



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**IMPLEMENTACIÓN DE RESIDUOS MINEROS
EN FORMULACIONES DE MEZCLAS PARA
ELABORACIÓN DE LADRILLOS CERÁMICOS**

DANIEL ZULUAGA CASTRILLÓN

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de
Materiales
Medellín, Colombia
2020

IMPLEMENTACIÓN DE RESIDUOS MINEROS EN
FORMULACIONES DE MEZCLAS PARA ELABORACIÓN DE
LADRILLOS CERÁMICOS

INFORME DE INVESTIGACIÓN PRESENTADO POR:

DANIEL ZULUAGA CASTRILLÓN

PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

MARÍA ESPERANZA LÓPEZ GÓMEZ

Directora

MAURICIO ANDRÉS CORREA OCHOA

Codirector

MEDELLÍN, 2020

RESUMEN

La industria de la construcción cada día demanda un volumen de materia prima para la fabricación de diferentes elementos de mampostería, cada vez más con mayor urgencia; lo cual implica una sobreexplotación de los yacimientos de arcillas empleadas para la fabricación de elementos de mampostería. Paralelamente, en las diferentes explotaciones mineras también se ha aumentado la cantidad de residuos acumulados en sus escombreras, y muchos de estos se convierten en pasivos ambientales futuros que generarán daños a la población aledaña, fuentes hídricas, fauna y flora. Es por este motivo que esta investigación se ha realizado con el objetivo de proponer el uso tres tipos de residuos. El primero consiste en una muestra de un residuo generado a partir de la minería del oro por operaciones aluviales (RA), el segundo es un residuo derivado de los procedimientos de extracción del oro a partir de veta (RF) y el tercer residuo a partir del beneficio del carbón (RC) para ser implementados como componentes de mezclas para la elaboración de prototipos de ladrillos sinterizados, proponiendo así fuentes de materia prima alternativas.

En la parte metodológica, se recolectaron y caracterizaron los residuos, con el objetivo de identificar las propiedades generales y su posible implementación como materias primas para la fabricación de elementos de mampostería. Posteriormente, se realizaron mezclas de cada uno de los residuos con una arcilla usada para la elaboración de ladrillos a nivel industrial (AP), con el objetivo de determinar el efecto de dichos residuos sobre las propiedades de un prototipo de ladrillo elaborado por prensado uniaxial y sinterizado a 980 °C. Para las formulaciones empleadas se encontró que a 980 °C la mezcla de AP con 60 % de RC en peso, presenta un conjunto de propiedades generales adecuadas y en muchos casos son superiores a las obtenidas por las logradas con los prototipos de control interno AP. Por el lado de los residuos de RA, se determina que las mejores condiciones se obtienen con la mezcla AP con 40 % de RA. Finalmente, para los prototipos elaborados con RF se seleccionó la mezcla de AP con 10 % de RF en peso.

Se estudió el efecto de la temperatura de sinterización de las mezclas de cada uno los prototipos identificados y para ello se sinterizaron a 3 temperaturas adicionales, las cuales fueron 950, 1050 y 1100 °C. Como resultado se seleccionó la mezcla de AP-RC 60 % por presentar los valores de las propiedades estudiadas más adecuadas; en específico, se lograron alcanzar módulos de ruptura de más de 5,5 MPa; cuando estos prototipos son sinterizados a 1050 °C, los cuales son valores significativos y comparables con los encontrados en la literatura. La temperatura de sinterización seleccionada como la más adecuada fue la de 1050 °C, por presentar un equilibrio entre las propiedades obtenidas en los prototipos y la no generación de sobrecostos energéticos, lo cual es de vital importancia para una empresa centrada en la producción de elementos de mampostería.

La etapa final de este trabajo consistió en el estudio del efecto de pigmentante de braunita sobre las características de un elemento elaborado con la mezcla AP-RC 60 %, encontrando que se encuentra una modificación importante en el color de los prototipos con una incorporación de 6 % de braunita en peso, además de presentarse un aumento de la resistencia a la flexión del prototipo. Finalmente, se realizaron prototipos por extrusión de un elemento de geometría cilíndrica elaborado con la mezcla con las condiciones más

adecuadas y con la adición del pigmentante, para los cuales se determinó la resistencia a la compresión de estos elementos encontrando que se alcanzan valores de resistencia a la compresión de más de 23 MPa, siendo esta magnitud superior a la encontrada para los prototipos extruidos de referencia AP.

AGRADECIMIENTOS

A mi directora Dra. María Esperanza López Gómez, por su guía, sus palabras, su apoyo constante, también por su paciencia y su infinita disposición para ayudarme a mejorar cada día más.

A mi Familia la que siempre ha estado allí para apoyarme en todos los momentos. A mi madre con su amor, a mi padre por su gran apoyo y a mis hermanos, por siempre estar allí.

A los integrantes del grupo GIMACYR, por la disposición, la amistad generada de hace varios años y por la disposición de cada uno de ellos a complementar, y compartir grandes experiencias académicas y de vida. También agradezco a los integrantes del grupo GIPIMME que también me apoyaron en muchas etapas del proyecto.

A la Ingeniera Laura Arredondo por su gran apoyo a realizar las actividades de proyecto enmarcado en Fiscalización minera. A Milton Pérez por su ayuda y apoyo durante las actividades del trabajo de grado. A los estudiantes Kevin Ortégón, Julián Betancur y Santiago Atehortúa.

Al M. Sc. Mauricio Correa, por permitirme participar en el proyecto de Fiscalización Minera y su acompañamiento como co-director.

Al Convenio interadministrativo de colaboración No.4600007519.:“Fortalecimiento del control derivado de la Delegación Minera en cabeza de la Gobernación de Antioquia, en los aspectos técnico, jurídico y económico, a través de la fiscalización, seguimiento y control de los títulos mineros, y de actividades académicas relacionadas”.

TABLA DE CONTENIDO

Introducción y planteamiento del problema	1
Objetivos.....	3
Capítulo 1	4
1. Marco teórico y estado del arte	4
1.1 Condiciones geológicas y mineralógicas de Colombia.....	4
1.1.1 Descripción general geológica y minera, municipio del Bagre	4
1.1.1.1 Residuos arcillosos de la minería del oro por operación aluvial	5
1.1.1.2 Residuos de colas de flotación generados en el beneficio del oro por minería subterránea de veta	6
1.1.2 Descripción general geológica y minera de municipio de Amagá-Titiribí	6
1.1.2.1 Residuos mineros del beneficio del carbón	6
1.1.3 La definición de un ladrillo.....	7
1.1.4 El ladrillo como material de construcción	8
1.1.5 Materias primas para la fabricación de ladrillos	8
1.1.5.1 Grupo de la caolinita.....	9
1.1.5.2 Grupo de la montmorillonita.....	10
1.1.5.3 Grupo de las micas.....	10
1.1.5.4 Materias primas no plásticas	10
1.1.6 Métodos de fabricación de ladrillos cerámicos.....	10
1.1.6.1 Tratamiento de la materia prima y procedimiento de mezclado	11
1.1.6.2 Evaluación de la trabajabilidad de las arcillas	11
1.1.6.3 Conformación de un ladrillo cerámico.....	12
1.1.6.4 Procedimiento de secado de la pieza en verde	15
1.1.6.5 Procedimientos de sinterización del ladrillo	15
1.1.6.6 La coloración del ladrillo	16
1.2 Estado del arte	18
1.2.1 La fabricación de ladrillos empleando residuos sólidos y el efecto del proceso de sinterización en el método de fabricación	19
1.2.1.1 Cambios de las propiedades mecánicas de prototipos de ladrillos generados por la adición de residuos	19
1.2.1.2 Cambios de la densidad aparente de prototipos de ladrillos generados por la adición de residuos	20
1.2.1.3 Cambios sobre el porcentaje de absorción de humedad presentada por prototipos de ladrillos producto de la adición de residuos.....	21
1.2.1.4 Ladrillos fabricados a partir de residuos de explotación de minerales.....	22
1.2.1.5 Ladrillos fabricados a partir de residuos de orgánicos.....	23

1.2.1.6	Ladrillos fabricados empleando residuos de cenizas volantes	23
1.2.1.7	Ladrillos fabricados a partir de residuos de beneficio del carbón y de la minería del oro	24
Capítulo 2	26
2.	Metodología experimental.....	26
2.1	Búsqueda de los residuos mineros y la materia prima	28
2.1.1	Recolección de las arcillas empleadas para la fabricación de ladrillos	28
2.2	Etapa 1: Recolección y caracterización de los residuos de minería que se emplearan para la elaboración de prototipos de ladrillos	28
2.2.1	Recolección de los residuos derivados de la minería de carbón (RC)	28
2.2.2	Recolección de los residuos derivados de la minería del oro generado en operaciones aluviales (RA)	29
2.2.3	Recolección de los residuos de flotación generados a partir del beneficio subterráneo del oro (RF)	29
2.2.4	Reducción del volumen y preparación de los materiales para sus respectivos análisis y caracterización	30
2.3	Caracterización de las materias primas estudiadas	30
2.3.1	Caracterización química y mineralógica de la materia prima y de los residuos 30	
2.3.2	Caracterización física y morfológica de la materia prima y de los residuos ...	31
2.3.3	Caracterización térmica de los residuos y la arcilla de control interno	31
2.4	Etapa 2: elaboración de prototipos sinterizados a 980 °C con las mezclas planteadas de manera inicial	32
2.4.1	Adecuación de todas las materias primas y procedimientos de homogenización de las mezclas estudiadas	32
2.4.2	Determinación de las propiedades de plasticidad de las mezclas	32
2.4.3	Elaboración de los prototipos de ladrillos en verde por prensado uniaxial.....	33
2.4.4	Procedimiento de sinterización	33
2.4.5	Caracterización de los prototipos de ladrillos elaborados en la Etapa 2	34
2.5	Etapa 3: Estudio del efecto de la temperatura sobre las propiedades de los prototipos de ladrillos estudiados	35
2.5.1	Diseño factorial	35
2.5.2	Otras propiedades estudiadas en la Etapa 3	36
2.6	Etapa 4: Efecto de la incorporación de un compuesto pigmentante sobre los prototipos elaborados con la mezcla con las condiciones más adecuadas	36
2.6.1	Caracterización química y mineralógica del mineral de braunita (Bra)	36
2.6.2	Efecto de adicción de braunita (Bra) sobre las propiedades generales de los prototipos elaborados con la mezcla con las condiciones más adecuadas.....	36

2.6.3	Procedimiento de extrusión en equipo a escala de laboratorio	37
Capítulo 3	38
3.	Resultados y análisis: Caracterización de la materia prima que será empleada para la elaboración de prototipos de ladrillos.....	38
3.1	Resultados de cuantificación elemental de las materias primas.....	38
3.2	Resultados de identificación de grupos funcionales y enlaces moleculares de las materias primas	39
3.2.1	Resultados de FTIR para la muestra AP.....	39
3.2.2	Resultados de FTIR para las muestras RC y RA	40
3.2.3	Resultados de FTIR para la muestra RF.....	40
3.2.4	Resultados de la identificación mineralógica de las materias primas estudiadas.....	41
3.2.4.1	Resultados de DRX de la muestra AP.....	41
3.2.4.2	Resultados de DRX de la muestra RC	42
3.2.4.3	Resultados de DRX de la muestra RA.....	42
3.2.4.4	Resultados de DRX de la muestra RF.....	43
3.3	Caracterización de las propiedades físicas y morfológica de las materias primas 44	
3.3.1	Determinación de la distribución de tamaño de partícula de las materias primas 44	
3.3.2	Estudio de la morfología de las muestras de residuos y arcilla patrón.....	46
3.3.3	Resultados de las características plásticas y la densidad específica.....	49
3.4	Resultados de la caracterización térmica de las muestras estudiadas.....	51
3.4.1	Análisis térmicos para la muestra AP.....	51
3.4.2	Análisis térmicos para la muestra RC	52
3.4.3	Análisis térmicos para la muestra RA	52
3.4.4	Análisis térmicos para la muestra RF.....	52
Capítulo 4	54
4.	Resultados y análisis: efecto del porcentaje de residuo mineros en prototipos de ladrillos sinterizados a 980 °C.....	54
4.1	Procedimiento de elaboración de los prototipos de ladrillos sinterizados a 980 °C 54	
4.1.1	Proceso de homogenización.....	54
4.1.2	Efecto de la adición de los residuos sobre las propiedades de plasticidad de la arcilla para fabricación de ladrillos (AP)	55
4.1.3	Procedimiento de prensado y sinterización de los prototipos de ladrillos	56

