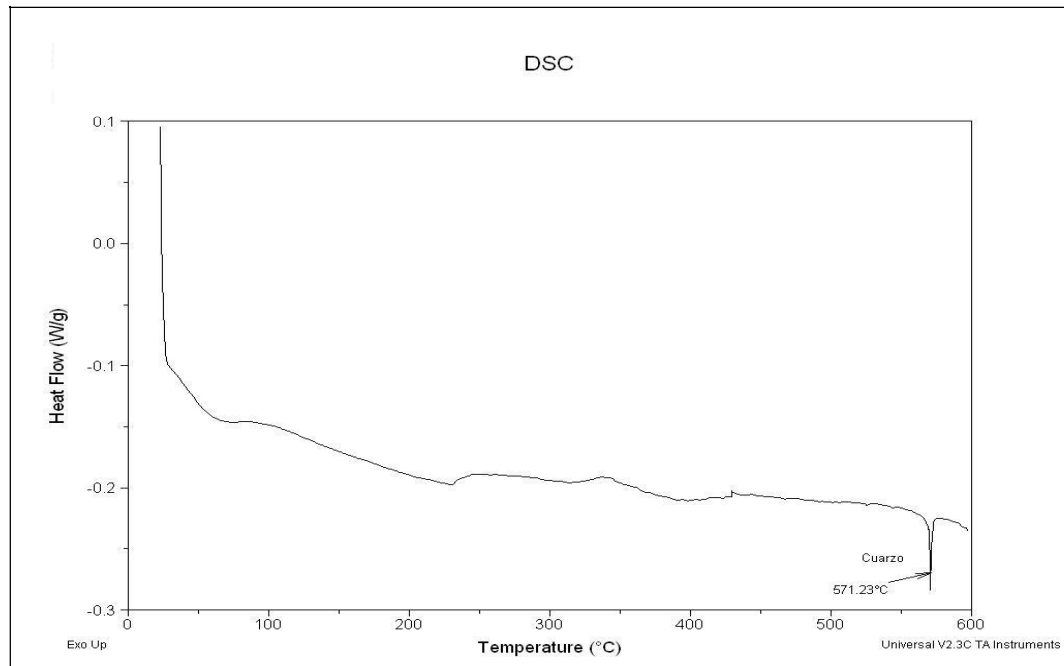
ANEXO B. Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 800°C (1 horas),



TGA - Arcilla A1 calcinada a 800°C (1hora)

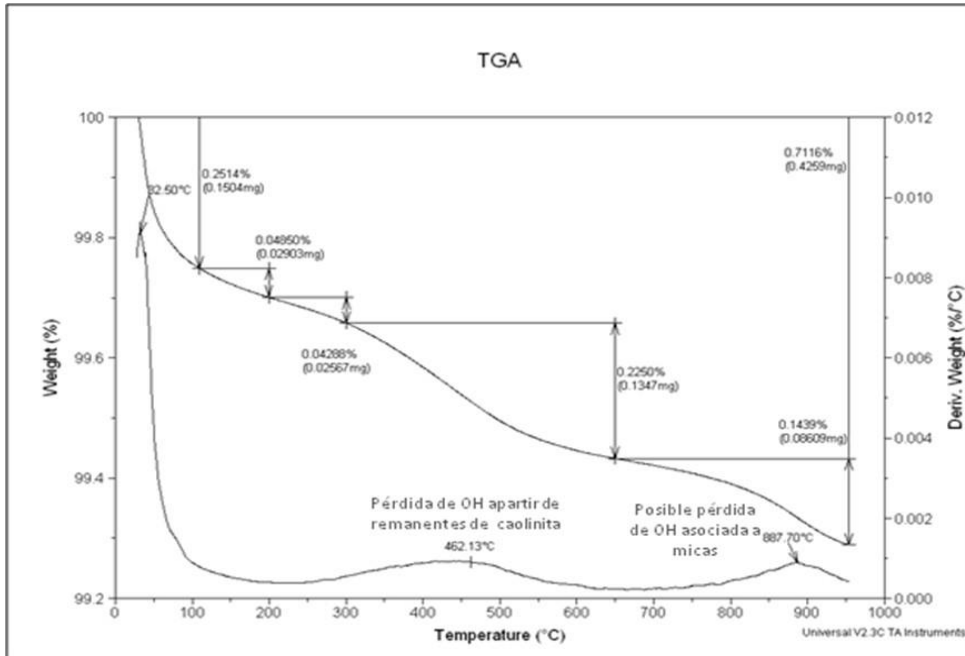


DTA - Arcilla A1 calcinada a 800°C (1hora)

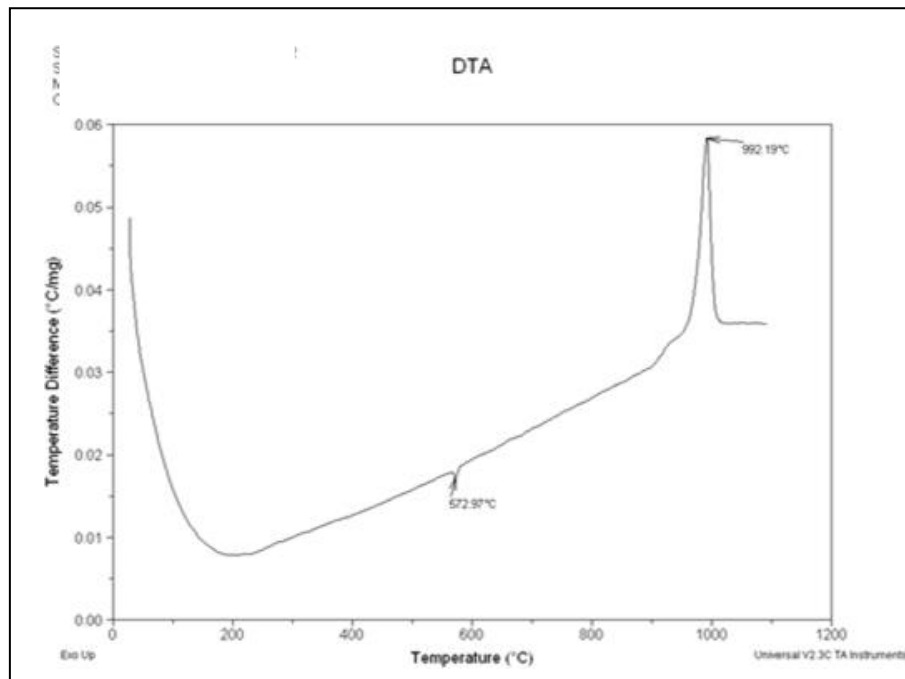


Gráfica 10. DSC - Arcilla A1 calcinada a 800°C (1hora)

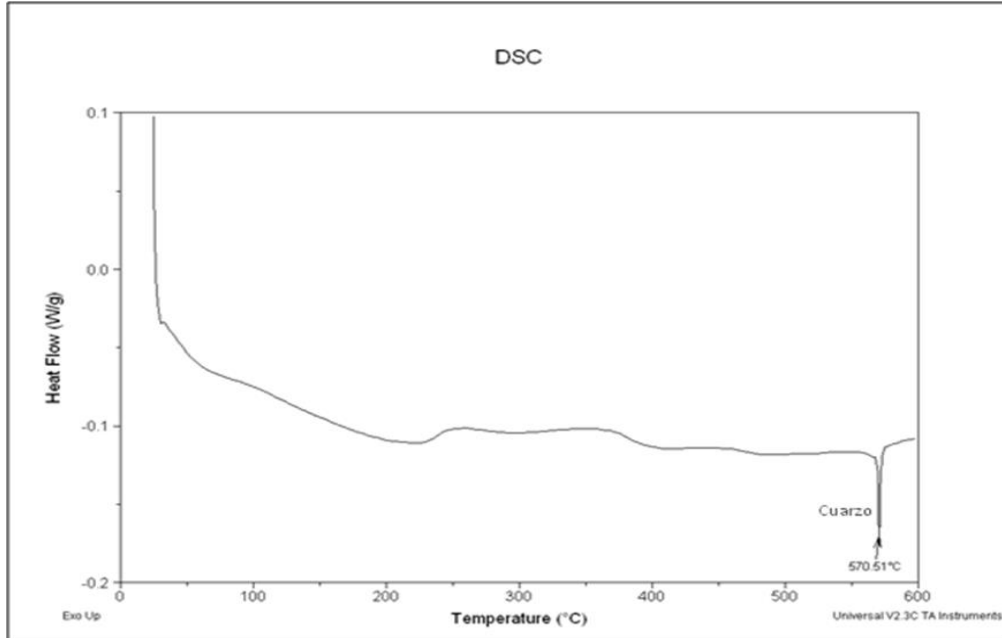
ANEXO C . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 800°C (2 horas),



Gráfica 11. TGA- Arcilla A1 calcinada a 800°C (2 horas)

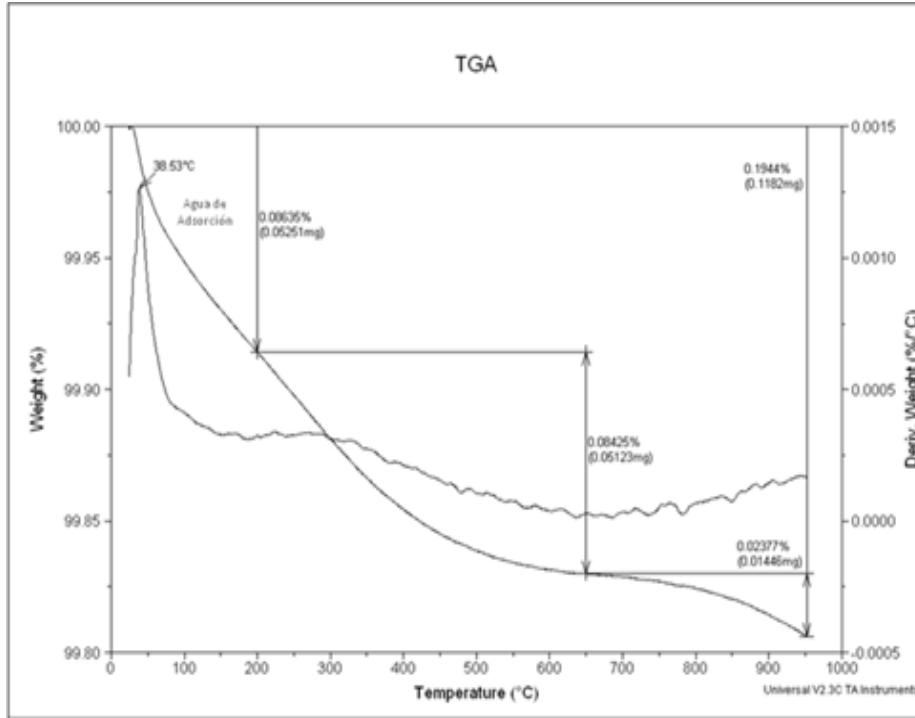


Gráfica 12. DTA- Arcilla A1 calcinada a 800°C (2 horas)

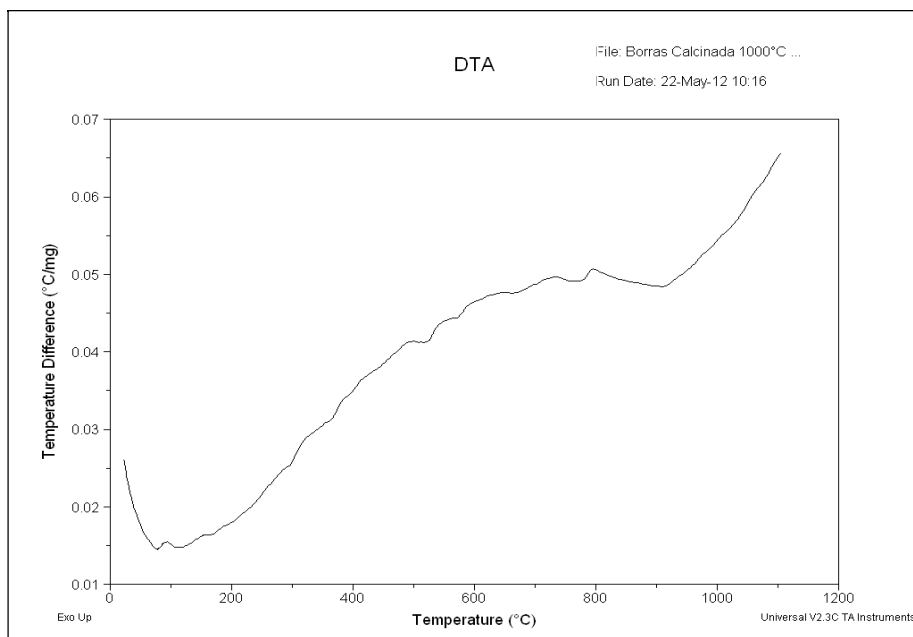


Gráfica 13.DSC- Arcilla A1 calcinada a 800°C (2 horas)

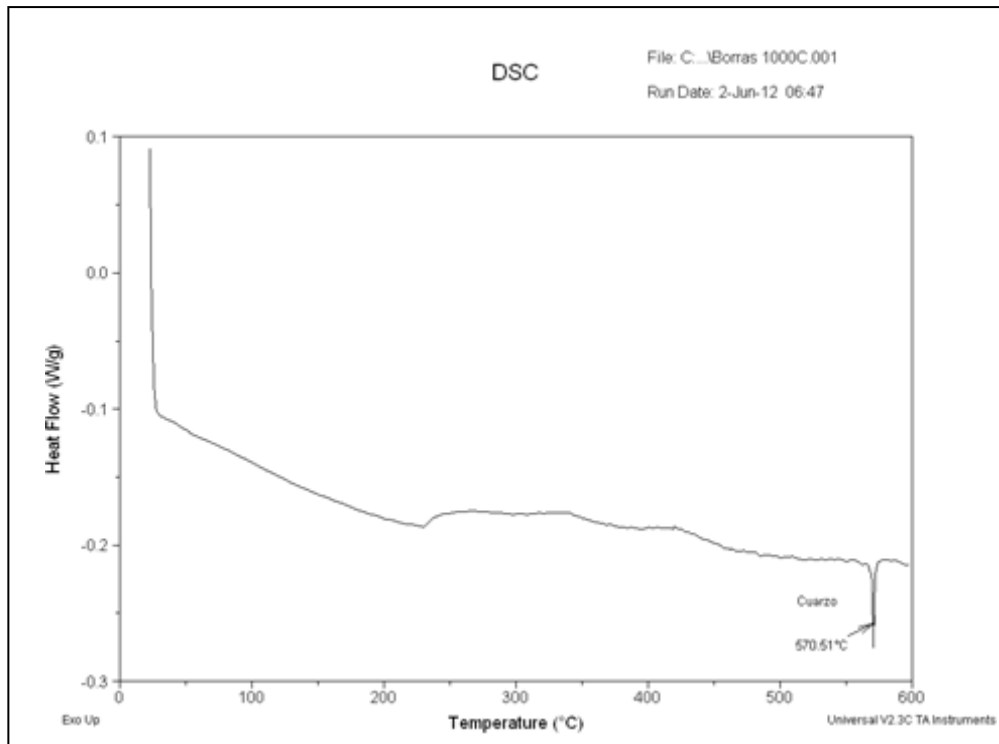
ANEXO D. Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A1 calcinada a 1000°C (1 horas),