4.2	Efecto de la incorporación de los residuos sobre las especies cristalinas presentes en los prototipos sinterizados a 980 °C.....	57
4.3	Efecto de la incorporación de los residuos sobre la contracción, posterior a la sinterización a 980 °C.....	59
4.4	Efecto de la incorporación de residuos sobre la absorción de humedad y porosidad aparente de los prototipos sinterizados a 980 °C	62
4.5	Efecto de la incorporación de residuos sobre la densidad aparente de los prototipos sinterizados a 980 °C.....	65
4.6	Efecto de la incorporación de residuos sobre el módulo de ruptura (MOR) de los prototipos sinterizados a 980 °C.....	67
4.7	Efecto de la incorporación de residuos sobre el color de los prototipos sinterizados a 980 °c	69
4.8	Selección de las mezclas a emplear para el próximo capítulo	72
Capítulo 5	74
5.	Resultados y análisis: Estudio del Efecto de la temperatura sobre las características de los prototipos de ladrillos elaborados con la incorporación de residuos de minería	74
5.1	Estudio de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 % sinterizados a diferentes temperaturas.....	75
5.1.1	Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 %.....	75
5.1.2	Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RC 60%.....	76
5.1.3	Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos de ladrillos AP-RC 60%.....	77
5.1.4	Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RC 60 %.....	80
5.1.5	Análisis estadístico del efecto de la temperatura y el porcentaje de RC sobre las propiedades de los prototipos de ladrillos elaborados	81
5.1.5.1	Análisis estadístico en función de las propiedades físicas	81
5.1.5.2	Análisis estadístico en función del módulo de ruptura	84
5.2	Estudio de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RA 40 % sinterizados a diferentes temperaturas.....	86
5.2.1	Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos de ladrillos	86
5.2.2	Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RA 40%	87
5.2.3	Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos AP- RA 40 %	88
5.2.4	Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RA 40 %.....	91

5.2.5	Análisis estadístico del efecto de la temperatura y el porcentaje de RA en sobre las propiedades de los prototipos de ladrillos elaborados	92
5.2.5.1	Análisis estadístico en función de las propiedades físicas del sistema AP- RA	92
5.2.5.2	Análisis estadístico en función del módulo de ruptura.....	94
5.3	Estudio de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RFm 10 % sinterizados a diferentes temperaturas.....	96
5.3.1	Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos de ladrillos del sistema AP-RFm 10 %.....	96
5.3.2	Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RF 10%	98
5.3.3	Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos de las mezclas AP-RF 10 %	99
5.3.4	Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RFm 10 % 101	
5.4	Ensayo de determinación de las eflorescencias de los prototipos.....	102
5.5	Comparación directa de las propiedades físicas y el modulo de ruptura para los prototipos elaborados en función de la temperatura.....	103
Capítulo 6	106
6.	Resultados y análisis: Efecto de la incorporación del aditivo pigmentante de braunita (Bra)	106
6.1	Caracterización química y cristalina del mineral de braunita (Bra)	106
6.2	Resultados de los prototipos elaborados con las incorporaciones de Braunita (Bra) y sinterizados a 1050 °C.....	107
6.2.1	Resultados de las fases cristalinas de los prototipos AP-RC 60%-Bra sinterizados a 1050 °C	107
6.2.2	Características microestructurales de los prototipos AP-RC 60%-Bra.....	108
6.2.3	Resultados de las propiedades físicas de los prototipos AP-RC 60%-Bra...	110
6.2.4	Resultados del módulo de ruptura de los prototipos AP-RC 60%-Bra	111
6.2.5	Efecto de la incorporación de braunita sobre la coloración de los prototipos AP- RC 60 %.....	112
6.3	Resultados del ensayo de compresión para los prototipos extruidos y sinterizados a 1050 °C	113
Capítulo 7	115
7.	Conclusiones.....	115
7.1	Características de la materia prima	115
7.2	El efecto de la adición del residuo sobre las propiedades generales de los prototipos sinterizados a 980 °C.....	116

7.3	El efecto de la temperatura sobre las propiedades generales de los prototipos elaborados.....	116
7.4	El efecto de la temperatura sobre las propiedades generales de los prototipos con las adiciones del pigmentante de braunita.....	117
Capítulo 8		118
8.	Referencias bibliográficas	118
Capítulo 9		128
9.	Resultados adicionales	128
9.1	Resultados de fases cristalinas de los prototipos AP sinterizados a diferentes temperaturas	128
9.2	Pruebas de índice de azul de metileno para determinar el area superficial especifica de las pastas de AP-RC 60%-Bra 6%	129
9.3	Análisis reometrico de la muestra AP-RC 60 % Bra 6 %.....	130
9.4	Micrografías MEB para los prototipos de ladrillos AP-RC 60 Bra 6 sinterizados a 1050 °C	131
9.5	ANEXO: Artículo sometido al X Congreso de Materiales CIM 2019.....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Porcentajes de producción de residuos industriales generados por distintas comunidades, Modificado de [3].	1
Figura 2. a) Producción de oro en los últimos años de Antioquia b) Regiones de mayor producción de oro en Antioquia (Obtenidas de La subdirección minera de UPME) [29].	5
Figura 3. Zona de explotación en el Suroeste Antioqueño (Titiribí, Amagá, Angelópolis, Fredonia y Venecia), obtenidas de la Subdirección Minera de UPME [36].	7
Figura 4. Tipos de ladrillos a) Perforación lateral b) Perforación vertical c) Macizos.	8
Figura 5. Estructura general de los filosilicatos [50].	9
Figura 6. Procedimiento general de fabricación de ladrillos a) Prensado y sinterizado b) Extruido y sinterizado (Figura modificada de [16]).	11
Figura 7. Estados de plasticidad de una pasta arcillosa, modificado de [61].	12
Figura 8. Esquema de extrusora de un husillo de tipo cilíndrica, modificado de [72].	14
Figura 9. Variación de la presión en las zonas características de extrusión [72].	14
Figura 10. Esquemas de los mecanismos de sinterización; a) Flujo plástico de las partículas; b) Difusión; c) Vaporización y condensación; d) Solución y precipitación [76].	16
Figura 11. a) descripción del espacio de color b) esquema de cambios de color con el efecto de la luminosidad al 25% y c) al 75% [82].	17
Figura 12. Literatura encontrada relacionada con métodos con proceso de sinterizado y métodos sin proceso de sinterizado. (modificado de [9]).	19
Figura 13. Efecto del porcentaje de residuos sobre la resistencia a la compresión (modificado de [3]).	20
Figura 14. Resultados de la densidad aparente de prototipos de ladrillos fabricados con residuos mineros, comparados con la norma ASTM C90 (Modificado de [3]).	21
Figura 15. Comparación de los resultados encontrados en la literatura del efecto de residuos incorporados en prototipos de ladrillos cerámicos (modificado de [3]).	21
Figura 16. Esquema de las etapas que se desarrollaron en la metodología experimental en esta investigación a) Etapa. 1 b) Etapa 2. c) Etapa 3. y d) Etapa 4.	27
Figura 17. a) Zonas de recolección de los residuos de minería de carbón (RC), b) Zona de descarga donde se toman los residuos de minería del oro por aluvión (RA) c) Residuos de flotación generados por la minería subterránea del oro (RF).	29
Figura 18. Curva de sinterización empleada.	34
Figura 19. Resultados de espectroscopia Infrarrojo (FTIR) de las muestras estudiadas.	41
Figura 20. Difractograma de la muestra AP.	42
Figura 21. Difractograma de muestra RC.	42
Figura 22. Difractograma de la muestra RA.	43
Figura 23. Difractograma de la muestra RF.	44
Figura 24. Distribución granulométrica de las materias primas.	45
Figura 25. Distribución de tamaños de la fracción de la muestra que presenta tamaños inferiores a las 75 μm .	46
Figura 26. Micrografías MEB de las muestras estudiadas: a), b) y c) Arcilla AP y d), e) y f) Residuos RC.	48
Figura 27. Micrografías MEB de las muestras estudiadas: a), b) y c) Residuos RA y d), e) y f) Residuos RF.	48
Figura 28. Micrografías MEB realizadas para las materias primas: a) y e) Muestra AP, b) y f) Muestra RC, c) y g) Muestra RA y d) y h) Muestra RF.	49
Figura 29. Diagrama de Casagrande para la clasificación de suelos (modificado de [12]).	50

Figura 30. Resultados de límites de Atterberg de las muestras, expresados en la gráfica de moldeado por extrusión (modificado de [63]).....	51
Figura 31. Resultados de los análisis térmicos realizados para las muestras estudiadas a) para la muestra AP, b) para la muestra RC, c) para la muestra RA y d) para la muestra RF.....	53
Figura 32. Efecto de la incorporación de residuos sobre la predicción de moldeo por extrusión a) RC, b) RA y c) RF.....	56
Figura 33. Prototipos estudiados a) en verde b) sinterizados.....	57
Figura 34. Difractogramas de los prototipos de ladrillos sinterizados a 980 °C, a) AP b) AP-RC 60 %, c) AP-RA 40 % y d) AP-RF 10 %.....	59
Figura 35. Efecto de la incorporación de los residuos sobre la contracción a 980 °C a) RC, b) RA y c) RF.....	61
Figura 36. Resultados de porcentaje de absorción de humedad para los prototipos de: a) Incorporación de RC, b) Incorporación de RA y c) Incorporación de RF.....	64
Figura 37. Resultados de porcentaje de porosidad aparente para los prototipos elaborados incorporando: a) RC, b) RA y c) RF.....	65
Figura 38. Resultados de densidad tipo aparente para todos los prototipos elaborados: a) RC, b) RA y c) RF.....	67
Figura 39. Resultados del Módulo de Ruptura, efecto de la incorporación de a) RC, b) RA y c) RF.....	69
Figura 40. Ejemplo de los prototipos empleados para determinar las propiedades físicas para las mezclas con residuos a) RC, b) RA y c) RF.....	70
Figura 41. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 %.....	76
Figura 42. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RC 60% sinterizados a diferentes temperaturas.....	77
Figura 43. Micrografías de los prototipos de la mezcla AP-RC 60 %: a)-c) Representan a las muestras sinterizadas a 980°C, d)-f) muestras sinterizadas a 1050 °C y g)-h) muestras sinterizadas a 1100 °C.....	79
Figura 44. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RC 60% sinterizados a) 980 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.....	79
Figura 45. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio para el componente COM.F de los prototipos del sistema AP-RC.....	83
Figura 46. Resultados del modelo estadístico para el COM.F para los prototipos del sistema AP-RC a) Superficie de respuesta y b) contorno generado.....	84
Figura 47. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el módulo de ruptura para los prototipos del sistema AP-RC.....	85
Figura 48. Resultados del modelo para el módulo de ruptura a) Superficie de respuesta estimada y b) contornos de la superficie estimada para los prototipos de sistema AP-RC.....	86
Figura 49. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RA 40 %.....	87
Figura 50. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RA 40% sinterizados a diferentes temperaturas.....	88
Figura 51. Micrografías de los prototipos de la mezcla AP-RA 40 %: a)-c) Representan a las muestras sinterizadas a 980°C, d)-f) muestras sinterizadas a 1050 °C y g)-h) muestras sinterizadas a 1100 °C.....	89
Figura 52. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RA 40% sinterizados: a) 980 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.....	90

Figura 53. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el COM.F RA para los prototipos del sistema AP-RA.....	94
Figura 54. Resultados del modelo estadístico para el COMP-F RA para los prototipos del sistema RA a) Superficie de respuesta y b) contorno generado.....	94
Figura 55. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el módulo de ruptura para los prototipos del sistema AP-RA.	95
Figura 56. Resultados del modelo para el módulo de ruptura a) Superficie de respuesta estimada y b) contornos de la superficie estimada para los prototipos de AP-RC 40 %....	96
Figura 57. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RFm 10 %.....	97
Figura 58. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RFm 10% sinterizados a diferentes temperaturas.	99
Figura 59. Micrografías de las muestras de AP-RFm 10 % sinterizadas a 1050 °C.	100
Figura 60. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RFm 10% sinterizados a 1050 °C.....	100
Figura 61. Resultados de la prueba de eflorescencia de los prototipos de las mezclas a) AP-RC 60%, b) AP-RA 50% y c) AP-RFm 10%.....	102
Figura 62. Resultados comparativos para los prototipos estudiados a diferentes temperaturas a) Densidad aparente, b) Porcentaje de absorción de humedad, c) Porcentaje de porosidad aparente d) Módulo de ruptura.....	104
Figura 63. Difractograma para la Bra.....	107
Figura 64. Difractograma del prototipo AP-RC 60 %-Bra 6 %.	108
Figura 65. Micrografías MEB de los prototipos de AP-RC 60%-Bra 6% a) a 200X, b) a 1000X y c) a 3000X.	109
Figura 66. Zona de análisis elemental por “Mapeo” realizado por EED para una zona representativa de los prototipos de AP-RC 60%-Bra 6%.....	109
Figura 67. Resultados de las propiedades físicas de los prototipos con la adición de Bra a) porcentaje de absorción de humedad, b) porcentaje de porosidad aparente y c) densidad aparente.....	111
Figura 68. Resultados del ensayo de flexión para los prototipos que presentan incorporaciones de Bra.	112
Figura 69. Prototipo cilíndrico de la mezcla AP-RC 60%- Bra 6% sometido a ensayo de compresión.	114
Figura 70. Resultados de resistencia a la compresión de los prototipos extruidos.	114
Figura 71. Difractogramas de los prototipos de AP a diferentes temperaturas.	129
Figura 72. Reogramas de la muestra AP-RC60%-Bra 6% a) pasta concentrada al 73% y a) pasta concentrada al 50%.	131
Figura 73. Micrografía de las superficies de fractura de los prototipos de AP-RC 60 % Bra 6 % sinterizada a 1050 °C y atacados con HF 2% durante 10 min, a) Partículas de mullita primaria, b) Partículas de gran tamaño y c) Zona de varias partículas formadas a partir de una de mayor tamaño.	132
Figura 74. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RC 60% Bra 6% sinterizados a) y b) diferentes partículas seleccionadas.....	132