Gráfica 14. TGA- Arcilla A1 calcinada a 1000°C (1 hora)

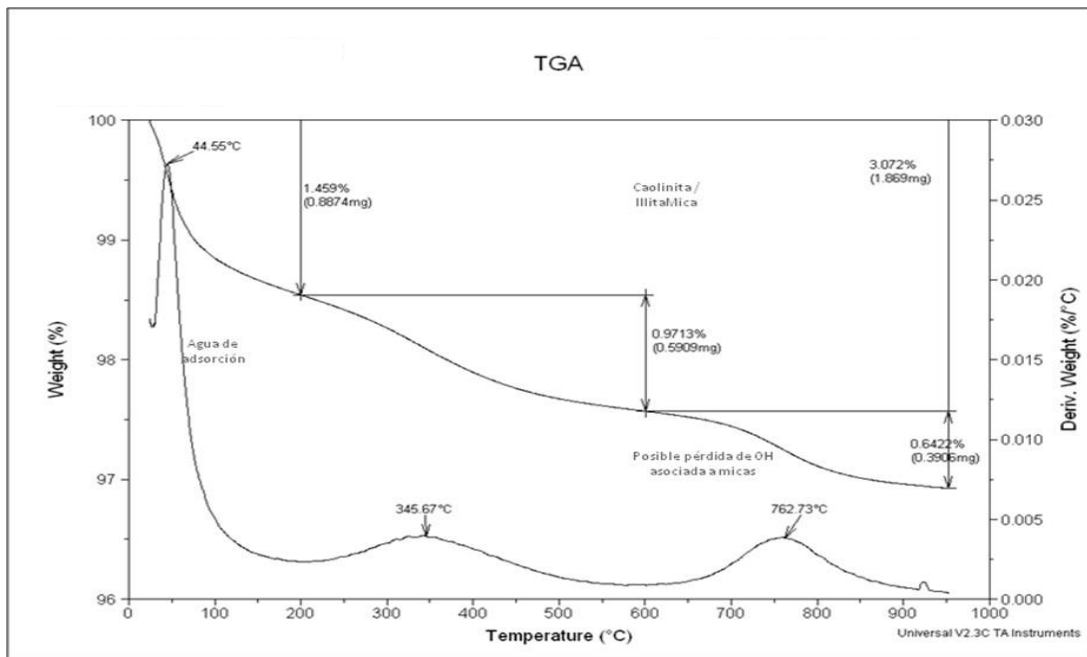


Gráfica 15. DTA- Arcilla A1 calcinada a 1000°C (1 hora)

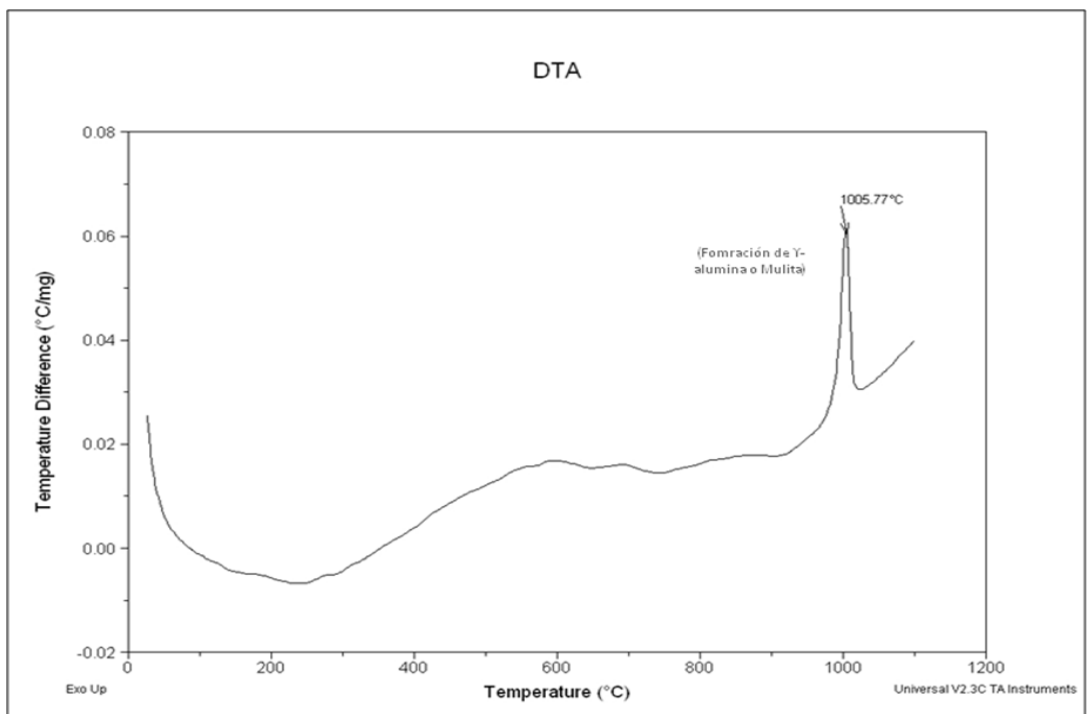


Gráfica 16. DSC - Arcilla A1 calcinada a 1000°C (1hora)

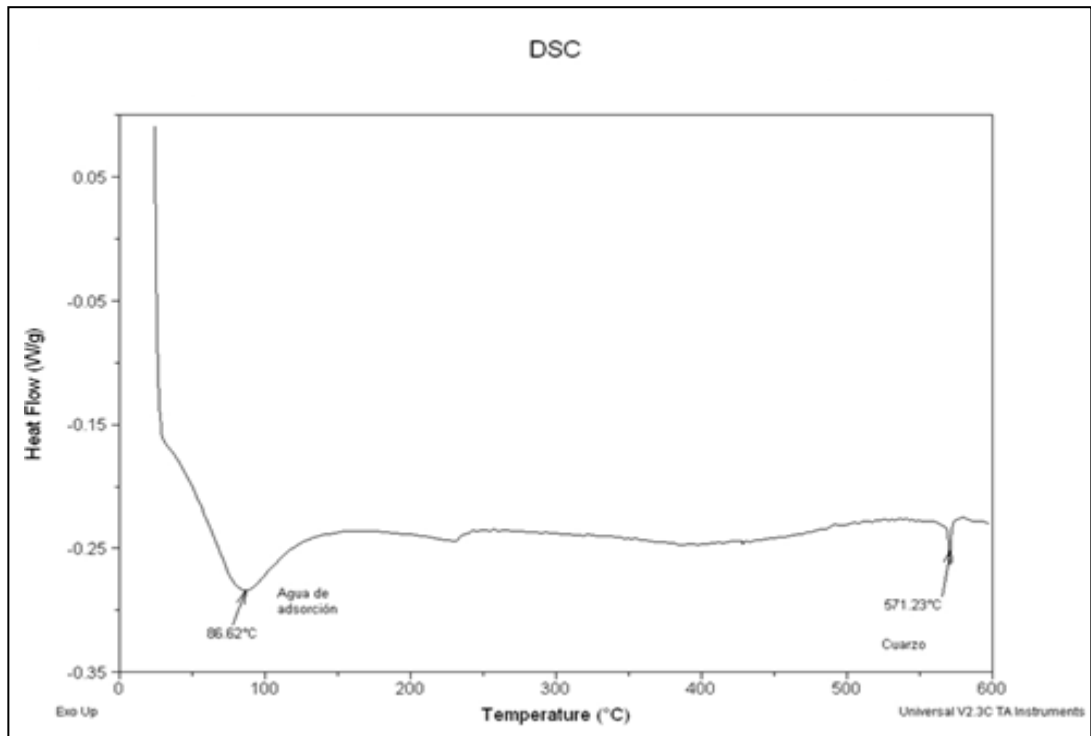
ANEXO E . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 650°C (2 horas),



. TGA- Arcilla A2 calcinada a 650°C (2 horas)

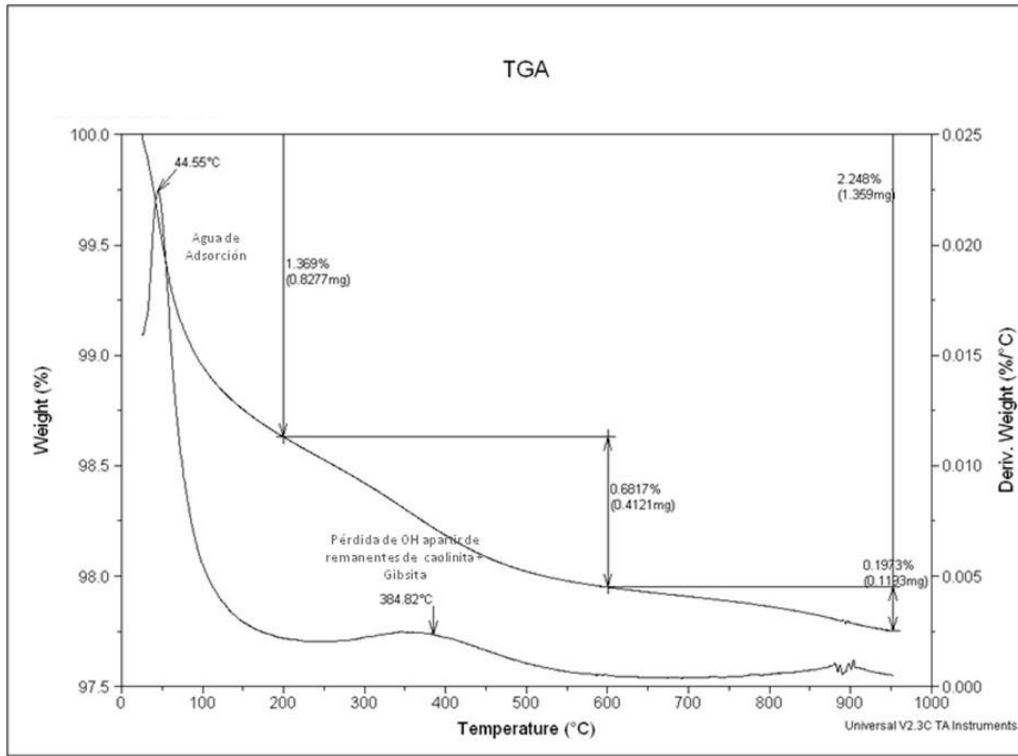


. DTA - Arcilla A2 calcinada a 650°C (2 horas)

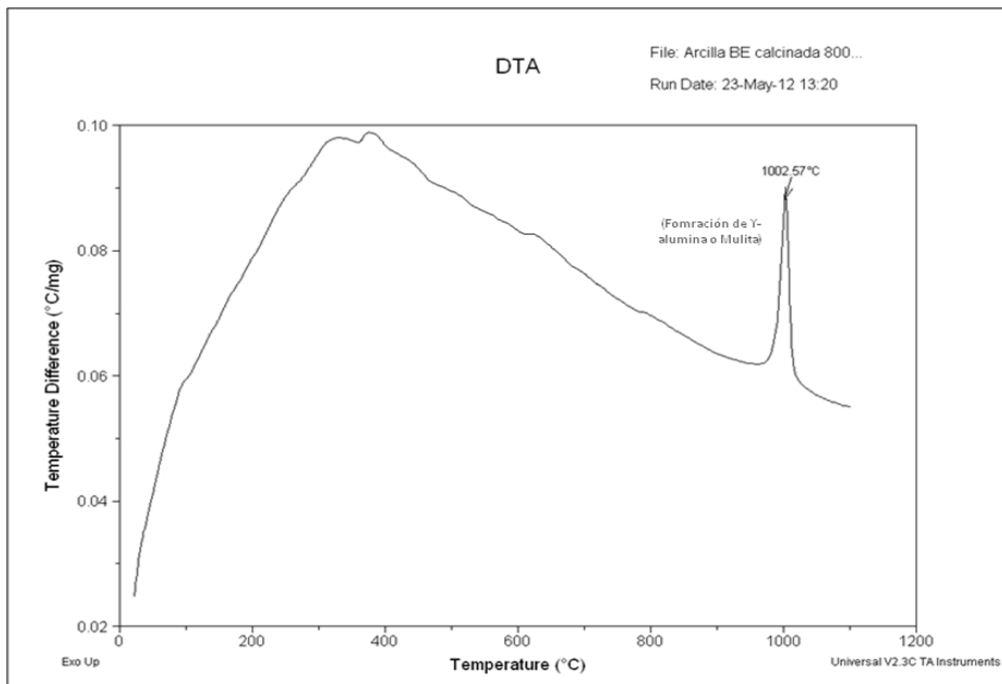


. DSC - Arcilla A2 calcinada a 650°C (2 horas)

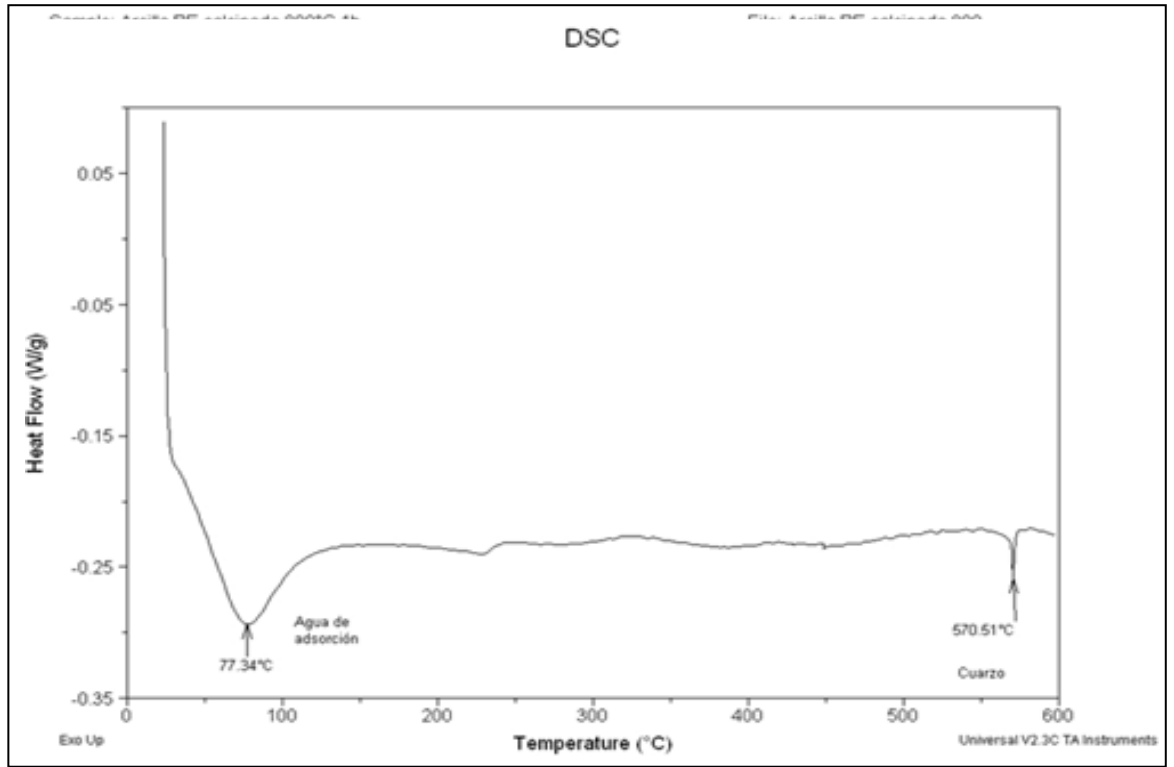
ANEXO F. Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 800°C (1 horas),