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Mezclas establecidas para cada uno de los residuos estudiados (porcentajes en peso).....	32
Tabla 2. Porcentajes en peso de las mezclas realizadas con la incorporación de braunita en esta etapa.....	37
Tabla 3. Resultados de cuantificación química mediante FRX para los materiales de estudio.....	39
Tabla 4. Resultados del análisis elemental mediante EED para las zonas descritas en la Figura 28.....	49
Tabla 5. Resultados de los límites de Atterberg y densidad específica.....	50
Tabla 6. Mediciones de color de los estratos para la muestra AP- RA 60% después de 60 min de homogenización.....	55
Tabla 7. Resultados de Límites de Atterberg para las mezclas estudiadas.....	56
Tabla 8. Resultados de cuantificación en peso de fases cristalinas de los prototipos sinterizados a 980 °C, determinadas a partir del método Rietveld.....	59
Tabla 9. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos sinterizados a 980 °C.....	72
Tabla 10. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos elaborados a partir de la mezcla AP-RC 60 %.....	76
Tabla 11. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 44.....	79
Tabla 12. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RC 60% sinterizados a diferentes temperaturas.....	81
Tabla 13. Tabla de variabilidad obtenida de la reducción de dimensiones por componentes principales para los prototipos de AP-RC 60 %.....	82
Tabla 14. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el componente COM.F de los prototipos AP-RC.....	83
Tabla 15. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el módulo de ruptura de los prototipos AP-RC.....	85
Tabla 16. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos de AP-RA 40 %.....	87
Tabla 17. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 52.....	91
Tabla 18. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RA 40% sinterizados a diferentes temperaturas.....	92
Tabla 19. Tabla de variabilidad obtenida de la reducción de dimensiones por componentes principales para los prototipos del sistema AP-RA.....	93
Tabla 20. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el componente COMP F RA de los prototipos del sistema RA.....	93
Tabla 21. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el módulo de ruptura de los prototipos del sistema AP-RA.....	95
Tabla 22. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos de AP-RFm 10 %.....	98
Tabla 23. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 60.....	100
Tabla 24. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RFm 10 % sinterizados a diferentes temperaturas.....	101
Tabla 25. Resultados del análisis elemental determinado por FRX para Bra.....	107

Tabla 26. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos elaborados a partir de la mezcla AP-RC 60 %-Bra 6%.....	108
Tabla 27. Resultados del análisis de varianza para los prototipos con 4, 5 y 6 % de Bra.	111
Tabla 28. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RC 60% con diferentes incorporaciones de Bra sinterizados a 1050 °C.	113
Tabla 29. Resultados de índice de azul de metileno para los prototipos AP-RC 60%-Bra 6%.....	130
Tabla 30. Resultados generales de la reometría para las dos muestras (porcentajes en peso).....	131
Tabla 31. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 74.....	132

INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El exponencial aumento de la población y la alta demanda de productos industriales por parte de la sociedad generan la necesidad de realizar procedimientos de beneficio minero a una escala cada vez mayor, produciendo, como efecto secundario, un conjunto subproductos residuales de diferentes tipos que en la gran mayoría son acumulados en forma de escombros, dispuestos en sistemas de vertederos o en casos críticos vertidos en distintos afluentes hídricos [1], [2].

A nivel mundial se generan aproximadamente 1,3 BTon de residuos por año y se espera que para 2025 estos volúmenes pueden alcanzar valores de hasta los 2,2 billones, siendo los mayores generadores de esta problemática países pertenecientes a la organización mundial para la cooperación y desarrollo económico, el oriente de Asia y el medio oriente europeo. La Figura 1 muestra de manera general la producción mundial de residuos de diversas fuentes de la industria, donde en América Latina y el Caribe contribuyen con un 12 % de la producción mundial [3].

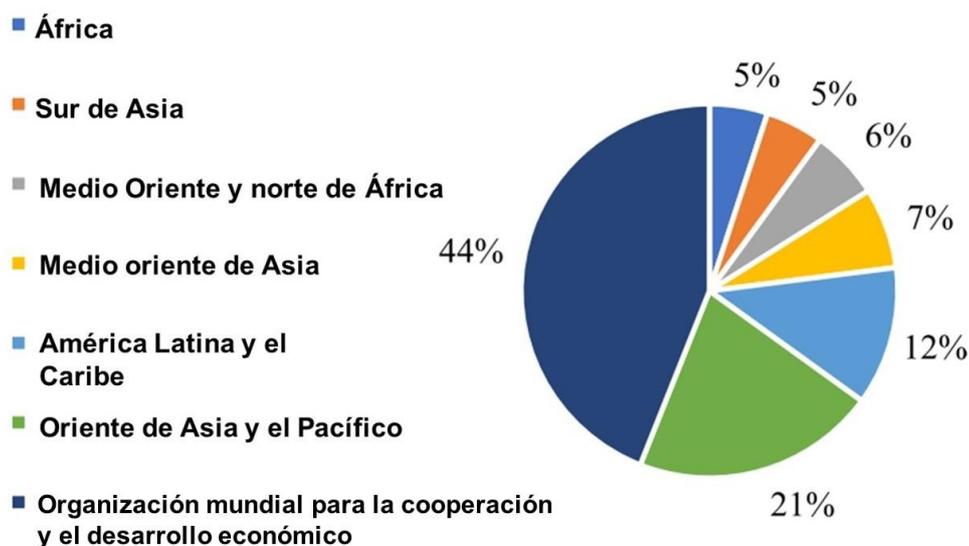


Figura 1. Porcentajes de producción de residuos industriales generados por distintas comunidades, Modificado de [3].

La cantidad de residuos acumulados por las distintas actividades mineras se producen de manera proporcional, a las hectáreas que constituyen los distintos títulos mineros. La problemática general de estos residuos es la alta posibilidad de que estos se conviertan en un futuro pasivo minero; generando así a largo plazo problemáticas de salud en las poblaciones aledañas a los títulos mineros, y a la fauna de la zona. Además, se aumentan las posibilidades de peligrosos deslizamientos de materiales producto de la pérdida en la estabilidad de los residuos distribuidos en las escombreras [4]. En Antioquia, los procedimientos de beneficio minero cada vez son más exigentes y con el objetivo de aumentar la producción de los principales minerales en el departamento como es el caso del oro, el carbón, entre otros [5], [6].

De manera paralela, la industria ladrillera de Antioquia y Colombia no ha presentado el mismo nivel de desarrollo tecnológico y científico que si han desarrollado otros campos de la industria de los materiales cerámicos [7]. Lo anterior puede deberse a que otros materiales como los morteros y concretos reforzados, en las mayoría de las edificaciones son los encargados de soportar los principales esfuerzos que requieren las estructuras; además, de los bajos precios por unidad de ladrillo comercializado, han causado una reducción progresiva de las exigencias solicitadas a las empresas manufactureras sobre las propiedades finales del elemento de mampostería [8].

Vale la pena destacar que los ladrillos han tomado desde hace muchos años un papel protagónico en los diferentes procesos de construcción, debido a su alta durabilidad, resistencia mecánica y bajos costos de fabricación; esto ha generado desde hace varios años la necesidad de conocer los diferentes detalles que puedan presentarse durante la fabricación y los tratamientos necesarios para obtener las mejores propiedades mecánicas del material [9].

Por otro lado, el ladrillo ha presentado alzas y bajas en su demanda comercial, producto de las genéricas características estéticas, entre éstas se encuentra el color del material terminado. En muchas industrias enfocadas en la manufactura de elementos de mampostería buscan ampliar el conjunto de referentes conceptuales sobre las propiedades fisicoquímicas, cristalinas y termodinámicas que ayuden a entender, explicar y controlar los factores por los cuales ocurren cambios en la coloración del ladrillo. Siendo por tanto, el color un factor determinante para la selección de un material [10].

Las regiones antioqueñas que fabrican ladrillos están principalmente centradas en el área metropolitana; como es el caso de sectores como Itagüí, Guayabal, Belén, San Cristóbal y el municipio de Amagá. Se sabe que en la actualidad la industria antioqueña necesita profundizar de manera importante en los campos la caracterización de la materia prima utilizada para la fabricación de ladrillos. A la vez que es necesario incentivar la importancia de la identificación de las propiedades químicas, físicas y mineralógicas de las arcillas de partida y disminuir en gran medida el desconocimiento de todos los fenómenos de transformación que pueden presentarse durante las etapas a las cuales se somete el material para obtener la pieza final de mampostería [11], [12]. Además, la industria ladrillera presenta a nivel mundial un problema de suministros, ocasionado por la sobre explotación de la materia prima utilizada; existen reportes que afirman que en muchos países se considera la escasez de arcillas [13]–[15]. En países como China se han iniciado proyectos de limitación del uso de los ladrillos fabricados empleando arcilla debido a la causa antes mencionada [16], en Colombia existe la regulación establecida por la ley 99 de 1993, la cual limita la sobreexplotación de arcillas para fabricación de ladrillos [17], [18].

Las políticas de limitación de uso de arcillas para la fabricación de ladrillos ha llevado a que los diferentes investigadores en el mundo generen estrategias de búsqueda de materias primas alternativas que pudiesen suplir las necesidades demandadas por la industria de la construcción; en específico, se observan diversas investigaciones en países como China, India y Rusia, entre otros, donde se han fabricado ladrillos sinterizados empleando residuos de distintos tipos de industrias (minerías incluidas) [13], [15]. En estos estudios se ha reportado resultados de propiedades mecánicas y fisicoquímicas comparables con las presentadas por ladrillos fabricados con materias primas tradicionales [19]. Sin embargo, en Colombia no se tiene evidencia de un amplio conjunto de investigaciones que vinculen

residuos mineros como materias primas para la fabricación de ladrillos o materiales de mampostería [6], [20], [21]. Principalmente, debido a la falta de compromiso por parte de las diferentes empresas con la generación de políticas de economía circular o distintas políticas de reciclaje de subproductos mineros [7].

Este proyecto busca dar una respuesta a la problemática del uso de residuos mineros para la fabricación de materiales de mampostería, como es el caso de los ladrillos cerámicos sinterizados, que cumplan los requisitos establecidos por la norma colombiana NTC 4017 la cual establece los métodos para muestreo y ensayos de unidades de mampostería y otros productos de arcilla. En específico, se estudiarán tres tipos de residuos de los principales establecimientos mineros en Antioquia: Residuos arcillosos de la explotación del carbón, colas de flotación generadas como subproducto de la concentración de material aurífero beneficiado a partir de vetas y finalmente, se evaluará el empleo de residuos de la capa arcillosa generados en operaciones aluviales para el beneficio del oro. Se realiza un estudio detallado de las características químicas, físicas y mecánicas de cada residuo con el objetivo de cumplir los requerimientos del material terminado.

Estos residuos mineros fueron recolectados a través del proyecto de Fiscalización Minera, Convenio Interadministrativo de Colaboración entre la Universidad de Antioquia y la Gobernación de Antioquia.

OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es: Elaborar prototipos de ladrillos cerámicos empleando residuos de la industria minera del carbón y del oro como constituyentes de la materia prima, generando una alternativa de reutilización de estos residuos y así, reducir el consumo de las materias primas tradicionales para la fabricación de ladrillos cerámicos.

Y para desarrollar lo anterior, se realizó la planeación de los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una completa caracterización de los materiales de partida, empleando diferentes técnicas que suministren información crítica desde el punto de vista químico, físico, mineralógico y térmico.
- Obtener las mejores propiedades físicas y mecánicas de los prototipos de ladrillos fabricados con porcentajes de residuos mineros, siguiendo los lineamientos establecidos por la norma nacional NTC 4017 [22].
- Analizar la coloración de los ladrillos en función de las características de la materia prima y de los procesos que interfieren en la fabricación de un ladrillo por sinterización; así como, proponer composiciones generales que permitan obtener características visuales atractivas del material cerámico.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 CONDICIONES GEOLÓGICAS Y MINERALÓGICAS DE COLOMBIA

El Departamento de Antioquia se encuentra localizado en la región Noroccidental de Colombia y por ella cruzan las cordilleras Central y Occidental de los Andes. El área total que abarca este departamento se acerca a un total de 63.612 km² y se caracteriza por poseer un conjunto de recursos minerales de alta diversidad; y por tanto, se encuentran diferentes conjuntos de formaciones geológicas únicas y difícilmente repetibles en otras partes del mundo; además de lo descrito anteriormente, la geografía general del departamento es de tipo montañosa y constituye más del 85 % de todo el territorio [18]. La formación de diversas rocas que constituyen en conjunto de minerales de tipo metamórficos, ígneos y sedimentarios se han desarrollado desde el Proterozoico hasta la edad reciente y con localizaciones y características litológicas diversas. Antioquia se caracteriza por las importantes explotaciones de oro y la obtención de minerales carbonosos [7], [23], [24].

En este trabajo se utilizarán tres tipos de residuos mineros provenientes de dos diferentes minerales explotados: dos residuos de la minería del oro proveniente del Bagre, Bajo Cauca y un residuo de la minería del carbón de Amagá, en el suroeste.

1.1.1 Descripción general geológica y minera, municipio del Bagre

El Bagre se encuentra en el Bajo Cauca, al Noreste del Departamento y hace parte del Distrito Minero Bagre-Nechí. Esta zona es dominada por unidades geológicas como es el caso de las rocas metamórficas Precámbricas de tipo migmatitas y gneises (compuestas principalmente por cuarzo, feldespato y biotita); también, se presentan un conjunto de rocas intrusivas Jurásicas como es el Batolito de Segovia [25]; además de depósitos aluviales del Cuaternario. Asociado a las rocas intrusivas se encuentran vetas con mineralizaciones de oro y plata explotadas a través de minería subterránea [26] y a los aluviones oro secundario explotado a través de dragas [27].

En los últimos años, el Departamento de Antioquia ha disminuido las explotaciones mineras de oro, pasando de producir alrededor de 26 Mg (Millones de gramos) en 2013 a 19,74 Mg en 2017 (Figura 2a). Sin embargo, Antioquia lidera la producción de oro en Colombia, representando casi 46 % de la producción nacional. Entre los municipios mineros los que presentan los mejores índices de producción aurífera son: Segovia, Zaragoza, Nechí y El Bagre, como se evidencia en la Figura 2b), entre ellos, El Bagre encabeza la producción [28].

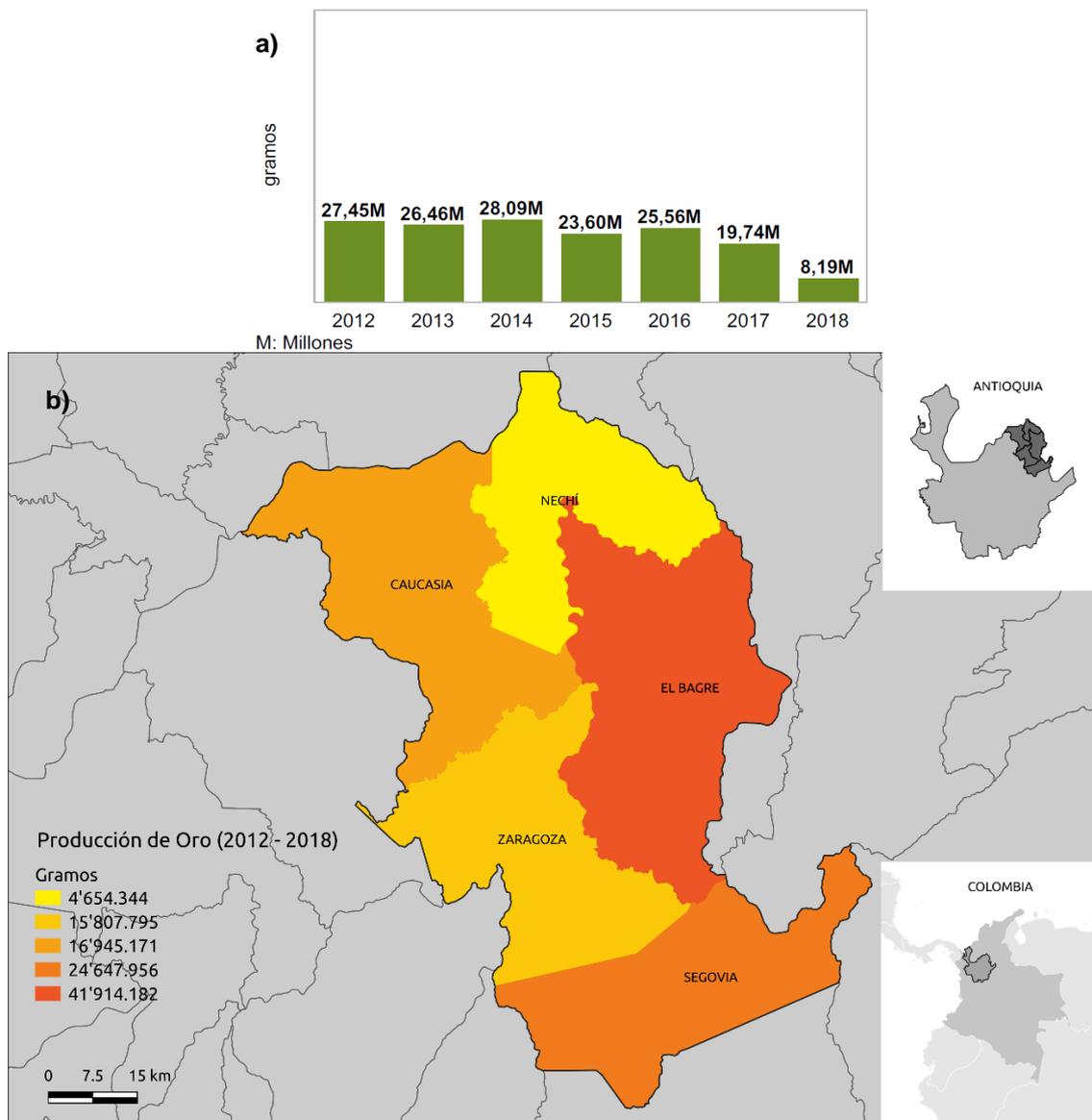


Figura 2. a) Producción de oro en los últimos años de Antioquia b) Regiones de mayor producción de oro en Antioquia (Obtenidas de La subdirección minera de UPME) [29].

1.1.1.1 Residuos arcillosos de la minería del oro por operación aluvial

La zona de mayor explotación del oro del distrito se centra en el aluvión cuaternario presenta un conjunto de cuatro tipos de rocas características que bordean al río Nechí: la primera y más antigua con una consolidación tenue y la fuente más importante de oro, posteriormente se encuentran sedimentos de eras terciarias consistentes en diferentes arenas finas fluviales, gravas constituidas por cuarcitas y anfibolitas y finalmente, formaciones jóvenes de arcillolitas de alta plasticidad (actinolíticos-cloríticos y moscovíticos), anfibolitas y algunas rocas metamórficas [27].

En este caso, el tipo de residuos de interés en esta investigación, se genera cuando se ejecuta la primera etapa de remoción por dragado del suelo aluvial, los cuales son consistentes en las terrazas de jóvenes formaciones arcillolitas y aunque en muchos casos la materia prima de las mismas características se encuentra en las orillas del río debido a que es generado mediante procesos de sedimentación. Finalmente, dichos residuos son

regularmente removidos y acumulados por tiempos muy extensos y sin una futura implementación práctica [30].

1.1.1.2 Residuos de colas de flotación generados en el beneficio del oro por minería subterránea de veta

Las principales fuentes de oro extraído mediante explotación de vetas pertenecientes a las formaciones Jurásicas del Batolito de Segovia, cuya formación inicia desde la serranía de San Lucas, donde la presencia del mineral precioso viene acompañada de rocas ígneas intrusivas como es el caso de gneises cuarzo-feldespáticos y alumínicos.

Este tipo de residuos se obtienen al beneficiar la roca mediante procedimientos de flotación para extraer el oro inmerso en ella y se genera un subproducto con características particulares, como es el caso de minerales de alto contenido de sílice [31], hecho que ofrece a este residuo una excelente cualidad como desengrasante en la composición de un ladrillo de mampostería.

1.1.2 Descripción general geológica y minera de municipio de Amagá-Titiribí

La región del Suroeste Antioqueño presenta rocas sedimentarias del Terciario, entre otras, que han sido nombradas como Terciario Carbonífero de Antioquia (TCA) por Emil Grosse (1923) a las cuales están asociadas mantos de carbón, areniscas, arcillas pizarrosas y/o bituminosas y calizas dispuestas en una franja que se extiende de Norte a Sur en la zona Oeste del departamento de Antioquia [32], [33], siendo la zona de mayor producción de carbones sub-bituminosos en el Departamento como se muestra en la Figura 3 [18].

Las diferentes regiones del Terciario Carbonífero han sido clasificados anteriormente en función de la existencia de mantos de carbón explotables; sin embargo, en la actualidad se ha encontrado una mejor separación en función de tres miembros característicos: miembro Sabaleta (Carbones, arcillolitas y areniscas), miembro Peñitas (conglomerado basal al miembro anterior) y finalmente Fredonia (Arcillolitas).

1.1.2.1 Residuos mineros del beneficio del carbón

La zona de explotación más interesante de la región del TCA se denomina La Margarita, la cual hace parte del miembro Sabaleta, la cual es rica en Carbones sub-bituminosos, que son extraídos empleando principalmente métodos de explotación a cielo abierto. El proceso de explotación a cielo abierto implica la remoción de capas de arcillolitas y areniscas hasta llegar a la capa de los mantos de carbón [6], [34] y en distritos mineros de diferentes ciudades rusas se ha encontrado que como consecuencia del beneficio de carbón a cielo abierto se generan 4 Kg de materiales estériles por cada Kg de carbón beneficiado y estos residuos son acumulados en forma de pilas o escombreras, produciendo en varios casos, zonas de alto riesgo de deslizamientos y de lixiviación de distintos elementos al subsuelo [35]. Este tipo de residuos son principalmente ricos en minerales de filosilicatos como es el caso de la caolinita, moscovita, cuarzo, entre otros tipos de materias primas que pueden ser empleadas para la fabricación de materiales de construcción.

En la actualidad muchas pequeñas ladrilleras emplean como materia prima arcillas extraídas pertenecientes al miembro Sabaletas que no presentan la misma cantidad de

mantos explotables de carbón, generado así un mercado de actividad considerable para dicha región, lo cual justifica la necesidad del uso de estos residuos en la industria ladrillera.