TGA - Arcilla A2 calcinada a 800°C (1 hora)

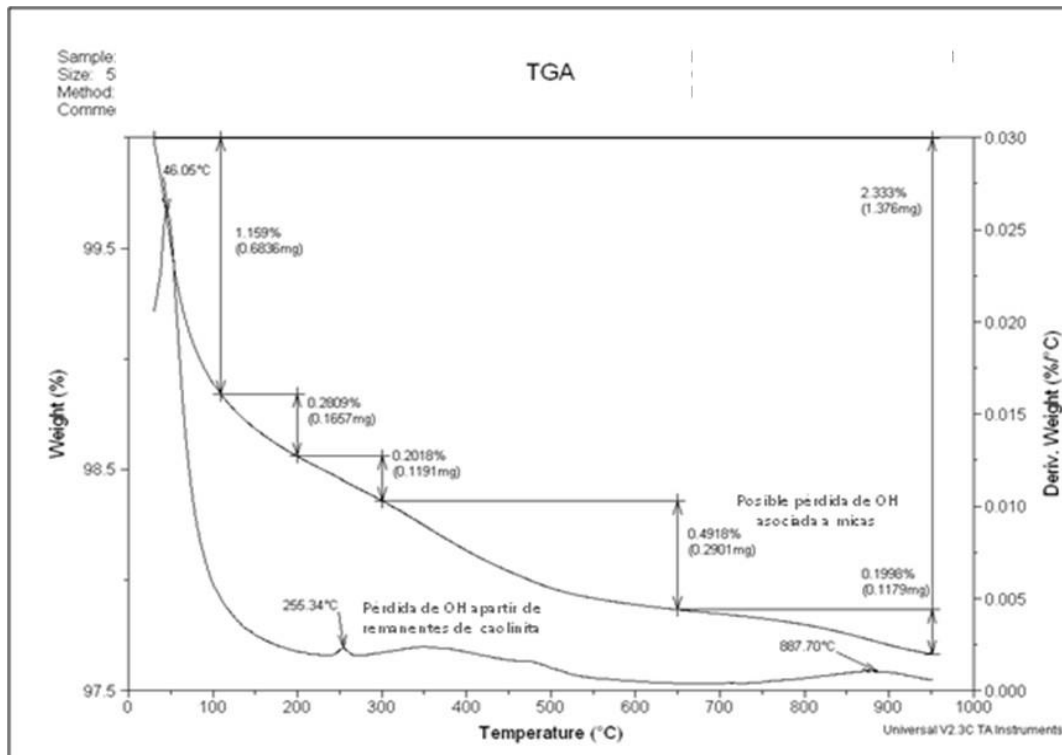


. DTA - Arcilla A2 calcinada a 800°C (1 hora)

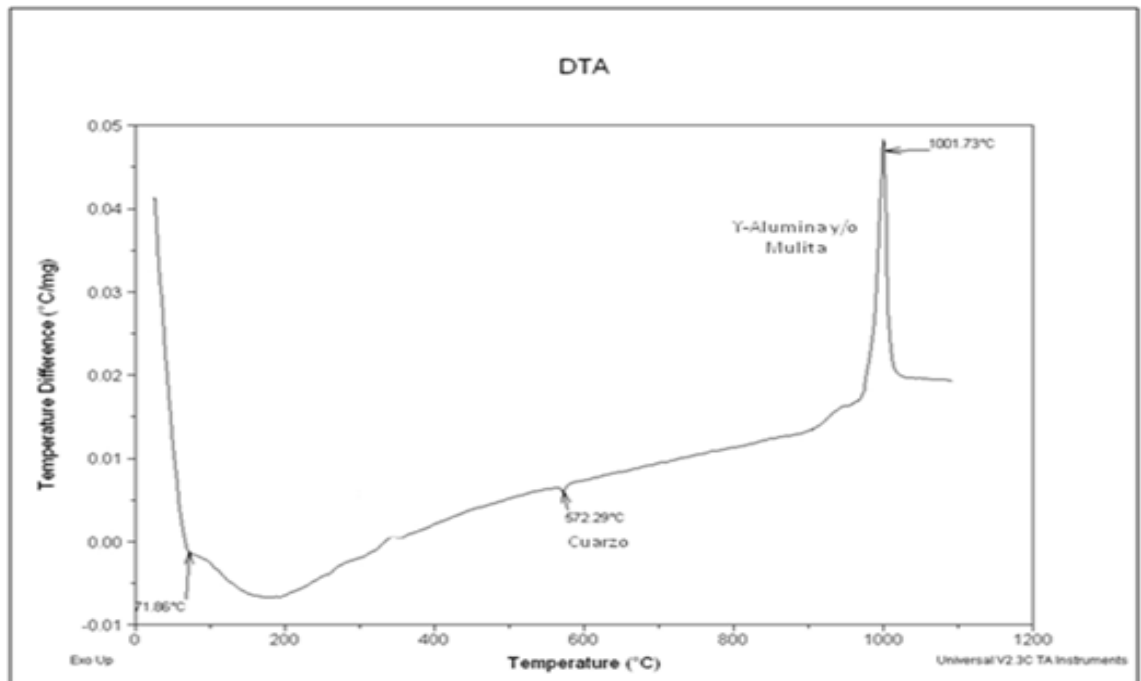


DSC - Arcilla A2 calcinada a 800°C (1 hora)

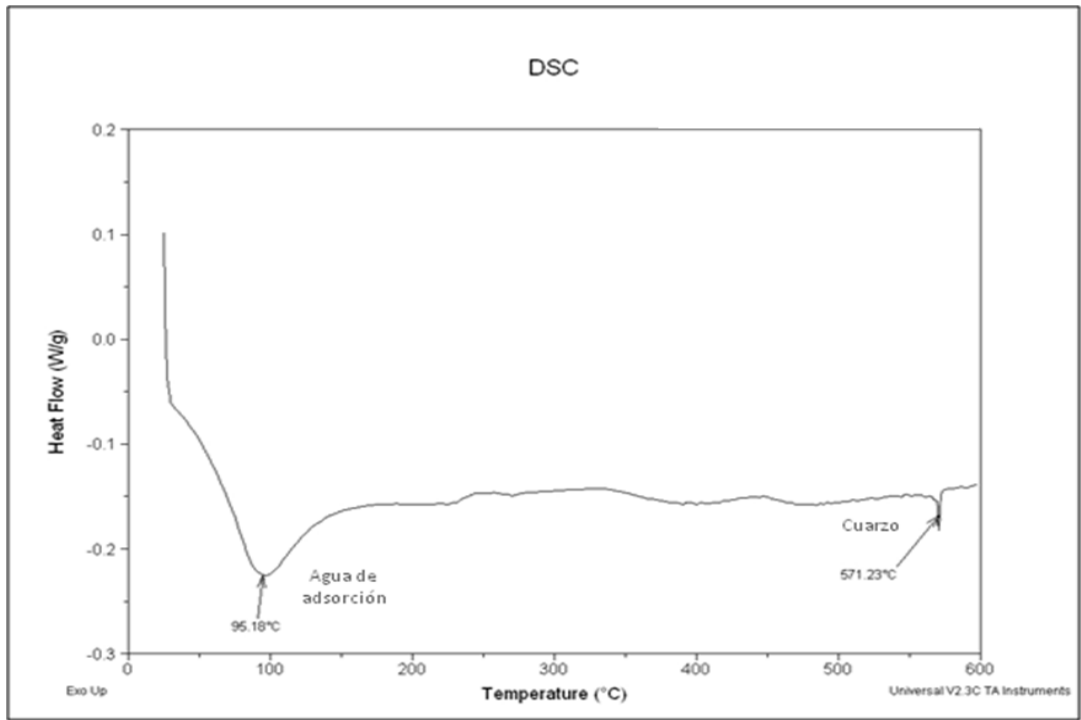
ANEXO G . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 800°C (2 horas),



TGA - Arcilla A2 calcinada a 800°C (2 horas)

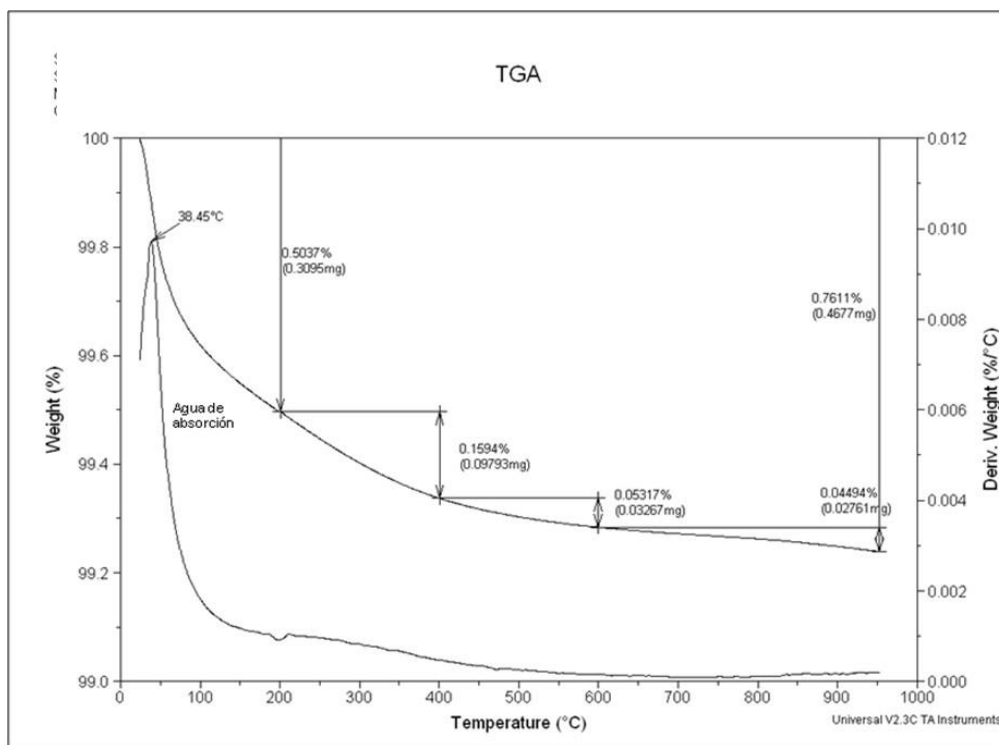


DTA - Arcilla A2 calcinada a 800°C (2 horas)

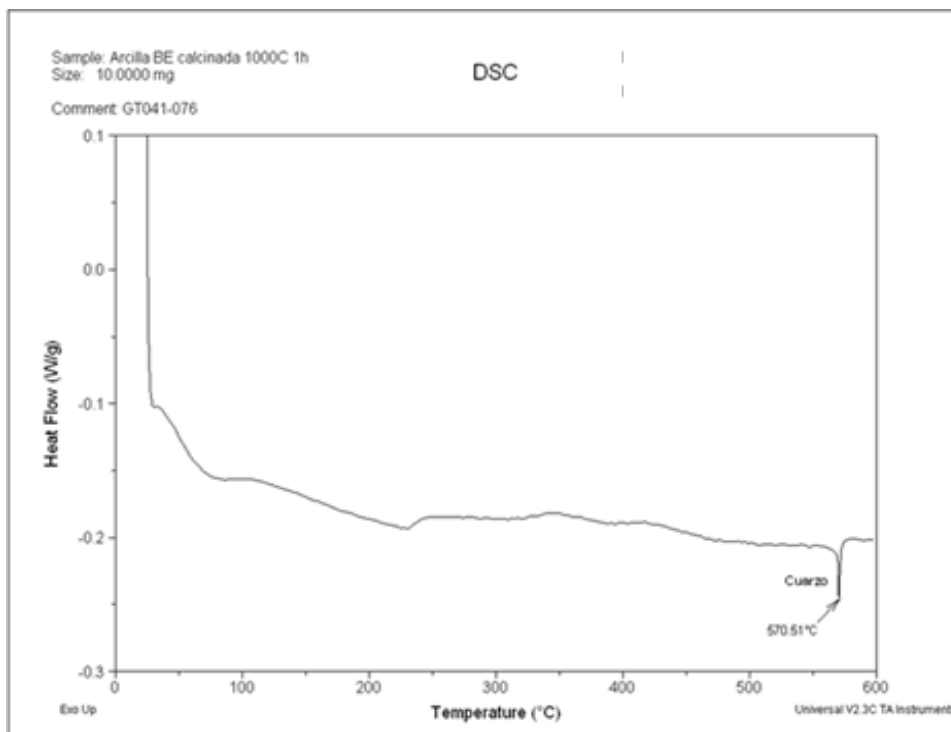


DSC - Arcilla A2 calcinada a 800°C (2 horas)

ANEXO H . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A2 calcinada a 1000°C (1 hora),

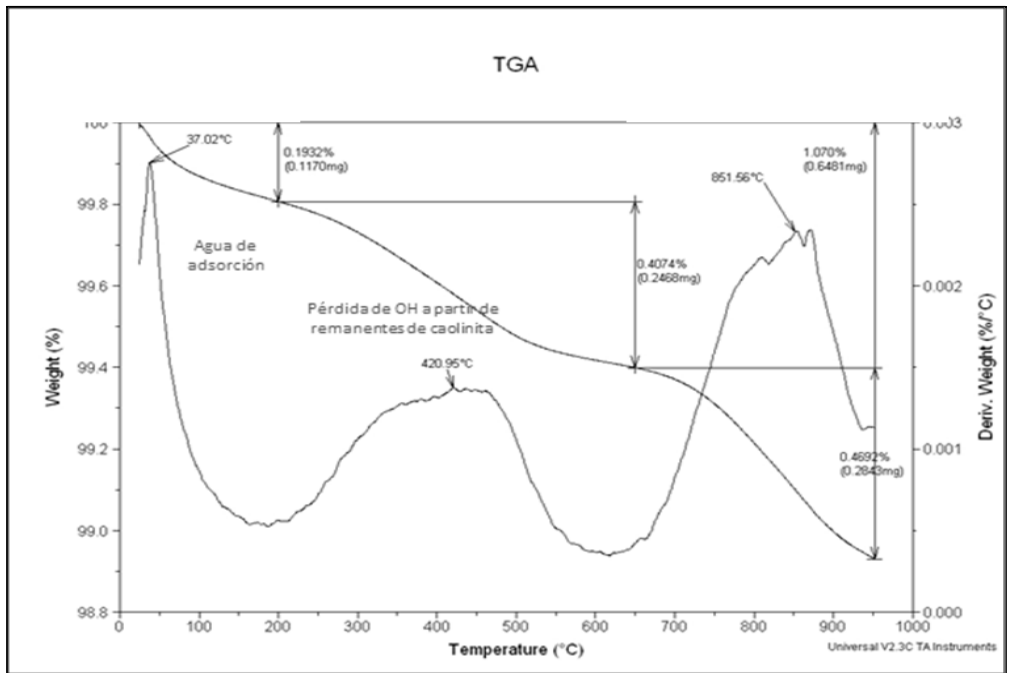


TGA - Arcilla A2 calcinada a 1000°C (1 hora)