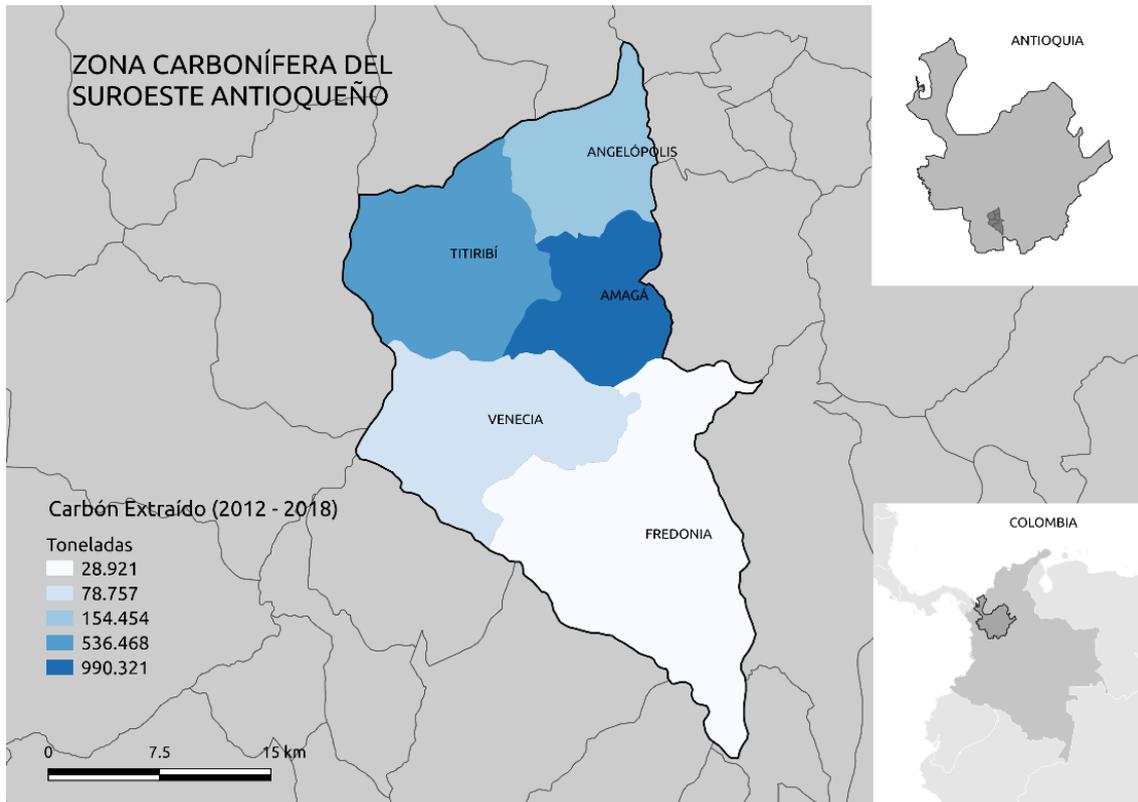


Figura 3. Zona de explotación en el Suroeste Antioqueño (Titiribí, Amagá, Angelópolis, Fredonia y Venecia), obtenidas de la Subdirección Minera de UPME [36].

1.1.3 La definición de un ladrillo

La definición general que se puede encontrar para describir un ladrillo es entregada por la norma que establece la terminología estándar de productos de arcilla estructural ASTM C43-08 y es la que se expresa a continuación: *“Se llama ladrillo a una masa de arcilla cocida para una amplia gama de variedades formas y tamaños; todo lo anterior en función de las necesidades de construcción, sean de tipo arquitectónicas y/o estructurales o no en función de su diseño y fabricación; estos ladrillos son empleados en todo tipo de obras, como es el caso de casas, edificios, carreteras, puentes, entre otros”*. Por otro lado, es necesario diferenciar los ladrillos de los “adobes” ya que estos son macizos y secado al sol. También se definen como bloques, los que son piezas de gran tamaño [37]. Además, existen los ladrillos perforados, los cuales son clasificados en función de la disposición de las perforaciones que presentan; como es el caso de perforaciones verticales, horizontales (ver Figura 4) y multiperforados; además, si dichos ladrillos presentan perforaciones que superen un 25% del peso inicial, se consideran como un ladrillo hueco [37].

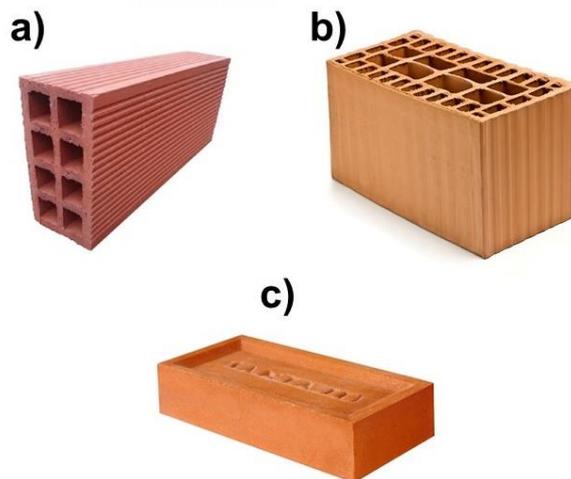


Figura 4. Tipos de ladrillos a) Perforación lateral b) Perforación vertical c) Macizos.

1.1.4 El ladrillo como material de construcción

La construcción sigue siendo el motor industrial más grande en la actualidad, lo cual implica que la búsqueda de fuentes alternativas para abastecer de materiales terminados sea primordial. En muchas partes del mundo, los ladrillos de arcilla todavía se utilizan comúnmente como material de construcción. China es el país productor de ladrillos más grande del mundo, seguido por India; los cuales producen más de 180 billones de ton de ladrillos anuales; causando un decaimiento de tierras fértiles de casi 300 ton diarias, producto de la manufactura de ladrillos cerámicos [38].

Restos arqueológicos datados desde hace 10.000 años, evidencian el uso de arcillas como material de construcción en la antigüedad; en específico, los ladrillos son utilizados desde hace más de 5.000 años. En la actualidad, los ladrillos siguen siendo un pilar fundamental para el crecimiento y desarrollo de distintos imperios y civilizaciones [39]. Dichos ladrillos en tiempos antiguos eran fabricados a partir de procedimientos de moldeo manual de la arcilla húmeda y, posteriormente, sometidos a quema bajo el sol [40].

El método de manufactura descrito anteriormente, en aspectos generales, no ha presentado cambios sustanciales. En la actualidad, aunque existen buenos sistemas de control para cada etapa del proceso, dos variables de gran importancia siguen siendo el mejoramiento de la plasticidad de la materia prima y el tratamiento térmico para la cocción del material, a la vez que la mayor proporción de productos presentan muy pocas variaciones en términos generales [39], [41], [42]. En el año 2011 se tuvieron actualizaciones de trascendencia como fue la implementación de dispositivos extrusores ingresados en la industria Colombiana en los años 60 [43]. Galindo et al, reportan en el 2006 que en los Estados Unidos la industria de las arcillas estructurales implica un mercado que alcanza a valores cercanos a los 160 M de USD al mes [42].

1.1.5 Materias primas para la fabricación de ladrillos

La mayoría de los ladrillos sinterizados son fabricados a partir de materias primas compuestas por arcillas. Las arcillas, regularmente, se componen de especies mineralógicas de tipo filosilicatos plásticos, los cuales permiten la generación de pastas adecuadas para la fabricación de piezas con diversas morfologías [44]. Existe una infinidad

de arcillas tipo filosilicatos distribuidas en todo el mundo; y, por consecuencia, la composición química y mineralógica de éstas es muy fluctuante, inclusive aplica a regiones muy cercanas. Muchas de estas arcillas incluyen minerales como el cuarzo o la hematita, los cuales aportan al material propiedades específicas. La variación composicional se debe a que en su gran mayoría las arcillas provienen de la descomposición de diferentes tipos de rocas [45].

Las arcillas son un conjunto de rocas sedimentarias, generalmente consistentes de aluminosilicatos hidratados con sustituciones elementales de hierro y magnesio [46]. La estructura atómica de estas especies se compone, en la mayoría de los casos, por dos unidades básicas en forma de placas o planos (sheet); de tipo octaédricas (arcillas aluminosas) y tetraédricas (arcillas silíceas); frecuentemente, los planos se encuentran unidos por interacciones de Van der Waals, del tipo puentes de hidrógeno; lo anterior explica la fuerte afinidad que presentan este tipo de materiales con el agua, ya que ésta tiene la capacidad de romper estos enlaces entre placas y generar un fenómeno de plasticidad en material (ver Figura 5). Esta es la característica principal por la cual el conformado de este tipo de materiales es tan utilizado [10], [47]–[49].

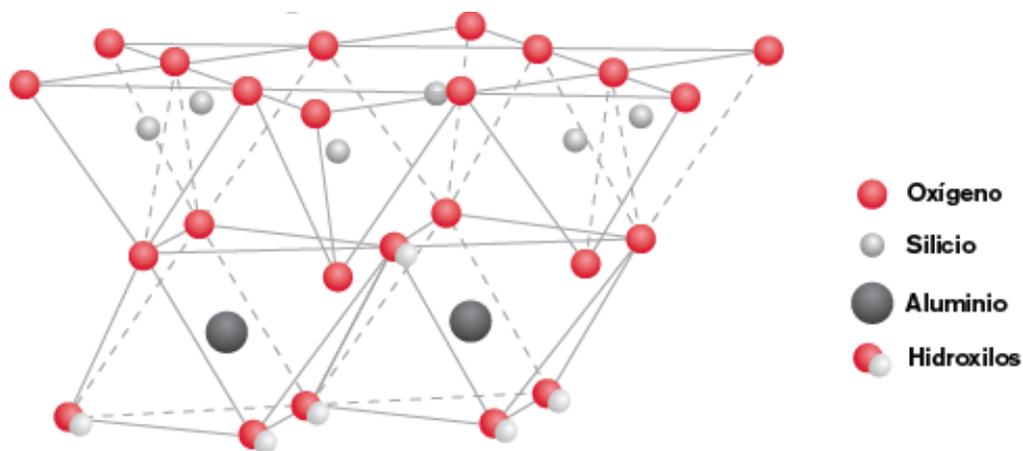


Figura 5. Estructura general de los filosilicatos [50].

A continuación, se hará una descripción de las especies cristalinas presentes, de manera regular, en los distintos tipos de materia prima para la fabricación de ladrillos. Principalmente, se hará énfasis en aquellas materias primas que puedan presentar efectos sobre las propiedades finales del material sinterizado y que puedan encontrarse en los residuos de minería, objeto de estudio en esta investigación.

1.1.5.1 Grupo de la caolinita

Es un conjunto de arcillas que se utilizan ampliamente en la industria, debido a sus características tan diversas, como es el caso de vajillas, sanitarios, azulejos, porcelanas y refractarios; su composición química general consiste en un alumino-silicato hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [51]. En el caso de los ladrillos cerámicos con alto contenido de caolinita, se pueden obtener piezas de mayor carácter refractario, resistencia mecánica importante y la tendencia a generar coloraciones claras del ladrillo [52]. Entre los minerales que forman parte de este grupo son: la caolinita, la dickita y la halloysita [53].

1.1.5.2 Grupo de la montmorillonita

La generación de este tipo de minerales consiste en diversos procesos hidrotermales a baja temperatura. A diferencia del grupo del caolín, la montmorillonita presenta en su composición iones de potasio o sodio [53]. Por otra parte, los óxidos alcalinos presentan propiedades fundentes y estas especies pueden generar contracciones elevadas en los ladrillos, por lo cual, no se acostumbra a emplear ladrillos con altos contenidos de montmorillonita [12]; otra característica importante de este grupo es la elevada área superficial que presentan estos filosilicatos; sin embargo, en el campo de la fabricación de ladrillos esta capacidad no presenta una importante aplicabilidad. Finalmente, desde el punto de vista del conformado de los materiales cerámicos se centra en la elevada plasticidad que confiere a la pasta cuando la pieza está en verde [20].

1.1.5.3 Grupo de las micas

Los minerales de este grupo se caracterizan por ser muy comunes dentro de la materia prima para la fabricación de ladrillos; de este grupo sobresalen, principalmente, la moscovita, la biotita y la illita, las cuales promueven la formación de las fases refractarias a temperaturas superiores a los 800 °C [54]. La fase cristalina más estudiada es la moscovita, ya que es la que en muchos casos explica de manera directa la formación de estructuras mullíticas producto de los fenómenos de deshidroxilación y la pérdida de óxidos de potasio [55].

1.1.5.4 Materias primas no plásticas

Este tipo de materias primas buscan reducir la plasticidad de la pasta cerámica; además, generan aumento de la permeabilidad y reducción del empaquetamiento de la pasta; en este caso, se encuentran especies como el cuarzo (desgrasante: reductor de plasticidad de las pastas), feldespatos (fundentes: generación de especies de alta fluidez a alta temperatura) y minerales de hierro, como es el caso de la hematita (la cual presenta efectos pigmentantes [56]) y rocas de caliza o dolomita, que puedan presentar o no reactividad con distintas especies que formarán la composición de distintos materiales cerámicos [57].

1.1.6 Métodos de fabricación de ladrillos cerámicos

A continuación, se describirán las etapas que se utilizan regularmente para la fabricación de ladrillos. La Figura 6, muestra un esquema general del procedimiento de fabricación de un ladrillo por sinterización, con los métodos de conformado de prensado y con extrusión que marcan la diferencia.

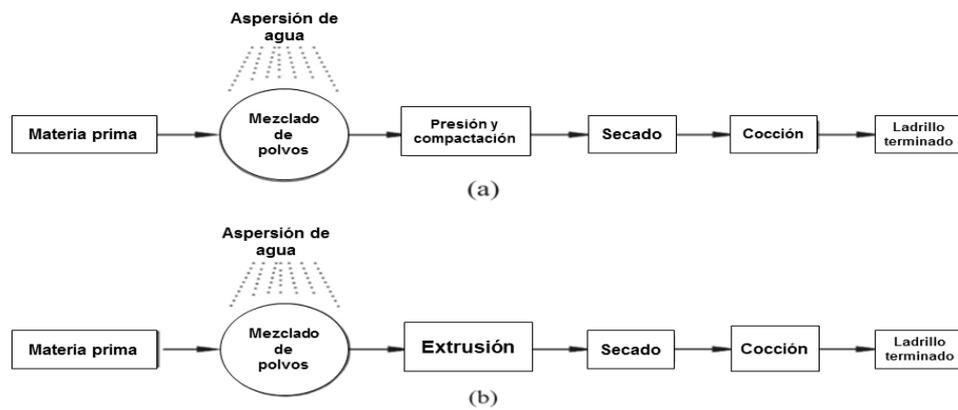


Figura 6. Procedimiento general de fabricación de ladrillos a) Prensado y sinterizado b) Extruido y sinterizado (Figura modificada de [16]).

1.1.6.1 Tratamiento de la materia prima y procedimiento de mezclado

En la actualidad, en la mayor parte de la industria de la fabricación de ladrillos no se realiza a profundidad un control sobre detalles como la distribución del tamaño de partícula de la materia prima. Ya que, de lo anterior dependerán las características finales del ladrillo cerámico así como, de la adición al sistema otras materias primas como es el caso de desgrasantes o algún residuo minero no plástico [58]. Por otro lado, la mezcla del conjunto de materias primas debe ser realizada con minuciosidad, ya que la mala ejecución de este procedimiento puede generar una falta de homogeneidad en las propiedades finales del producto, así como en las características visuales del material terminado. Adicionalmente, una distribución más amplia de tamaños de partícula de una dada materia prima, permite obtener un grado de densificación de las mismas más amplio, (conjunto de tamaños grandes como pequeños), lo cual favorece el contacto de las mismas en la etapa de sinterización. Esto repercute en un ladrillo con una menor cantidad de porosidad; así como una resistencia mecánica superior [59].

1.1.6.2 Evaluación de la trabajabilidad de las arcillas

La plasticidad de una arcilla se describe como la capacidad de una arcilla para ser deformada cuando una pasta se encuentra en su estado de ductilidad. En la norma ASTM D4318. [60], se describen los conceptos de Atterberg para un conjunto de estados con contenidos específicos de humedad en la arcilla (W) y se establecen ciertas condiciones límite. Por ejemplo, el límite plástico (W_P) se define como el contenido mínimo de humedad necesario para que la pasta no se comporte de manera frágil. Por otra parte, el límite líquido (W_L) se define como el máximo contenido de humedad necesario para evitar el flujo viscoso. Ambos conceptos, anteriormente expuestos, permiten determinar los posibles métodos de conformado [61]–[64]. Desde el punto de vista experimental, la dificultad central que se presenta cuando se determinan estos valores límites se centra la variabilidad en el resultado causado por el operario que realiza el procedimiento, principalmente en la determinación del límite plástico [61], [63].

En 2013, *G.E. Banes* [65], empleando un equipo diseñado por el mismo autor; logró relacionar los límites de Atterberg con esfuerzos realizados a una arcilla sin presentar la inducción del error producto de la manipulación humana; la base teórica de esta metodología se centró en el relacionamiento de manera lineal entre el esfuerzo de

trabajabilidad (T) y el respectivo contenido de humedad de la arcilla (W_T) como se muestra en la Figura 7. Además, el autor logró determinar otras condiciones de frontera importantes para la *trabajabilidad* de una pasta como es el límite de rigidez (W_S) el cual describe la transición de un material plástico a uno con un comportamiento semirrígido (el cual es muy importante conocer debido a que a humedades mayores la pasta tendría un comportamiento frágil) [61].

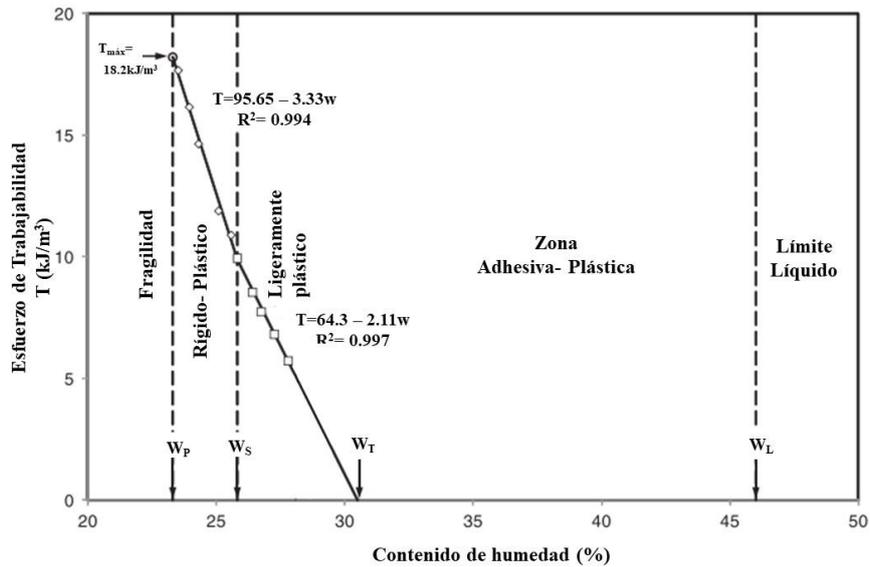


Figura 7. Estados de plasticidad de una pasta arcillosa, modificado de [61].

1.1.6.3 Conformación de un ladrillo cerámico

Esta es la etapa que permitirá definir las características dimensionales y geométricas de las pastas; existen diversos métodos utilizados para la fabricación de ladrillos [10]. En la actualidad se conocen los siguientes métodos generales:

Método de conformado clásico:

Este procedimiento está muy ligado a la parte artesanal y se caracteriza por adicionar la arcilla con un considerable contenido de humedad a moldes de madera de manera manual; esto origina una superficie muy irregular y aristas suaves. Esta técnica es una de las más antiguas y ha predominado durante muchos siglos sin grandes modificaciones inclusive en culturas muy lejanas [40].

Métodos de fabricación por prensado:

Esta técnica en la actualidad es ampliamente utilizada para la fabricación en verde de materiales tanto metálicos (Pulvimetalurgia) como cerámicos centrándose en la consolidación de polvos a partir de la aplicación de un esfuerzo de presión ya sea de tipo uniaxial o de tipo isostática [66]. En los procedimientos de elaboración de preformas cerámicas y materiales en verde, la consolidación los polvos es de elevada importancia para garantizar las mejores propiedades y en específico, la etapa de llenado del polvo en el molde o recipiente y en específico la metodología de adición del material puede afectar la densificación del cuerpo y también la manera en que se distribuyen las partículas de la

materia prima, ya que el tiempo de transferencia de las mismas al molde es distinto para tamaños diferentes, así como la morfología específica de cada una de las partículas [67].

Posteriormente, otros aspectos importantes de la compactación y densificación suceden durante la aplicación del esfuerzo de conformado y según *Seeling y Wolf*, se presentan algunos fenómenos específicos: El primero consiste en el reacomodamiento de las partículas en el molde debido a las bajas presiones iniciales. El segundo se centra en la deformación elasto-plástica del polvo de partida, a la vez que se genera la densificación conforme se aumenta la superficie de contacto entre las partículas [68]. Las propiedades generales del material conformado aminorarán conforme se presenten los dos fenómenos anteriormente descritos. El fenómeno final se presenta a altas cargas de compactación, en donde ocurren en la muestra deformaciones únicamente de tipo elásticas; las cuales no realizarán efecto benéfico medible en el material, debido a que en el momento en el cual se retire la carga, la estructura se recupera [66].

El problema central de este método de fabricación por prensado uniaxial se focaliza en el vacío conceptual del comportamiento de este conjunto de agregados. Sin embargo, no existe una teoría clara que describa como es el fenómeno de acomodamiento de las partículas durante la transferencia. En el caso de la fabricación de ladrillos por esta técnica, regularmente se utilizan también arcillas disgregadas; también se han presentado ejemplos de arcillas semi-húmedas; las cuales se prensan en moldes de acero para producir ladrillos con determinado espesor. En la mayoría de los casos, las dimensiones de los moldes utilizados se determinan en función de los futuros procesos de secado y contracción posterior a la quema. El esfuerzo de prensado aplicado a la muestra también favorecerá la reducción de porosidad y la absorción de humedad del material de mampostería [69].

Métodos de conformado por extrusión:

Este es el método más utilizado en la actualidad, donde la pasta, con valores no superiores al 30 % en peso de humedad, es alimentada a un dispositivo extrusor. Luego, un tornillo sin fin forzará a la arcilla para pasar gradualmente a través de una boquilla, de forma tal que la pasta plástica tomará la geometría de dados característicos [70]. La extrusión permite crear piezas de secciones continuas, tanto en la anchura como la longitud; generando una cantidad en masa de ladrillos en verde. En la actualidad, también, se le adicionan agregados huecos para aumentar la capacidad del material como aislante térmico [71].

En el procedimiento de extrusión de un ladrillo, la presión aplicada a la muestra en el interior de la extrusora jugará un papel fundamental en el conformado del ladrillo; y esto dependerá del tipo de tornillo sin fin (husillo) que posea el equipo y la geometría de la camisa de la extrusora utilizada. La Figura 8 muestra un ejemplo de una extrusora de un único husillo de tipo cilíndrica, la cual es la empleada de manera común en la industria debido a que el aumento de la presión se realiza únicamente con la disminución del paso de las distancias entre los filetes de la rosca [72].

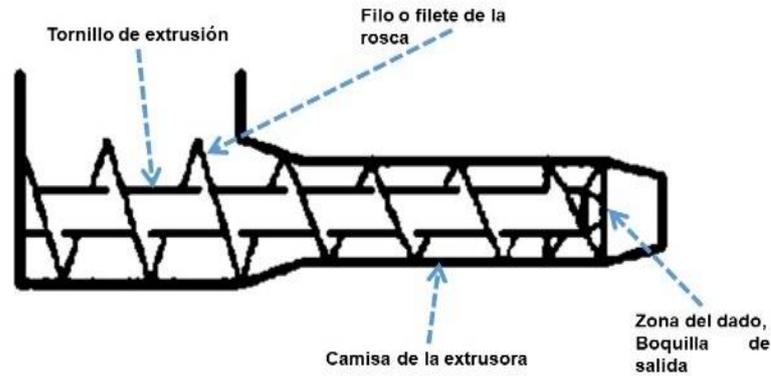


Figura 8. Esquema de extrusora de un husillo de tipo cilíndrica, modificado de [72].

La presión generada a todo el volumen de la pasta durante el procedimiento de extrusión permite obtener una mayor compactación de las partículas; y conforme la materia prima avanza por las zonas de extrusión la presión será más intensa, como se evidencia en la Figura 9. Además la integridad estructural del material en verde se ve directamente influenciado por el tiempo de transición entre cada una de las zonas de extrusión, significando lo anterior, que es necesario controlar de manera precisa la velocidad de rotación del husillo para alcanzar la homogeneidad de la pieza [71].

Finalmente, la composición de la pasta a conformar por extrusión es un factor de suma importancia debido a los posibles cambios que puedan presentarse sobre la plasticidad. Lo anterior se relaciona con los filosilicatos arcillosos presentes siendo estos los que aumentarán tanto la fluidez del material en el equipo de extrusión como la cohesión entre las partículas que componen la pieza elaborada, mientras que si se utilizan materias primas ricas en desengrasantes (tipo cuarzo, feldespatos, entre otros), la fluidez del material será disminuida y las partículas presentarán grados de cohesión interna menor Cabe resaltar que las especies desengrasantes a concentraciones controladas, en muchos casos pueden favorecer las propiedades mecánicas del producto final [72]. Por tanto, es necesario en la mayoría de los casos que se determine un punto medio entre las condiciones de extrusión, la densificación de la pasta y las propiedades mecánicas de la misma.