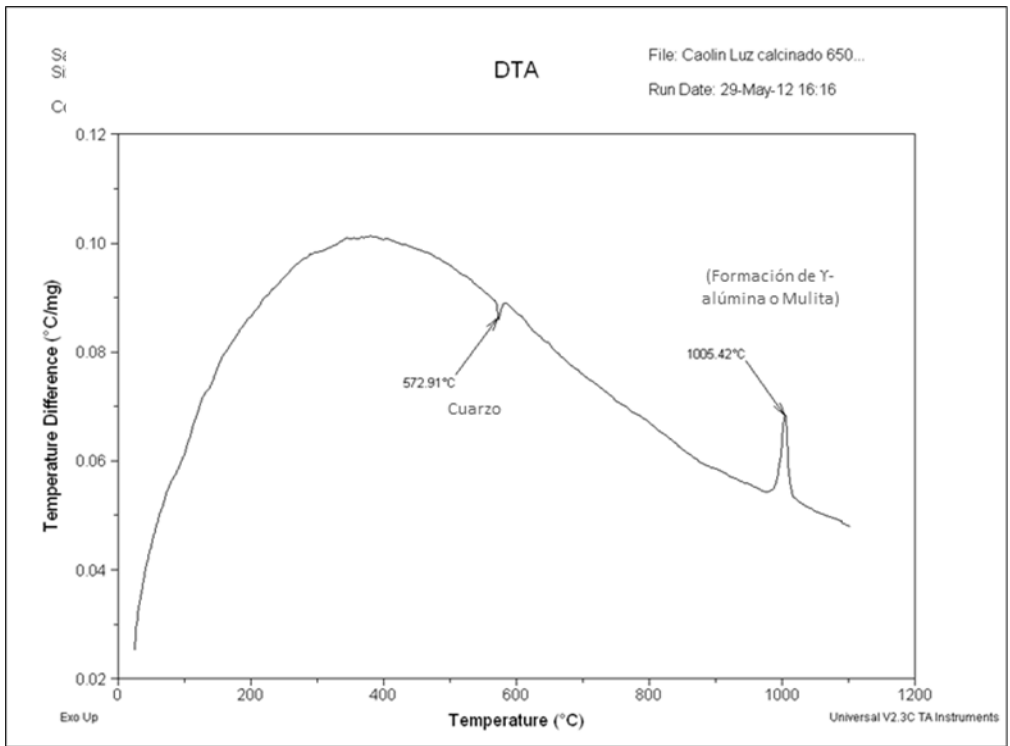


DSC - Arcilla A2 calcinada a 1000°C (1 hora)

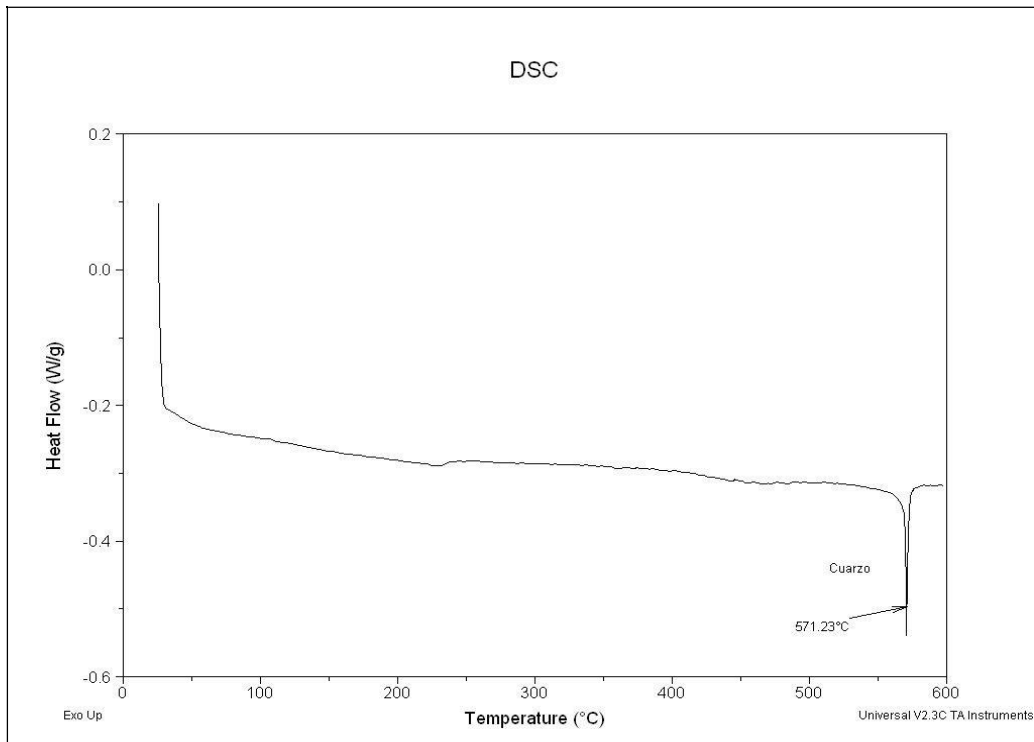
ANEXO I . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 650°C (2 horas)



.TGA- Arcilla A3 650°C (2 horas)

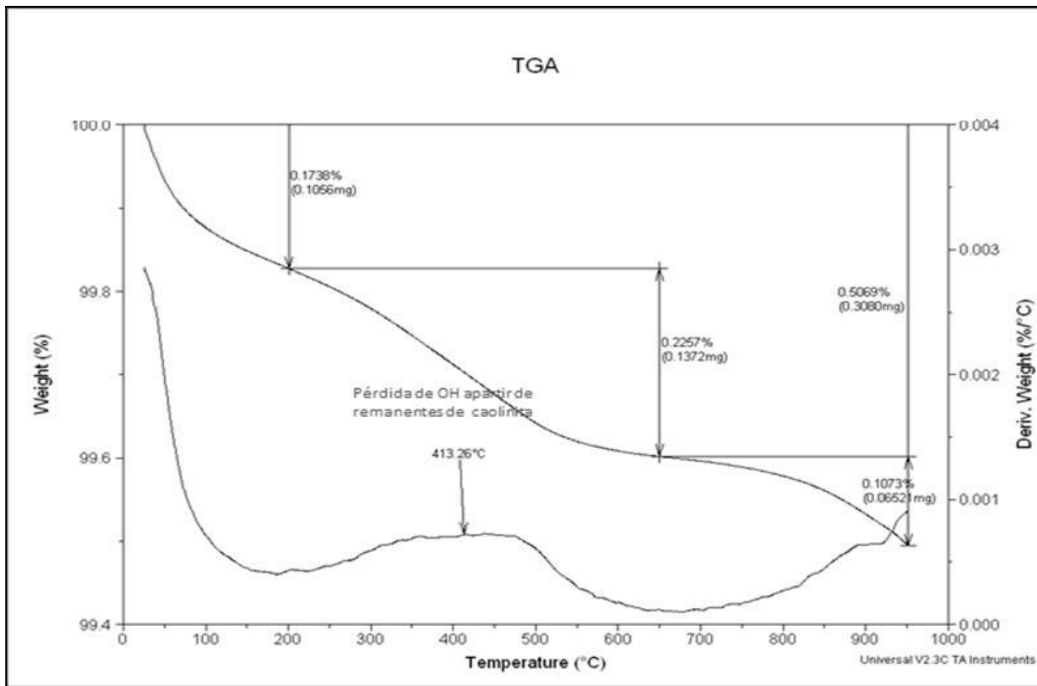


DTA- Arcilla A3 650°C (2 horas)

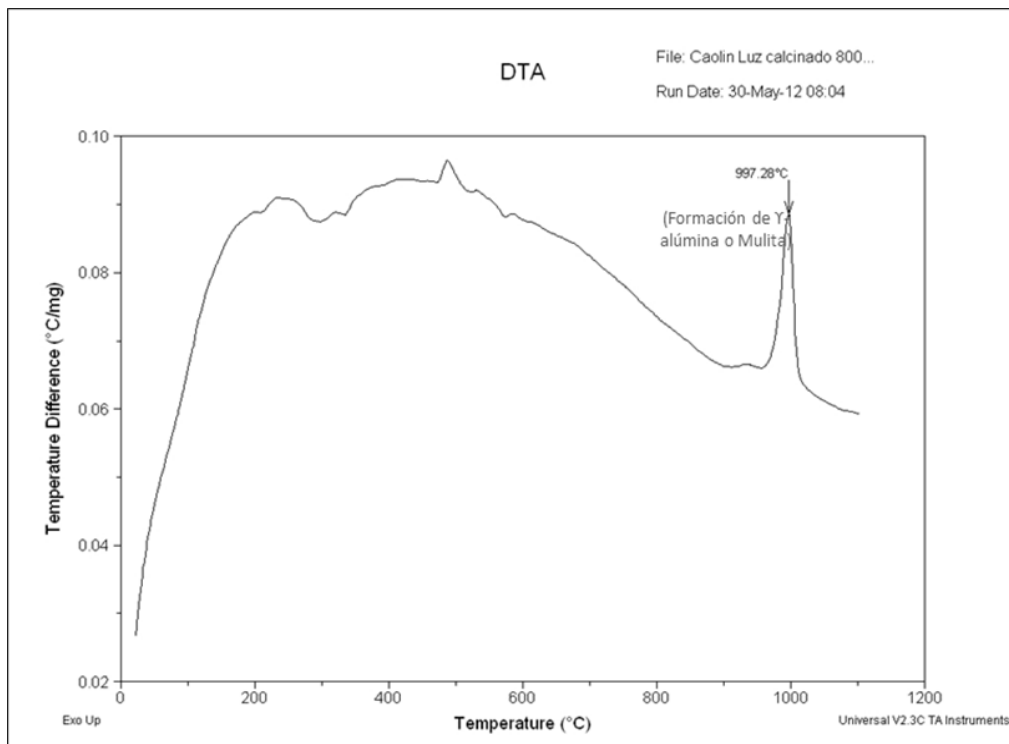


. DSC- Arcilla A3 650°C (2 horas)

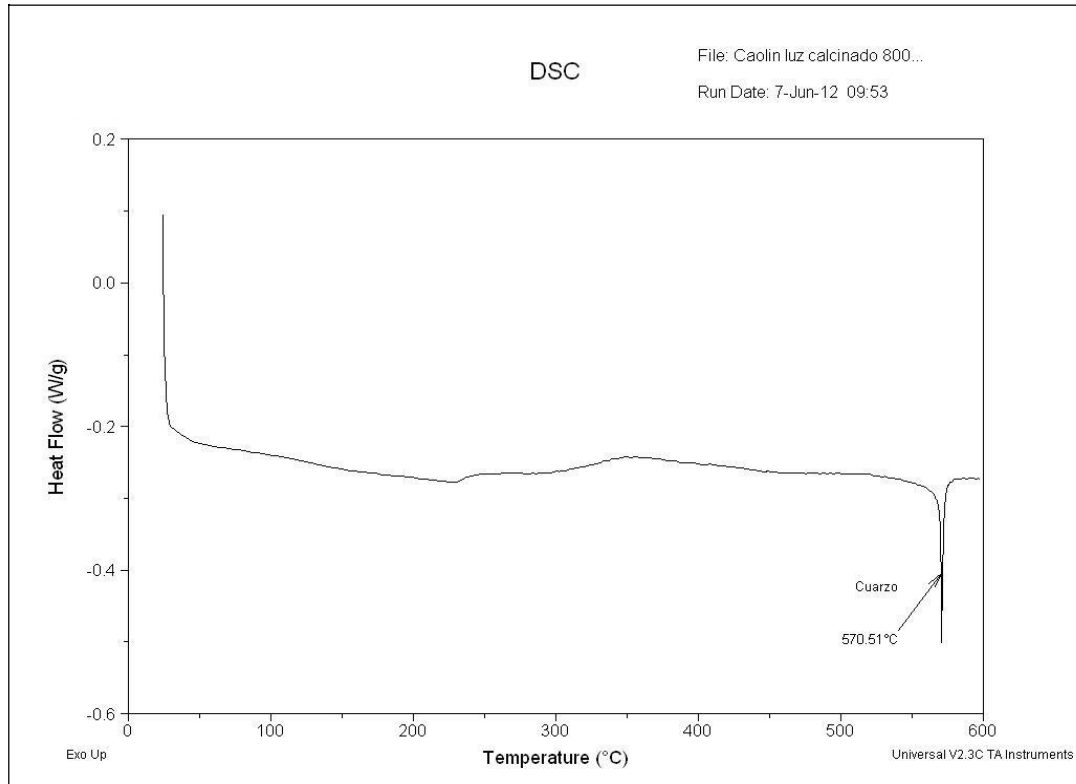
ANEXO J . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 800°C (1 hora)



. TGA- Arcilla A3 800°C (1 hora)

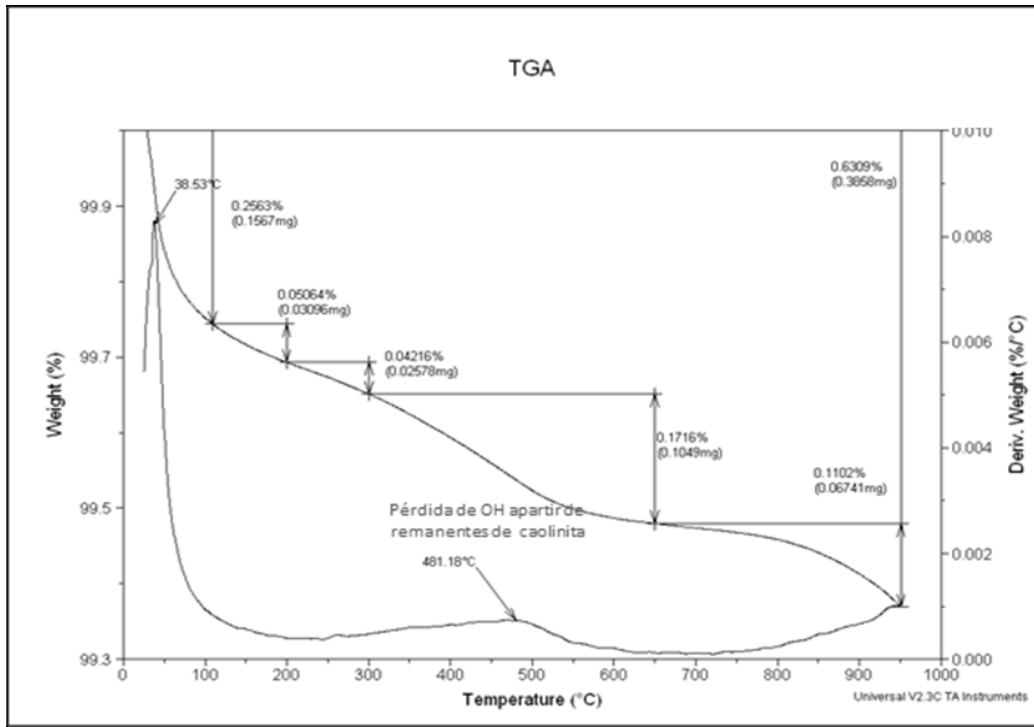


. DTA- Arcilla A3 800°C (1 hora)