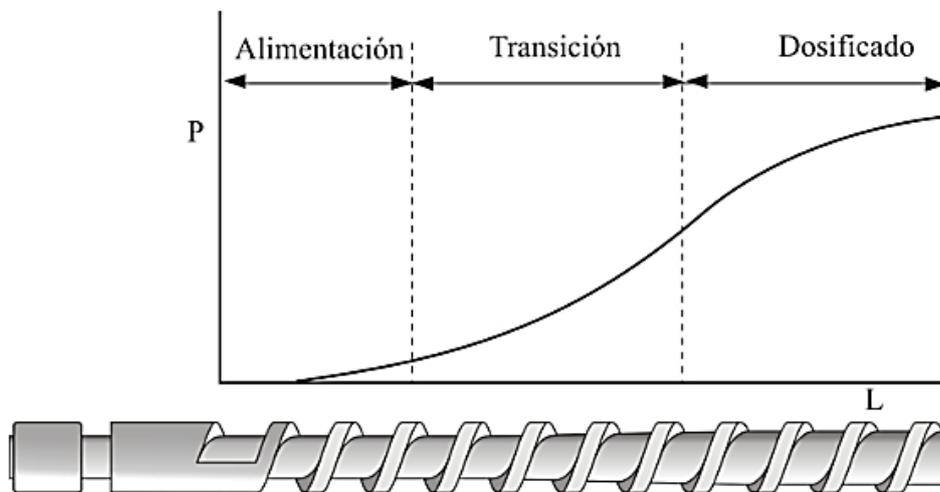


Figura 9. Variación de la presión en las zonas características de extrusión [72].

1.1.6.4 Procedimiento de secado de la pieza en verde

Esta etapa es muy importante para lograr la integridad estructural del producto final, ya que la apropiada eliminación de humedad de las piezas en verde, evita futuros agrietamientos y deformación geométrica en el proceso de cocción; generalmente, este tipo de procesos se realizan utilizando el calor residual de las cámaras de cocción y controlando el peso aproximado perdido por eliminación de agua [16], [40]. La contracción de un ladrillo cerámico no debe superar valores de 3 % en esta etapa, pues a temperaturas mayores pueden ocurrir fracturas producto de la fuga de vapor de agua concentrado en la estructura [73].

1.1.6.5 Procedimientos de sinterización del ladrillo

El proceso de cocción es la etapa final y la más importante en la manufactura de la industria ladrillera y de diversos productos fabricados a partir de materia prima arcillosa. La mayoría de las propiedades mecánicas del producto final serán logradas durante la etapa de cocción. En esta etapa, el consumo energético juega un papel muy importante, ya que una producción masiva de productos representa uso de hornos por tiempos prolongados.

La mayoría de las partículas empleadas en la industria cerámica, cuando son sometidas a alta temperatura, sufren diversos efectos; relacionados, en su gran mayoría, a fenómenos de transporte de masa y de calor con otras partículas que se encuentran próximas a ellas. Se logra así, la cohesión entre varias partículas para obtener de manera final un material muy consolidado. La Figura 10 muestra los mecanismos generales de sinterización más comunes, como es el caso de: a) Flujo Plástico: este mecanismo se centra en la formación de fases viscosas en la superficie de una partícula que, al entrar en contacto con otra de las mismas características, fluirán bajo fenómenos de deformación permanente. En el caso de b) Se representa la migración de átomos entre las superficies de dos partículas en contacto. En este caso, las cohesiones de las partículas responden a un aumento de la solubilidad de una especie en la superficie de la otra partícula. En la situación c) Vaporización y condensación: En este fenómeno depende de especies con capacidad de sublimación a temperaturas de sinterización (Ejemplo: Óxidos alcalinos o la hematita (Fe_2O_3)), los cuales, posteriormente, se depositan en la superficie del conjunto de partículas al disminuir la temperatura. Por último, en el caso d) solución y precipitación: Consiste en la fusión superficial de las partículas en contacto, las cuales fluyen hasta la interfaz y se genera una cohesión producto de la interacción de las dos fases fundidas [74]. En general, para la producción a gran escala se utilizan hornos tipo túnel y los hornos tipo Hoffman. Para productos más específicos, se utilizan hornos de gas y de corriente de aire ascendente [39], [40].

Las propiedades finales del ladrillo dependerán, de manera importante, de esta etapa, porque la sinterización de los ladrillos obedece a fenómenos netamente difusivos, los cuales son dependientes del tiempo y la temperatura. En el caso de la mayoría de filosilicatos hidratados, se genera el fenómeno de deshidroxilación y se favorece la creación de fases amorfas, como el caso del meta-caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) alrededor de los 550 °C y la posterior generación de fases mullíticas (Al_2SiO_5) a temperaturas superiores a los 950 °C [45], [75].

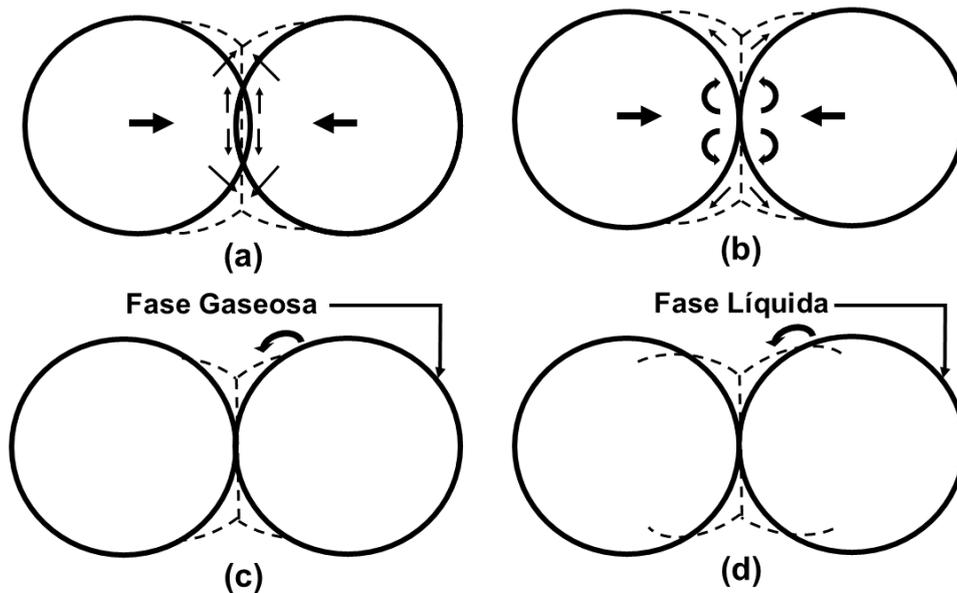


Figura 10. Esquemas de los mecanismos de sinterización; a) Flujo plástico de las partículas; b) Difusión; c) Vaporización y condensación; d) Solución y precipitación [76].

1.1.6.6 La coloración del ladrillo

La coloración del ladrillo dependerá, principalmente, de la composición química de la materia prima con la cual se fabrica el ladrillo. También, influirán los fenómenos termodinámicos que se presentan durante la sinterización y, en específico, factores como la temperatura de cocción y la atmósfera a la cual se realiza el procedimiento [77].

Aunque la composición general de las arcillas es muy fluctuante, la mayoría de estas materias primas están constituidas fundamentalmente por aluminosilicatos. Aunque también, en los elementos de mampostería se resalta el óxido de hierro, el cual se relaciona con la formación de diversas coloraciones y en función del estado de oxidación del elemento Fe, se pueden obtener coloraciones muy diversas (la coloración variará entre rojos fuertes, café pardo, violeta y negro; dependiendo de los procedimientos realizados para producirlos) [76]. La hematita (Fe_2O_3) es la fase cristalina más generalizada del óxido de hierro la cual, en la mayoría de los casos, genera en los ladrillos coloraciones rojizas; sin embargo, cuando se presentan composiciones importantes de óxido de calcio u óxido de magnesio se puede originar el compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, el cual se caracteriza por la presencia de tonalidades amarillas. En el caso de la presencia de agentes reductores como el azufre y el coque; es posible obtener la fase magnetita (Fe_3O_4), la cual permite generar fases color café pardo [56]. Mientras que los altos contenidos de caolinita $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y filosilicatos similares, permitirán fabricar materiales con coloraciones más blancas [78].

También, existe otro conjunto de óxidos que permiten encontrar colores diferentes a los ya descritos; como es el caso de los óxidos de manganeso, donde se encuentran coloraciones marrón chocolate [79]. Además, como menciona *Singer*: “existen otros minerales, como rutilo, cromita, arsénico o pirolusita, los cuales pueden, también, determinar una variación en el color de las piezas cerámicas” [80]. Los minerales a base de óxidos de manganeso, en particular el uso de la pirolusita (MnO_2), el cual es empleado como pigmento negro, el cual data del Paleolítico medio: en diversas decoraciones en cavernas [81]. El óxido de

manganeso tiene la ventaja de poder entregar una gama diversa de colores en función de su estado de oxidación y de fenómenos de reacción química en procesos de alta temperatura. El mineral de braunita ($Mn_{9,0}Si_{0,6}O_{12}$), se ha identificado como colorante marrón en diversos azulejos existentes en países europeos como España y Portugal desde el siglo X, los cuales se encuentran regularmente relacionados a otros minerales de manganeso [79]. La braunita se empleó como mineral pigmentante en este trabajo con el objetivo de generar cambios en las características del color sobre los diferentes prototipos de ladrillos que se elaboran empleando residuos de minería.

El espacio de color CIE Lab es un sistema de coordenadas tridimensionales que definen de una manera muy precisa y numérica “el color de un objeto” a partir de tres parámetros que se observan en la Figura 11a. Los tres parámetros en el modelo representan la luminosidad de color (L^* , $L^*=0$ rendimientos negro y $L^*=100$ indica blanca), su posición entre rojo y verde (a^* , valores negativos indican verde mientras valores positivos indican rojo) y su posición entre amarillo y azul (b^* , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo), ver Figura 11a y Figura 11b [77], [82].

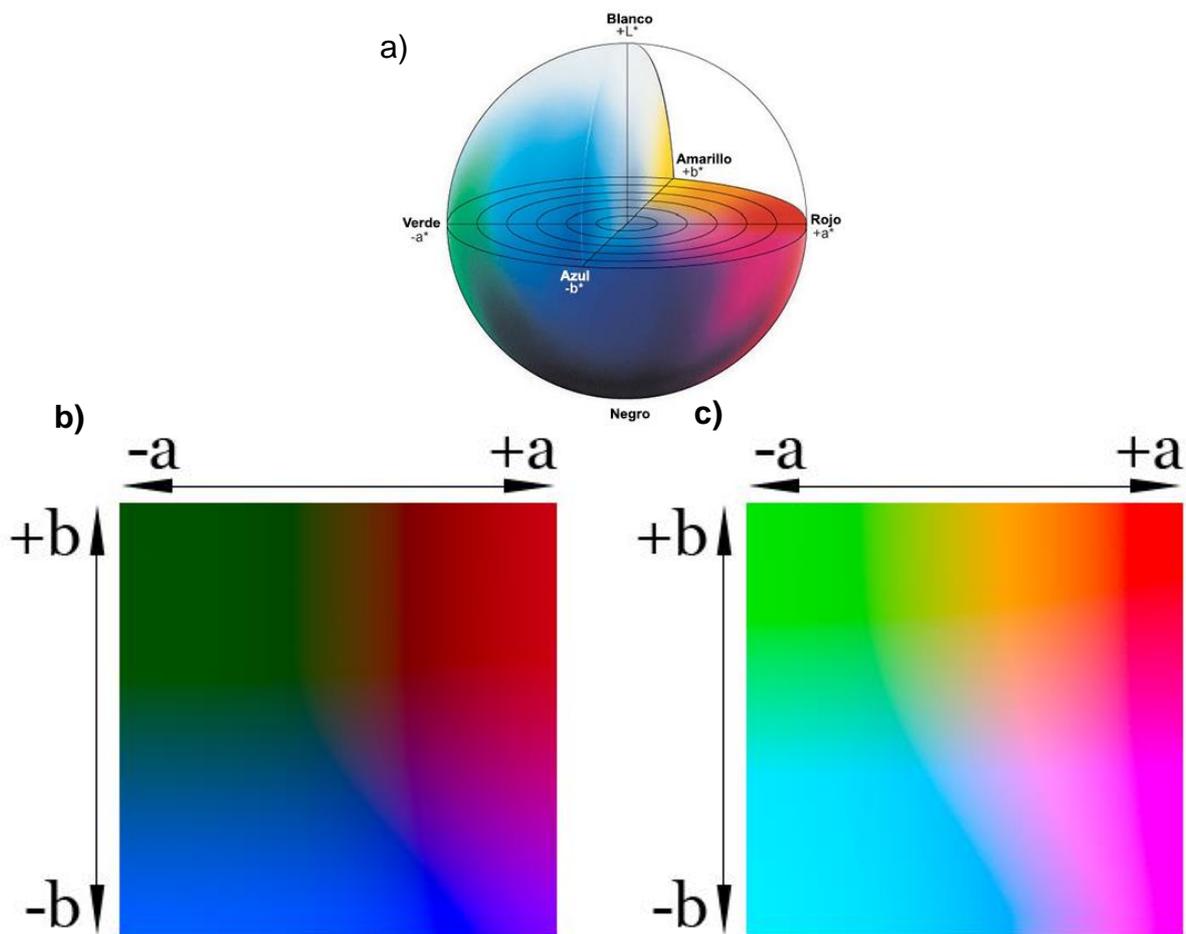


Figura 11. a) descripción del espacio de color b) esquema de cambios de color con el efecto de la luminosidad al 25% y c) al 75% [82].