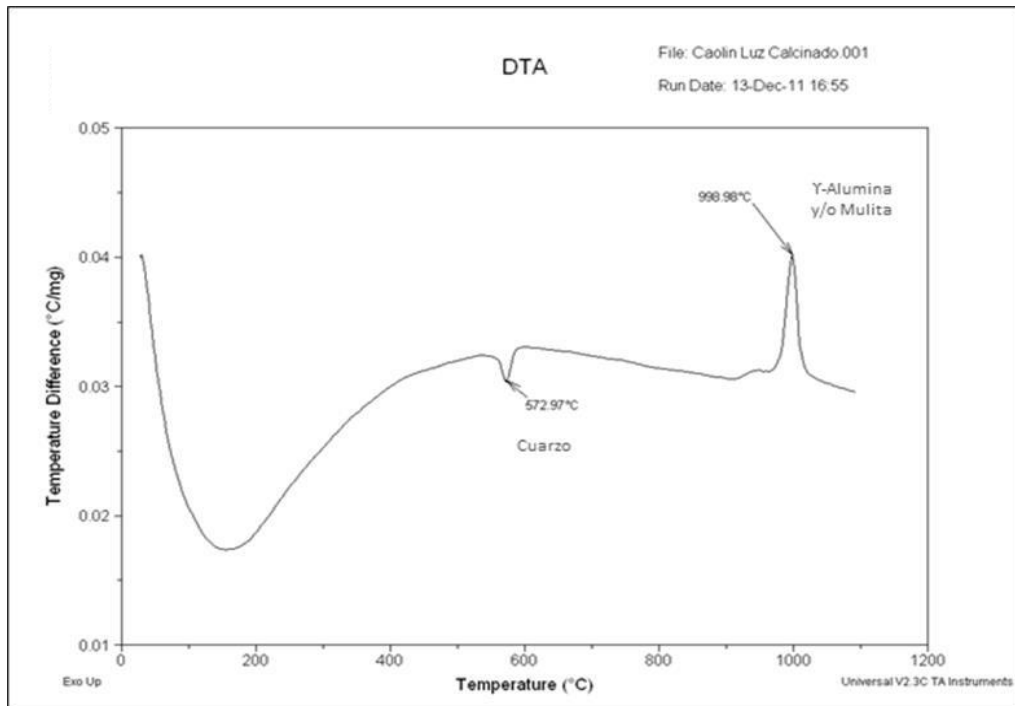


. DSC- Arcilla A3 800 °C (1 hora)

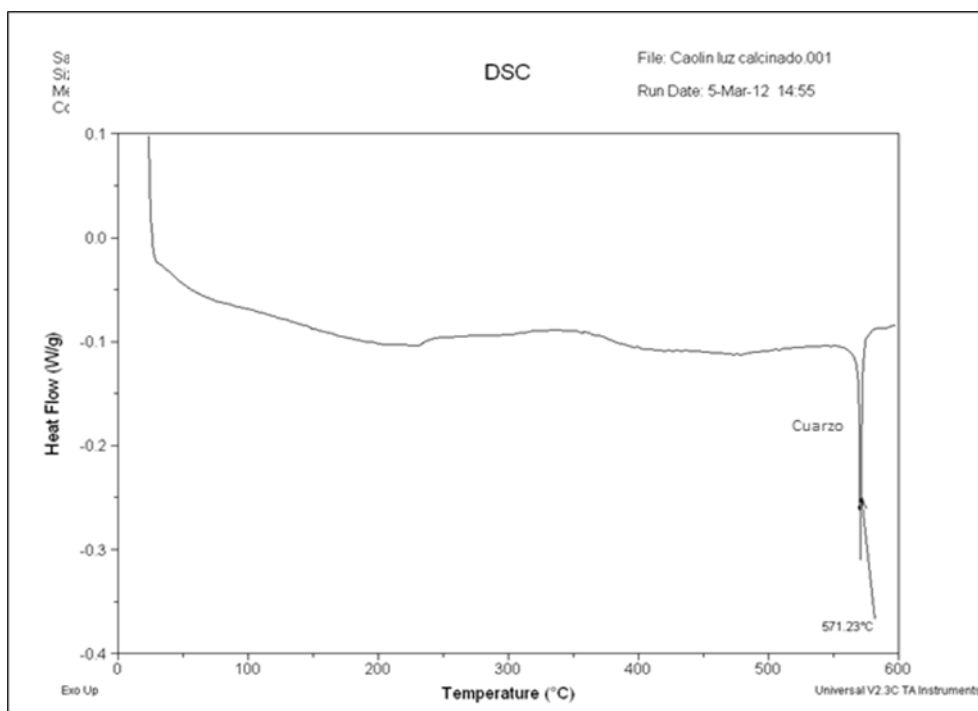
ANEXO K . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 800°C (2 horas)



. TGA- Arcilla A3 800°C (2 horas)

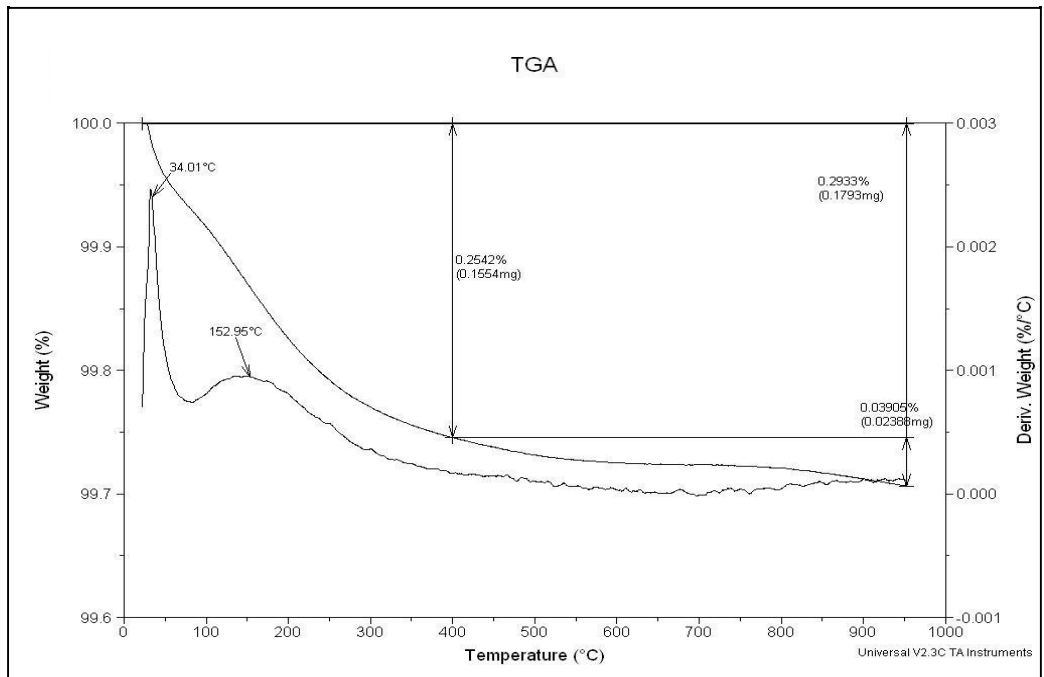


DTA- Arcilla A3 800°C (2 horas)

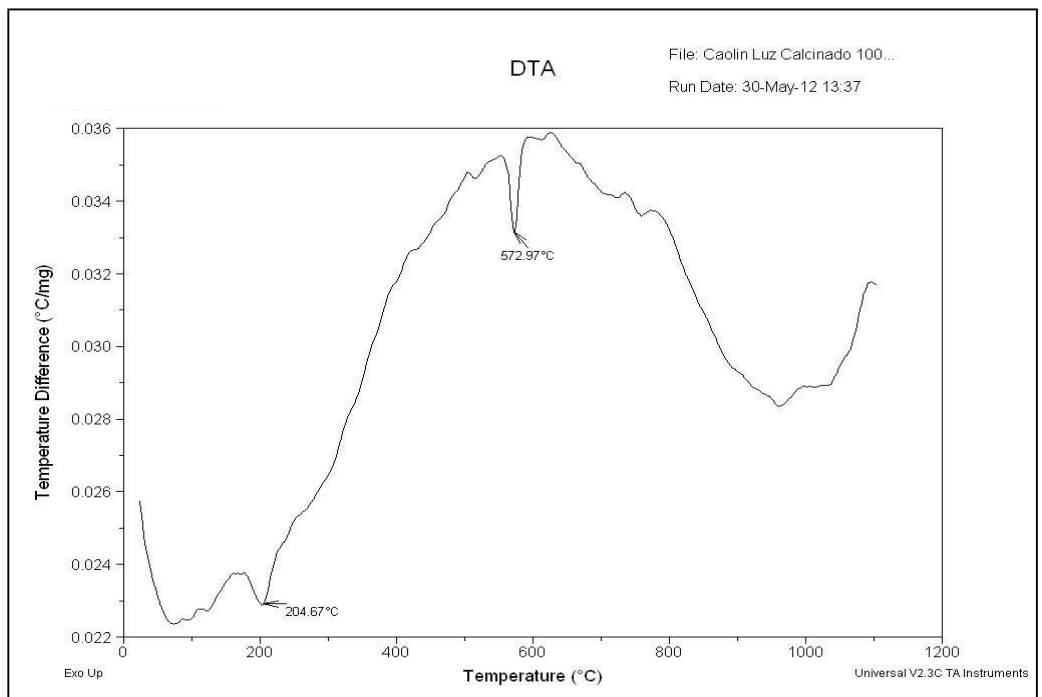


DSC- Arcilla A3 800°C (2 horas)

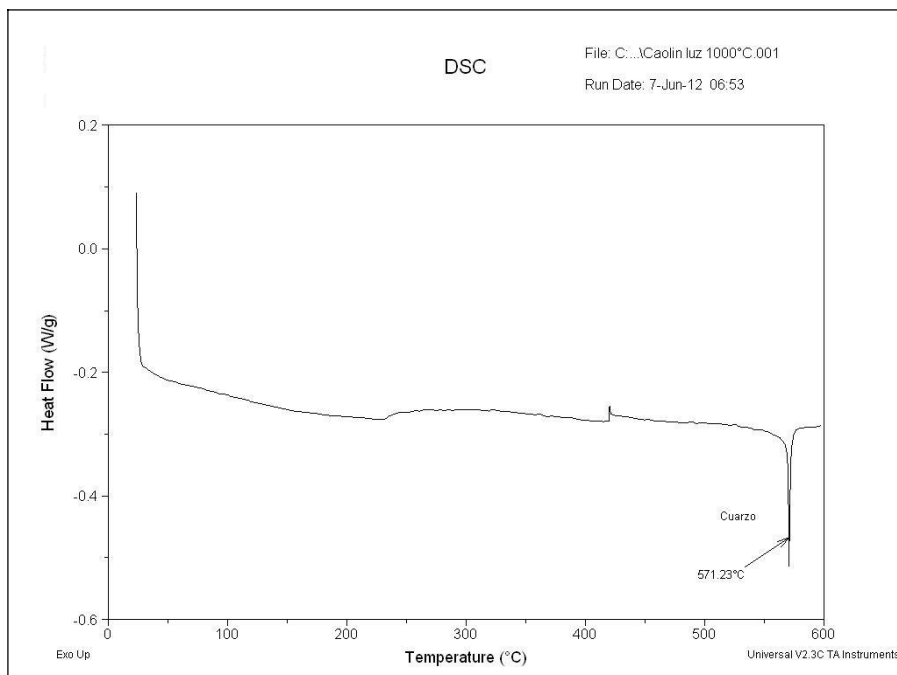
ANEXO L . Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A3 calcinada a 1000°C (1 hora)



TGA- Arcilla A3 1000°C (1 hora)

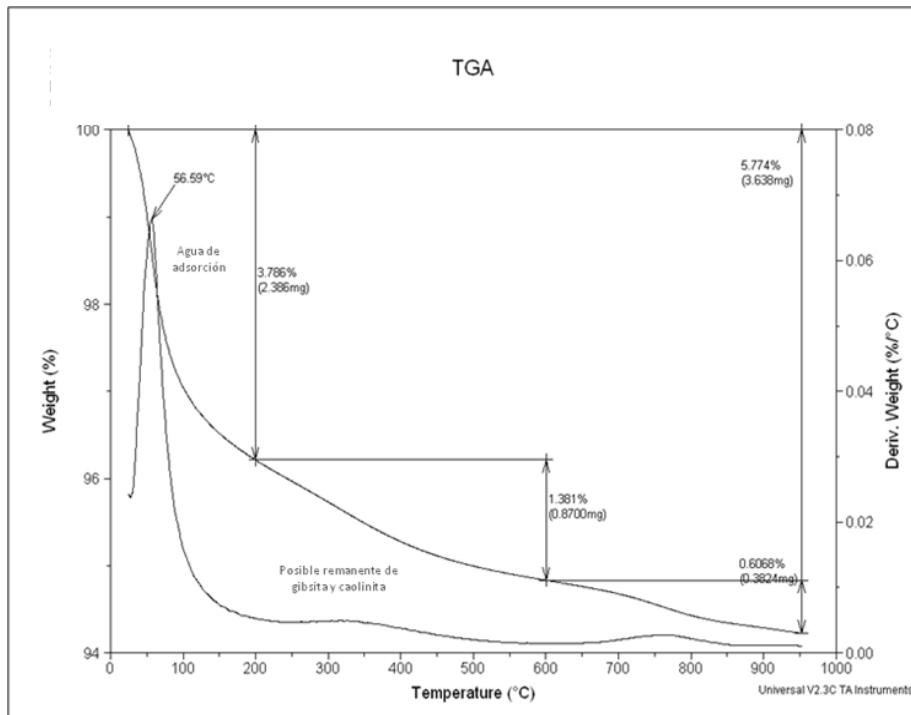


DTA- Arcilla A3 1000°C (1 hora)

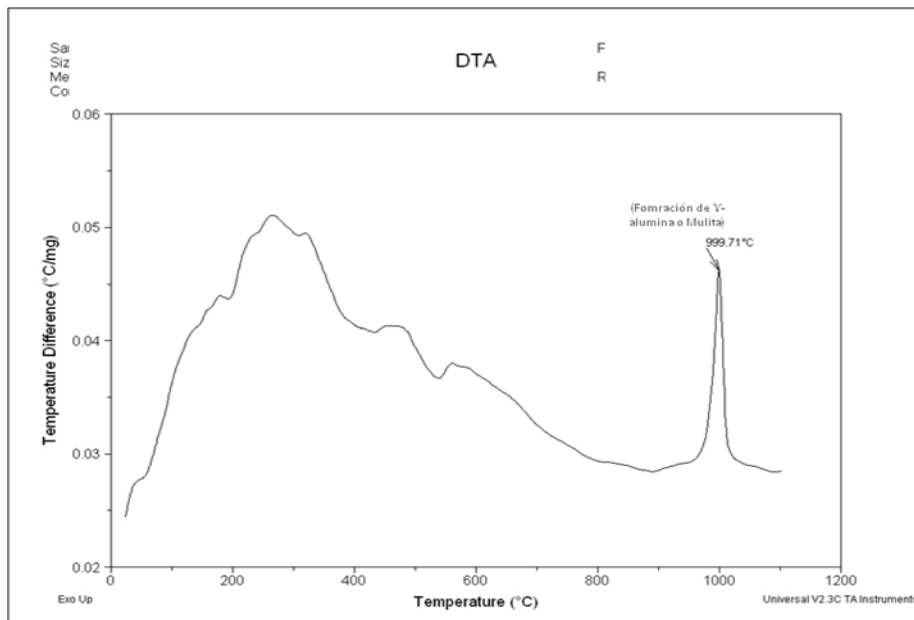


DSC- Arcilla A3 1000 °C (1 hora)

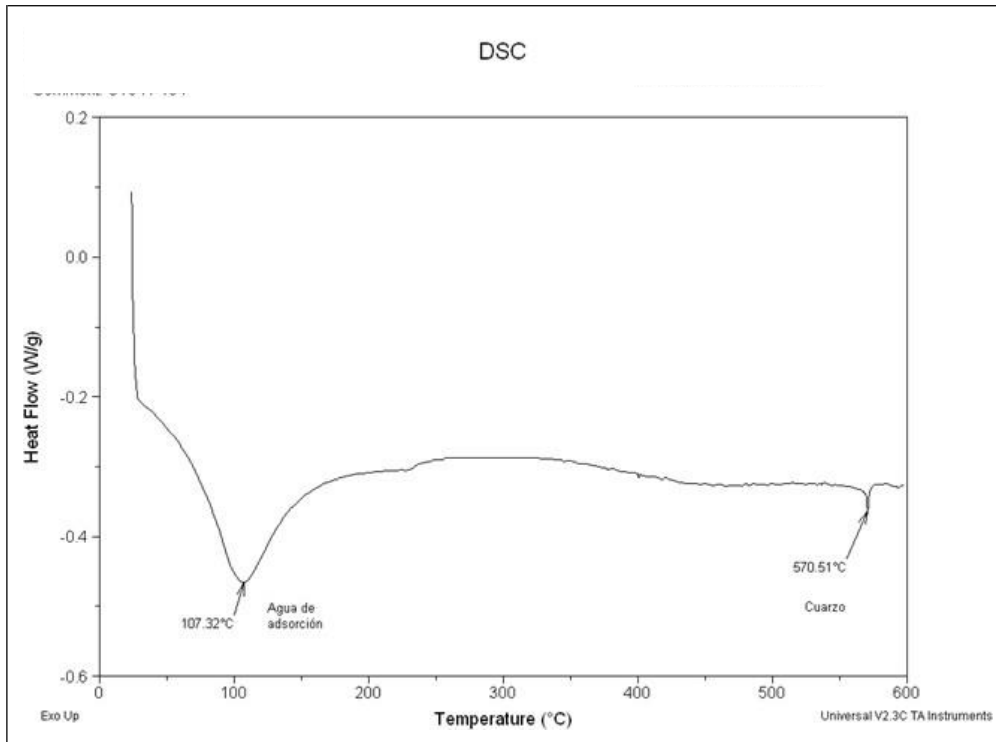
ANEXO M .Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A10 calcinada a 650°C (2 horas)



.TGA- Arcilla A10 650 °C (2 horas)

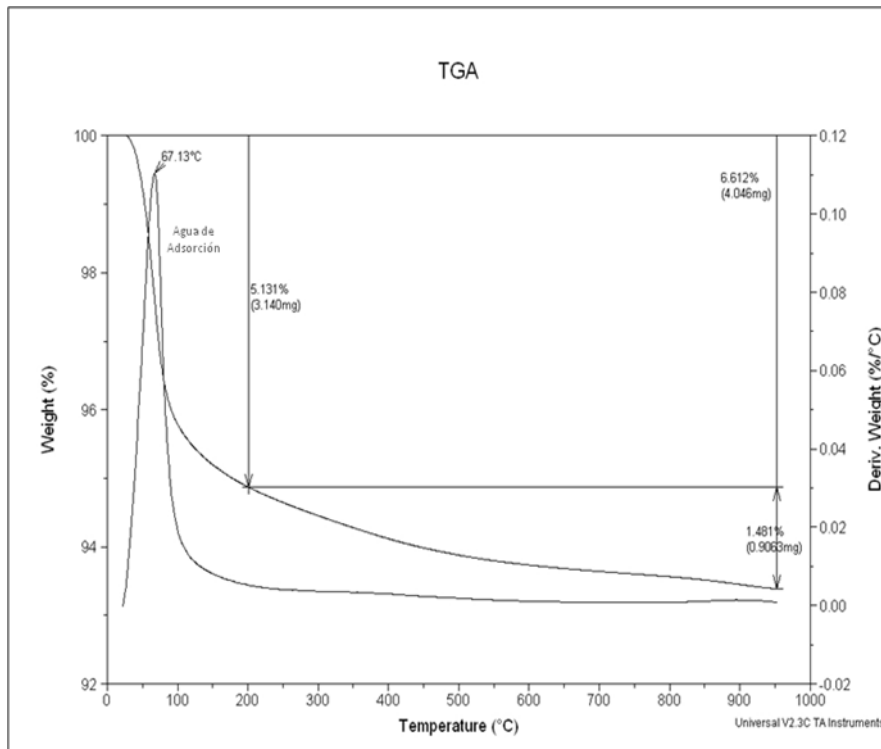


.DTA Arcilla A10 650°C (2 horas)

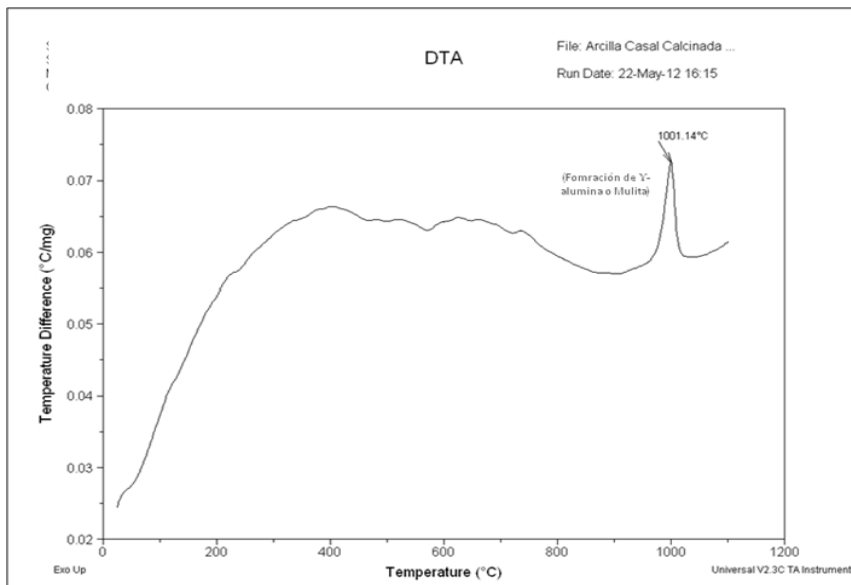


. DSC Arcilla A10 650°C (2 horas)

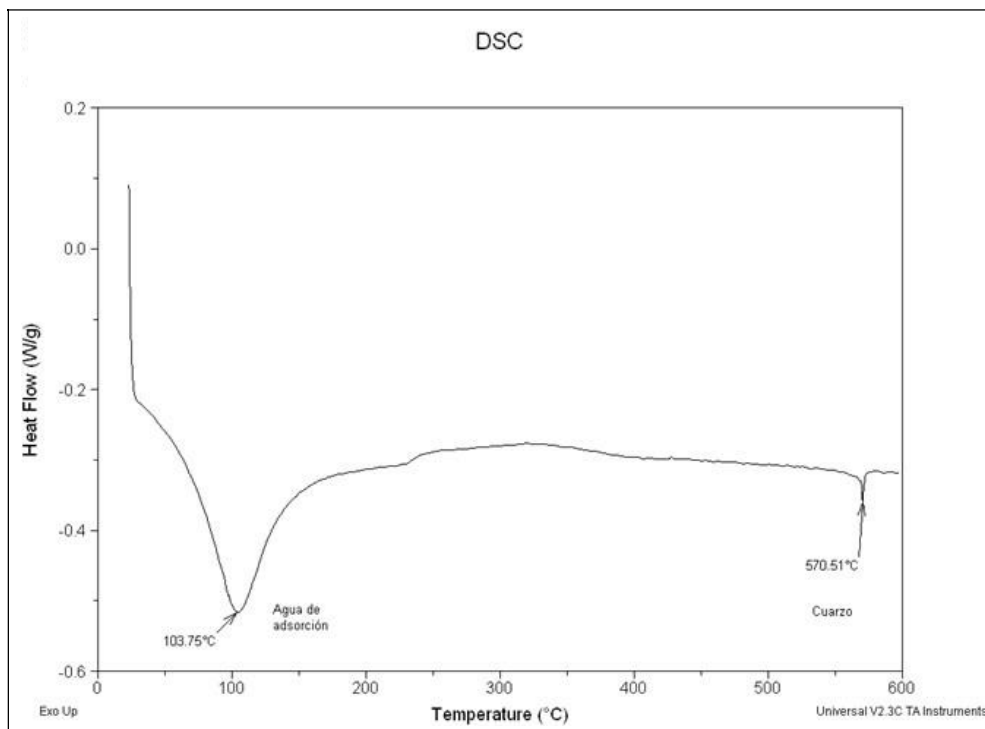
ANEXO N .Análisis Térmicos (TGA-DTA-DSC) para la arcilla A10 calcinada a 800°C (1 hora)



. TGA- Arcilla A10 800 °C (1 hora)

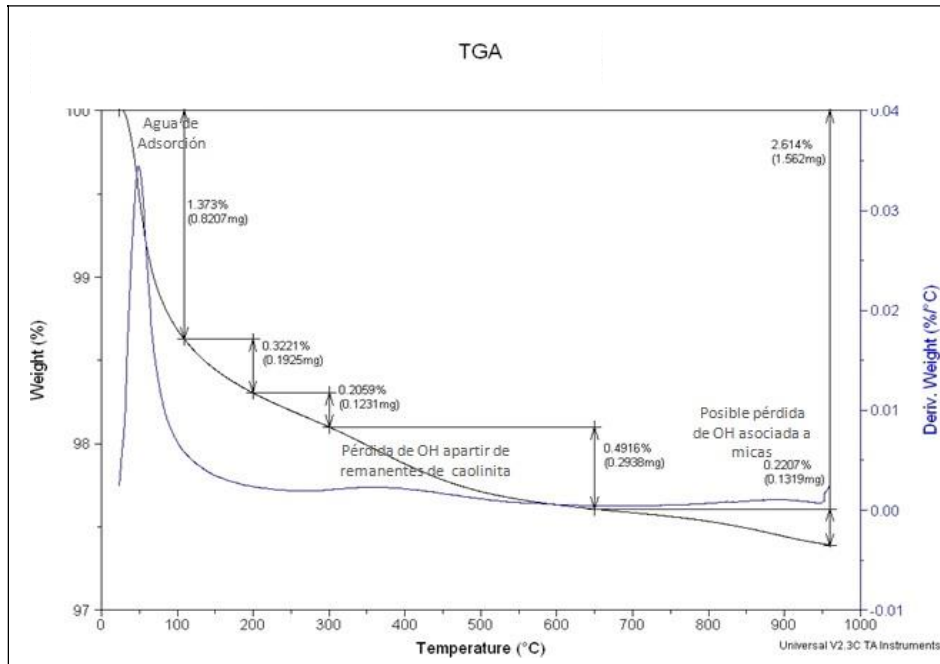


Gráfica 56. DTA Arcilla A10 800°C (1 hora)

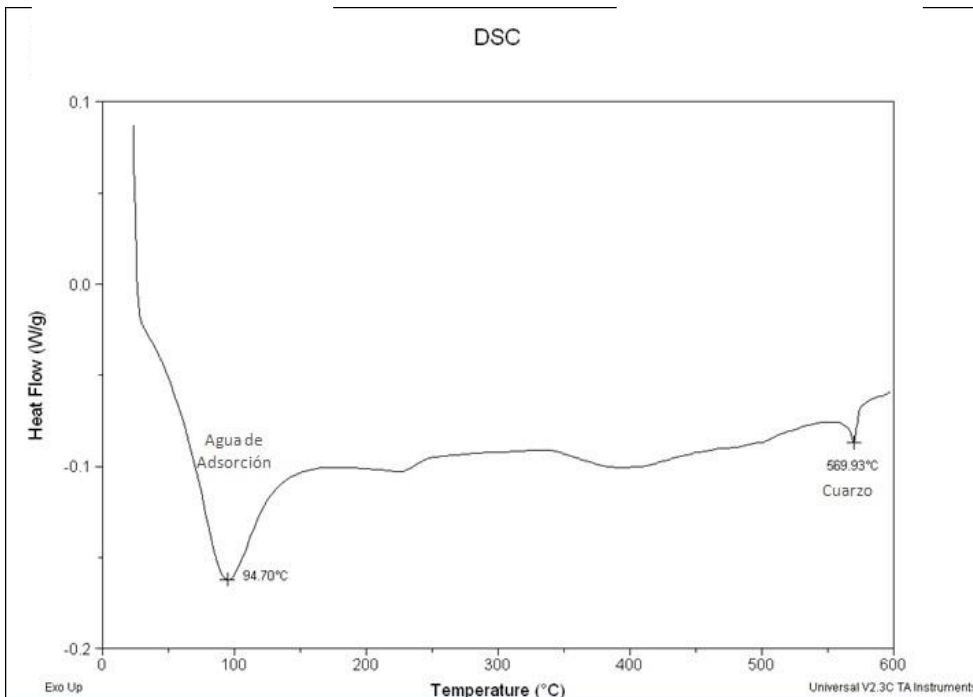


. DSC Arcilla A10 800°C (1 hora)

ANEXO O .Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A10 calcinada a 800°C (2 horas)

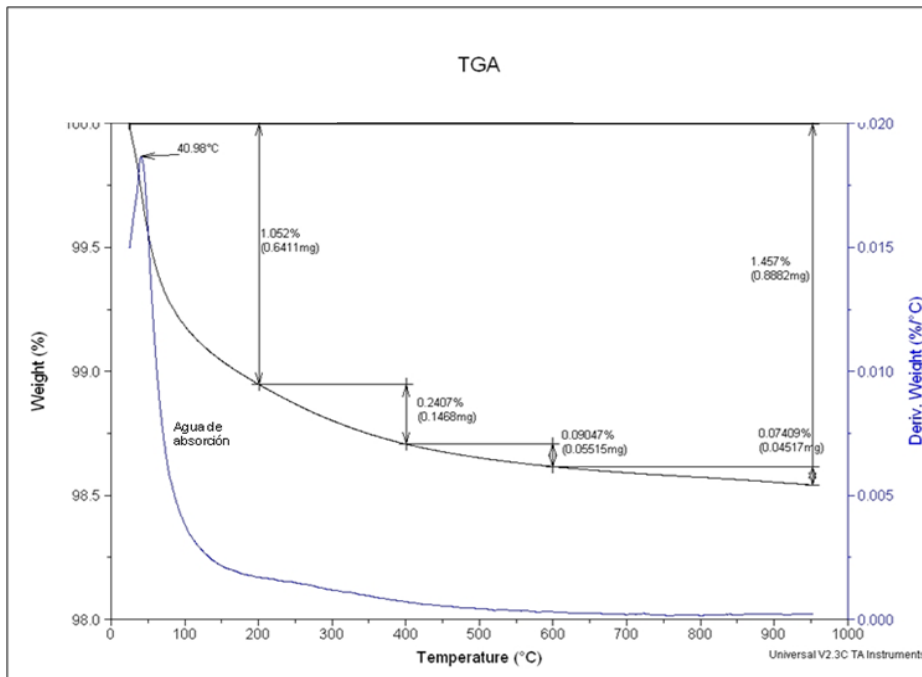


. TGA- Arcilla A10 800 °C (2 horas)

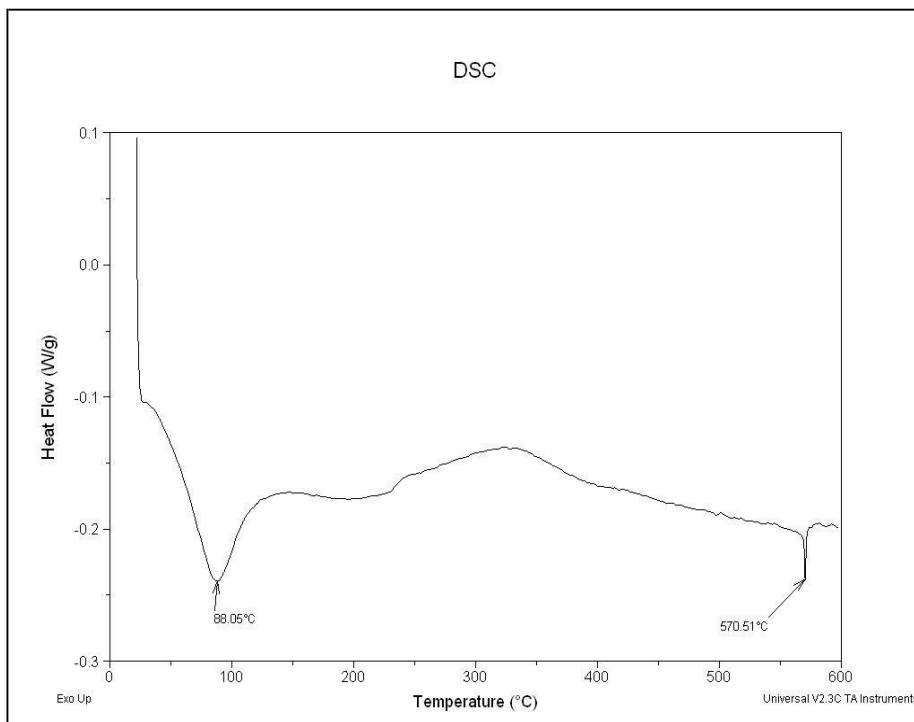


. DSC Arcilla A10 800°C (2 horas)

ANEXO P .Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A10 calcinada a 1000°C (1 hora)

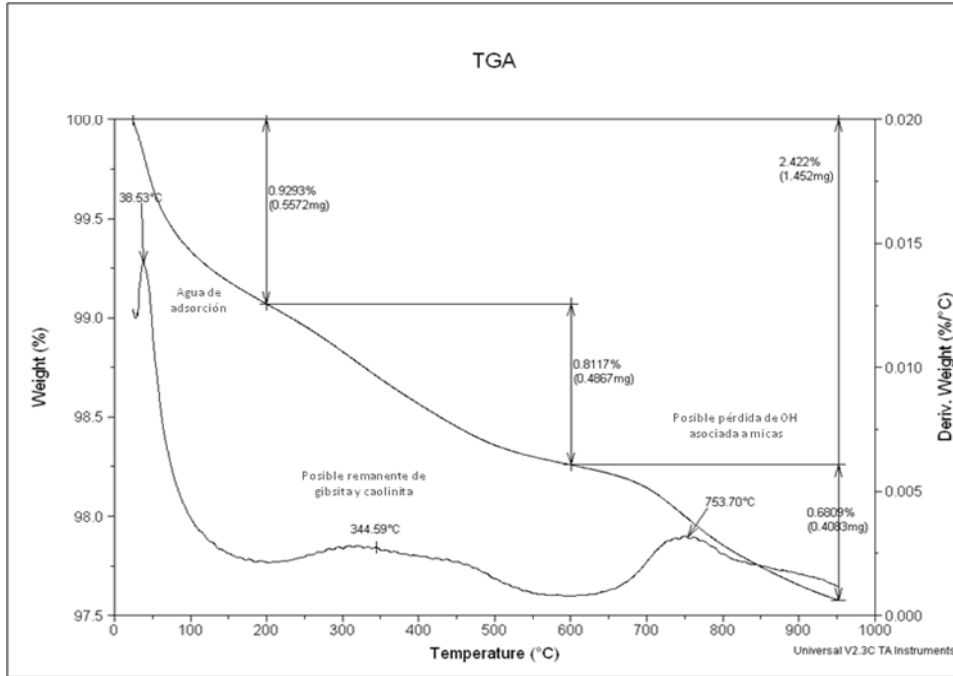


. TGA- Arcilla A10 1000 °C (1 hora)

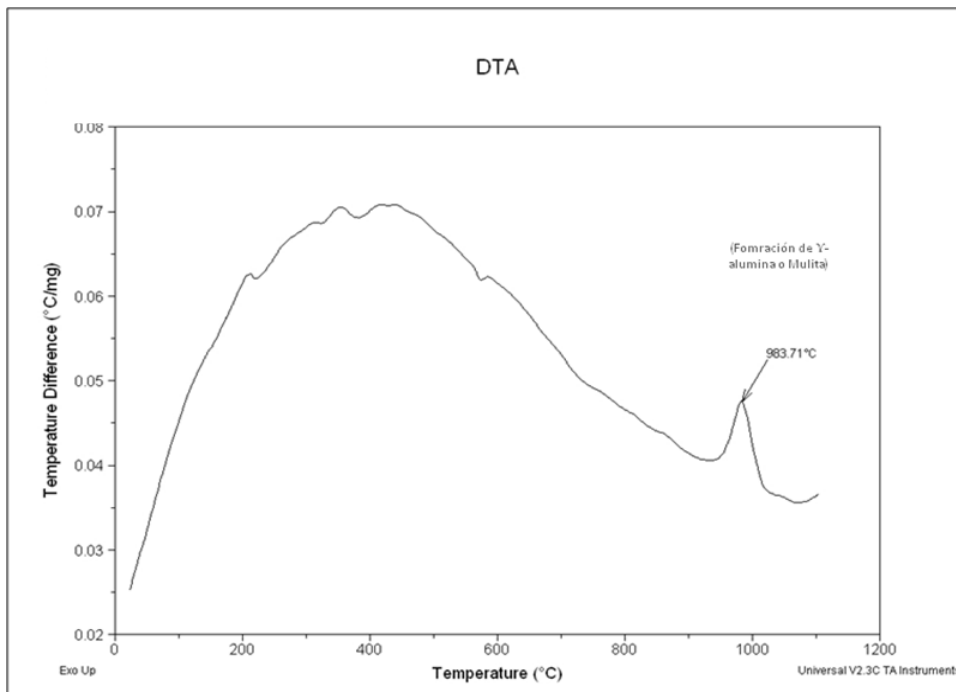


DSC Arcilla A10 1000°C (1 hora)

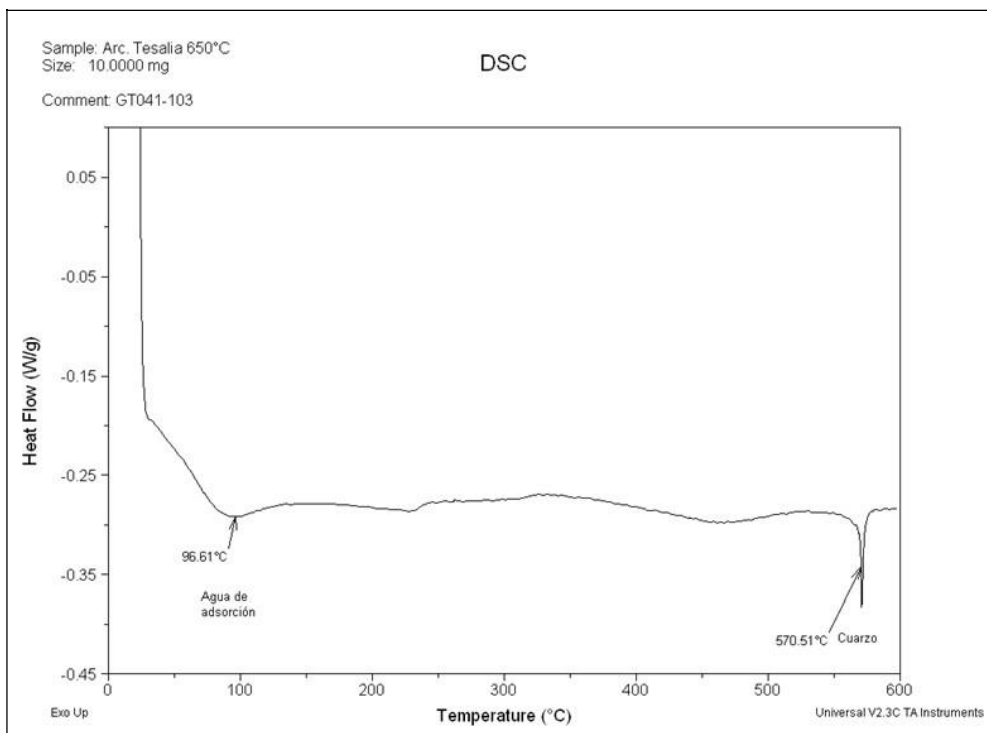
ANEXO Q .Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 650°C (2 horas)



TGA Arcilla A6 650°C (2 horas)

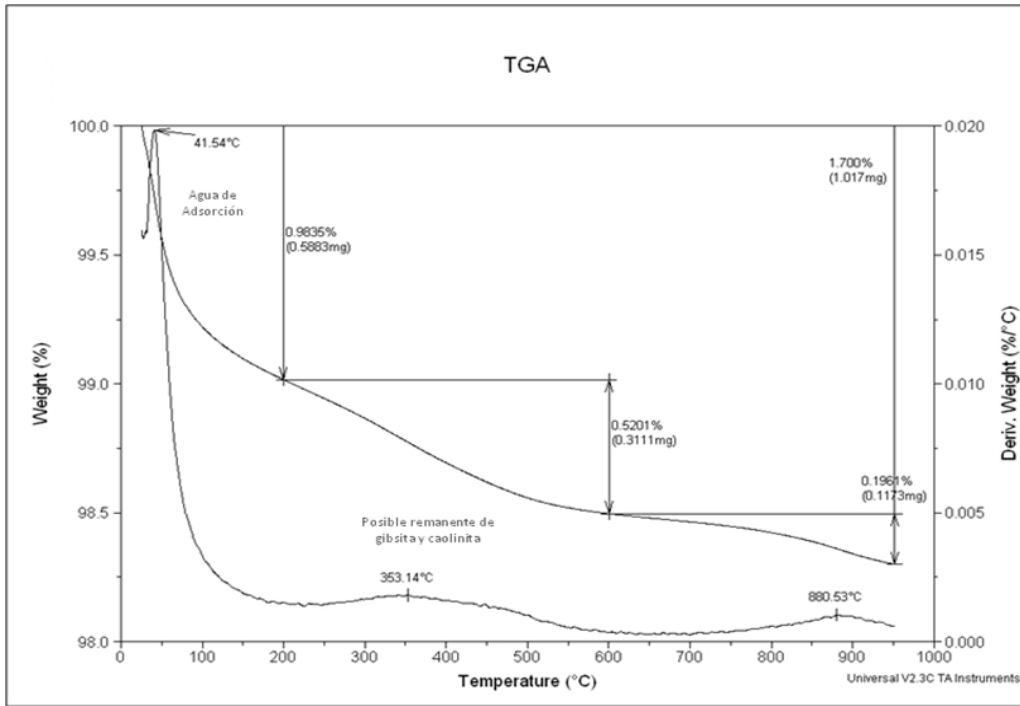


DTA Arcilla A6 650 °C (2 horas)

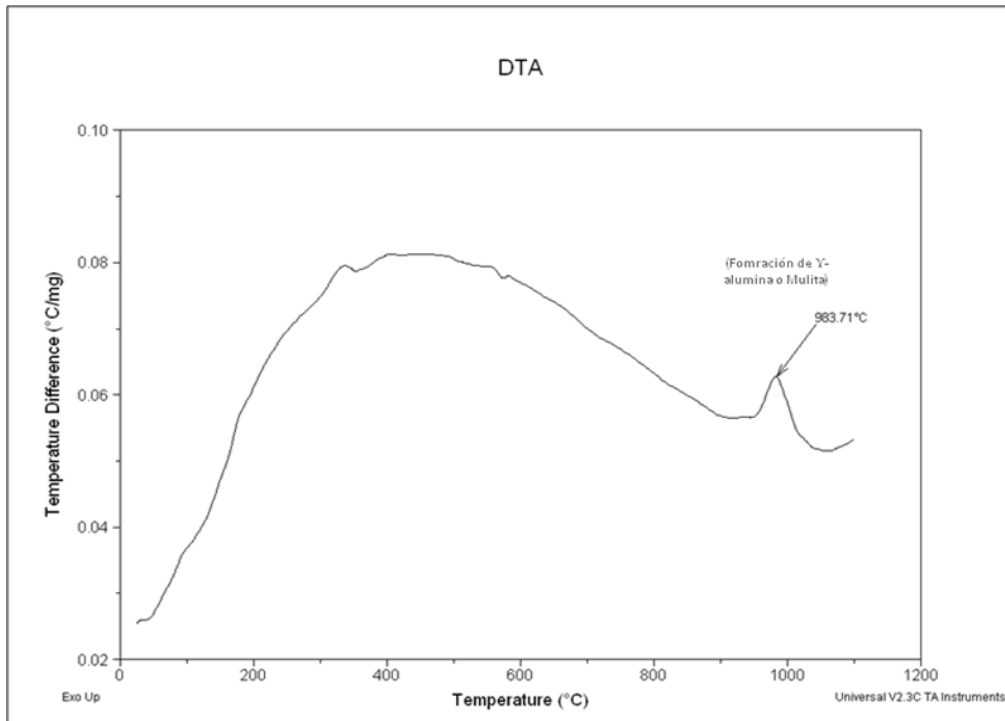


DSC Arcilla A6 650°C (2 horas)

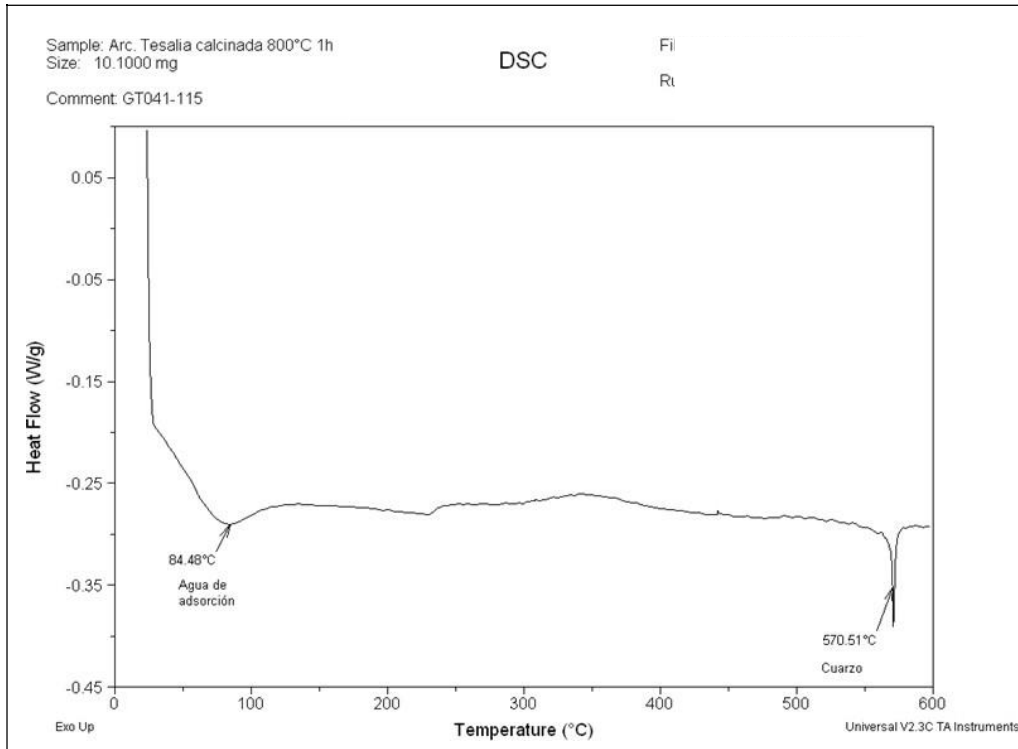
ANEXO R. Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 800°C (1 hora)



TGA Arcilla A6 800°C (1 hora)

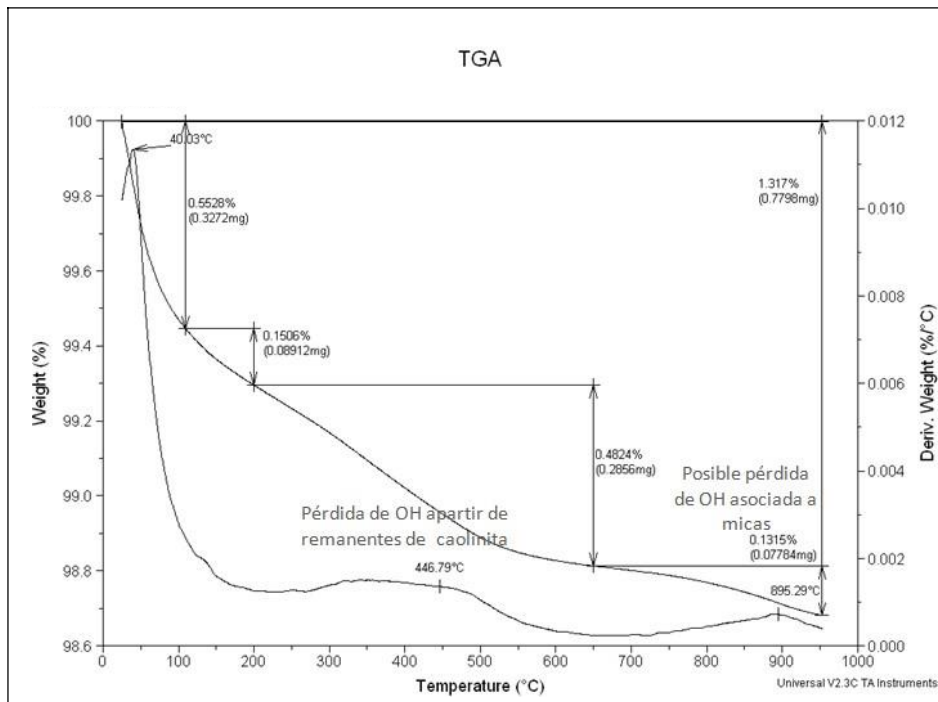


. DTA Arcilla A6 800 °C (1 hora)

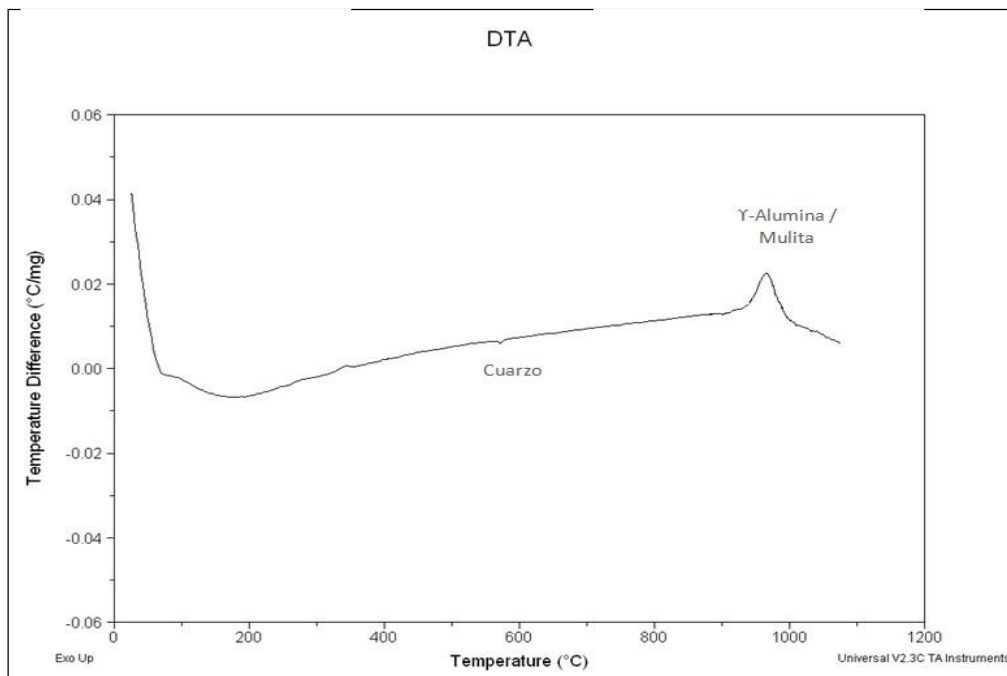


DSC Arcilla A6 800°C (1 hora)

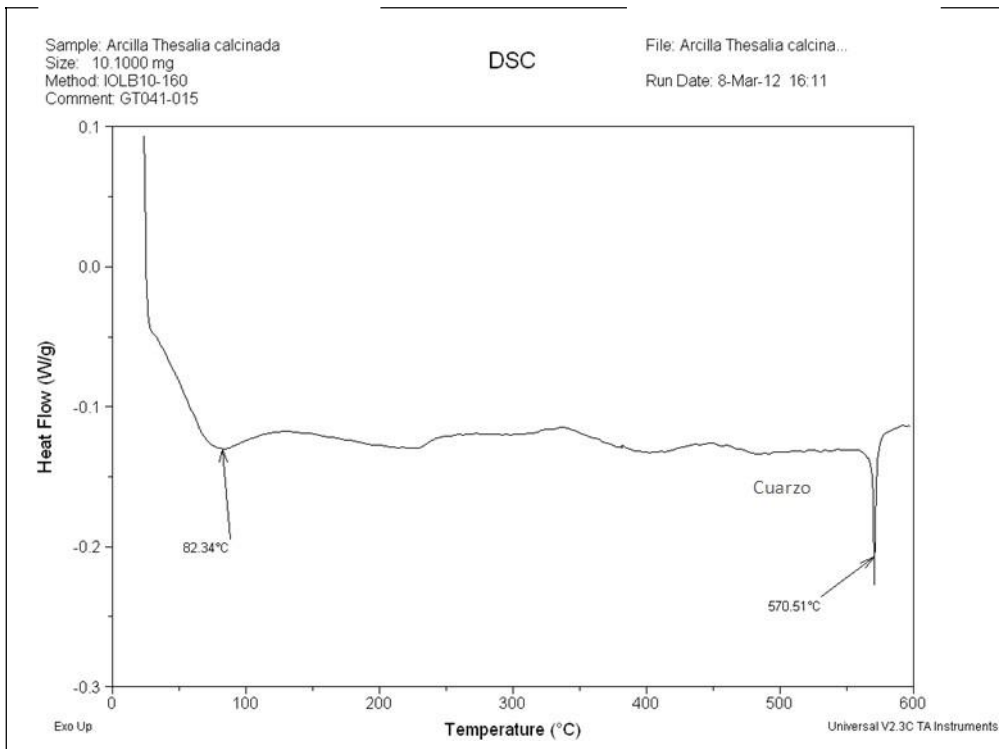
ANEXO S. Análisis Térmicos (TGA-DTA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 800°C (2 horas)



TGA Arcilla A6 800°C (2 horas)

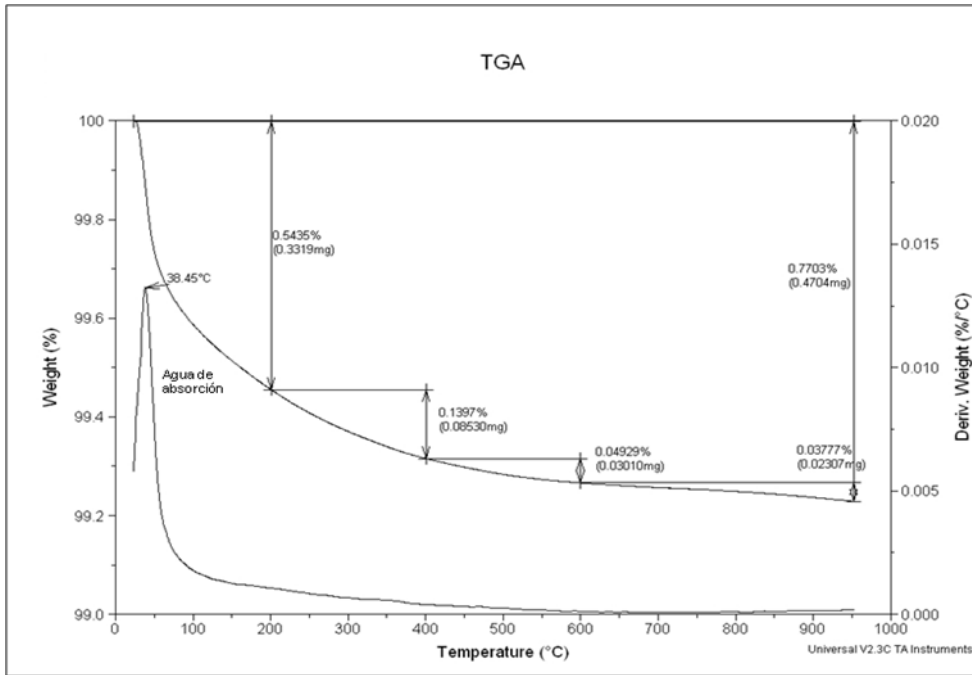


. DTA Arcilla A6 800 °C (2 horas)

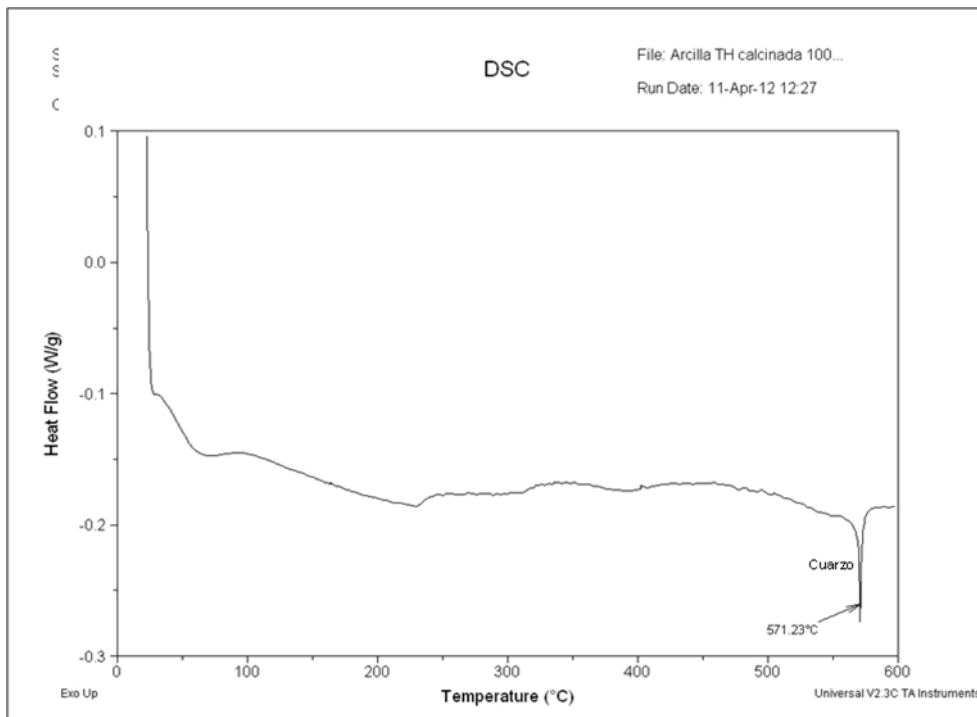


. DSC Arcilla A6 800°C (2 horas)

ANEXO T . Análisis Térmicos (TGA -DSC) para la arcilla A6 calcinada a 1000°C (2 horas)



TGA Arcilla A6 1000°C (2 horas)



. DSC Arcilla A6 1000°C (1 hora)