1.2 ESTADO DEL ARTE

Diversos investigadores han ofrecido al medio científico resultados exitosos enfocados en la utilización de residuos de diferentes tipos como materia prima para la elaboración de ladrillos y se ha encontrado que para los residuos disponibles se presentan tanto ventajas como desventajas en el proceso de fabricación del ladrillo. También es importante resaltar que los cambios de las propiedades del material sinterizado, así como las características químicas y mineralógicas de los prototipos son afectadas por estas materias primas y sus particularidades mineralógicas y composicionales [3].

Como caso específico, se espera que, al emplear materias primas con tamaños más finos, las partículas se sinterizarán a una mayor velocidad, a la vez que generan una mayor vitrificación de la estructura y en contraste, las partículas de mayores tamaños tendrán fenómenos difusivos más lentos y se favorecen la formación de estructuras de alta cristalinidad en los ladrillos, como se destaca en el trabajo de *Y. Pontikes et al* en el año 2007, quien encontró que al reducir el tamaño de partícula de la materia prima se obtienen ladrillos de mayor densidad [83]. Sin embargo, en muchos casos, como anteriormente se mencionó es necesario obtener un equilibrio entre estas características, para obtener un conjunto adecuado de propiedades generales del material [16].

Por otra parte, un factor que diferentes autores afirman que es importante en la elaboración de estos prototipos es el procedimiento de sinterización, ya que influye directamente en las propiedades del material terminado, además de que también en muchos casos puede afectar benéficamente a los residuos incorporados en los prototipos, gracias a la eliminación de diferentes componentes peligrosos de los residuos mediante volatilización. También, permite cambiar las características microestructurales y fisicoquímicas a otras especies que pueden ser favorables para un material terminado y adicionalmente, favorece la fijación de residuos potencialmente tóxicas en las estructuras vítreas del prototipo elaborado [13]. Sin embargo, en la actualidad es necesario revisar los niveles de emisión de componentes volátiles en la atmosfera para no generar un impacto ambiental.

Autores como *Taha et al.*, *Man et al.*, *Demir et al.* entre otros [84] [85] [86], realizaron estudios de residuos de diferentes características, encontrando que con el incremento del porcentaje de estos en general se obtiene una reducción de la resistencia mecánica del material estudiado. Sin embargo, esta situación dependerá de si el material presenta descomposición o si bien este limita a la vitrificación que presentaría la estructura. En contraste, *Rehman et al.* recopila un conjunto de diferentes investigaciones en las cuales se emplean residuos que presentan características vitrificantes (principalmente óxidos alcalinos) que permiten aumentar la resistencia mecánica de los prototipos. Siendo este aporte muy interesante, si este tipo de residuos se adicionan a prototipos de ladrillos de baja resistencia mecánica [87].

Dado lo anterior, la selección de temperatura y condiciones de sinterización es de vital importancia, porque estos parámetros están vinculados principalmente con las propiedades mecánicas del material, autores como *Abbas, et al.*, *Taha et al.*, *Al-Fakih et al.* entre otros han evaluado las propiedades mecánicas de prototipos sinterizados a temperaturas entre los 900 y los 1100 °C, encontrando que a mayor temperatura los valores de resistencia mecánica aumenta y las características físicas del prototipo se ven favorecidas [3] [9].

Sin embargo, debido a que la mayoría de los residuos son diferentes en composición y estructura, será necesaria la identificación de las temperaturas de sinterización adecuadas que dependerán de las condiciones y características de la materia prima en específico, sin mencionar que el factor económico también afectará notablemente la selección, ya que se buscan situaciones donde se tenga un equilibrio entre el consumo energético y la calidad del prototipo [69].

1.2.1 La fabricación de ladrillos empleando residuos sólidos y el efecto del proceso de sinterización en el método de fabricación

Como se mencionó anteriormente, diversos investigadores han experimentado con una diversidad de residuos inorgánicos, los cuales no son biodegradables y principalmente de origen mineral y que generan importantes cambios en las propiedades comúnmente estudiadas en los prototipos de ladrillos. *Zhang et al.* [9] afirma que para el 2018, la incorporación de residuos en la formulación de ladrillos se encuentra dominado por procedimientos de sinterización para obtener las propiedades finales y más de las dos terceras partes de las publicaciones más importantes generadas en la actualidad evidencian resultados obtenidos por este método, como se muestra en la Figura 12.

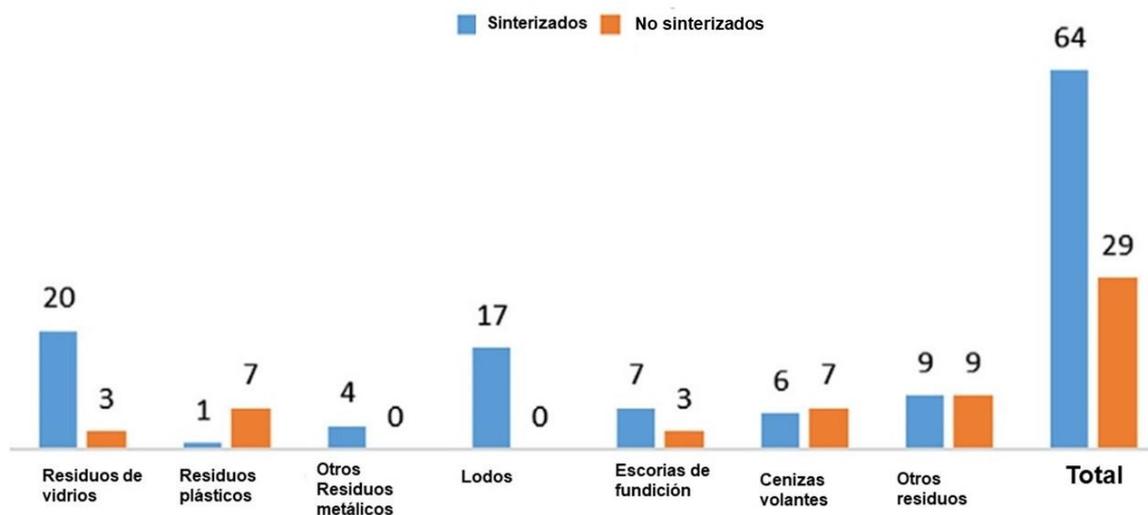


Figura 12. Literatura encontrada relacionada con métodos con proceso de sinterizado y métodos sin proceso de sinterizado. (modificado de [9]).

1.2.1.1 Cambios de las propiedades mecánicas de prototipos de ladrillos generados por la adición de residuos

La resistencia a la compresión es una de las características más evaluadas en los materiales de mampostería, principalmente porque esta pondrá en evidencia la capacidad de soportar cargas que presenta un elemento sometido a esfuerzos axiales de compresión [22]. La Figura 13 muestra los resultados de diversas investigaciones donde se evidencia el efecto de la adición de los residuos inorgánicos sobre la resistencia a la compresión de diferentes prototipos de ladrillos, los cuales fueron recopilados por *Al-Fakih et al.* [3] y en esta se observa que, en general, las propiedades mecánicas del material disminuyen a medida que se aumenta el porcentaje de residuo añadido; cabe resaltar que pueden existir casos donde el residuo presente efectos benéficos sobre la resistencia a la compresión, principalmente debido a la aparición de fases de alta resistencia mecánica y/o la presencia de minerales fundentes que aumenten la densidad de los prototipos [3], [14].

También cabe mencionar que los resultados encontrados en la literatura son comparados directamente con la norma ASTM C62 (Estándar para ladrillos de construcción para el caso de unidades de mampostería sólida hechas de arcilla), la cual presenta un valor de 10 MPa como resistencia comparativa para materiales de mampostería estructural, como se observa en la Figura 13.

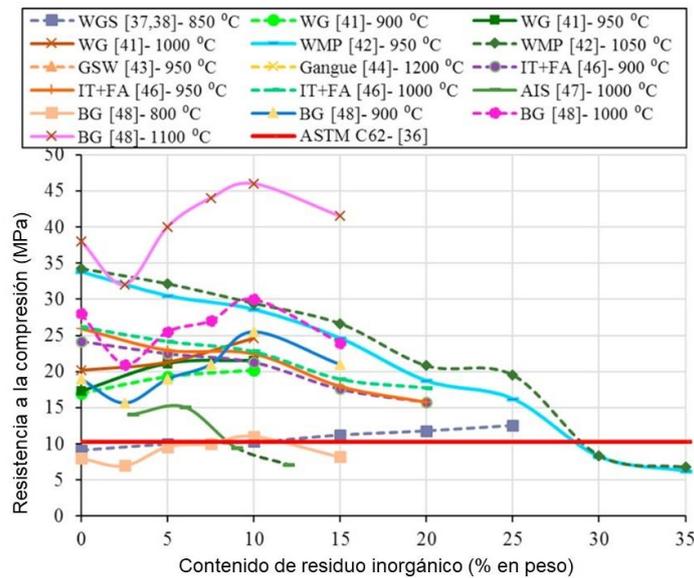


Figura 13. Efecto del porcentaje de residuos sobre la resistencia a la compresión (modificado de [3]).

1.2.1.2 Cambios de la densidad aparente de prototipos de ladrillos generados por la adición de residuos

La Figura 14 muestra los resultados de un conjunto de investigaciones, presentados por residuos incorporados sobre la densidad de prototipos de ladrillos cerámicos; y de nuevo, con el aumento de los distintos residuos sobre la formulación del material de mampostería [88]. Además, la Figura 14 evidencia que la mayoría de investigaciones, centradas en la fabricación de ladrillos que presentan incorporaciones de distintos tipos de residuos, generan materiales considerados como ladrillos livianos, los cuales son clasificados empleando los lineamientos de la norma ASTM C90 la cual establece los lineamientos estándar para unidades de mampostería y hormigón [3].

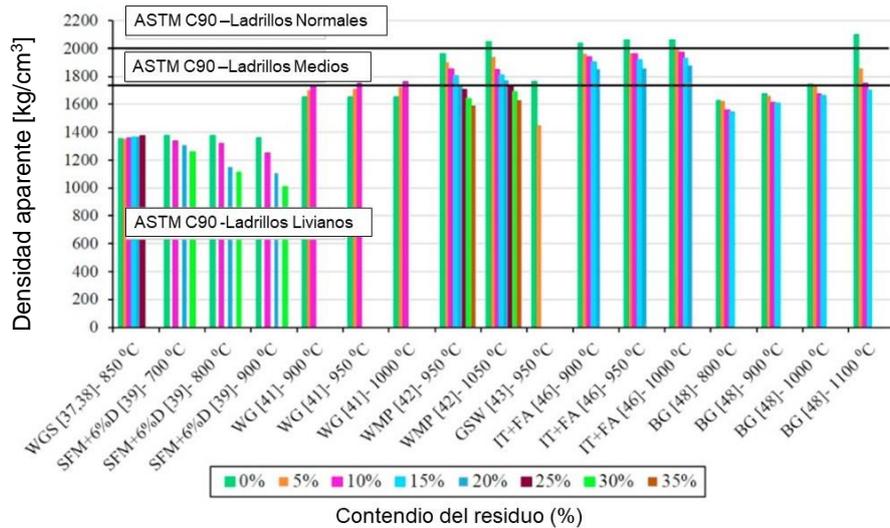


Figura 14. Resultados de la densidad aparente de prototipos de ladrillos fabricados con residuos mineros, comparados con la norma ASTM C90 (Modificado de [3]).

1.2.1.3 Cambios sobre el porcentaje de absorción de humedad presentada por prototipos de ladrillos producto de la adición de residuos

Al-Fakih et al. [3] también realizan una comparación centrada en la absorción de humedad de algunas investigaciones destacables, las cuales evidencian un importante aumento general de este parámetro con el aumento del porcentaje adicionado del residuo de carácter inorgánico, como se evidencia en la Figura 15; lo cual se relaciona directamente con un aumento de la porosidad abierta del prototipo de ladrillo [3], lo que en muchos casos posiblemente se relacione con la degradación de algunas especies durante el proceso de sinterización. Por otro lado, la Figura 15 también permite categorizar este tipo de materiales de mampostería en función de su posible meteorización siendo SW y MW las clasificaciones para meteorización severa (debajo de la línea verde) y meteorización media (debajo de la línea roja), respectivamente [13].

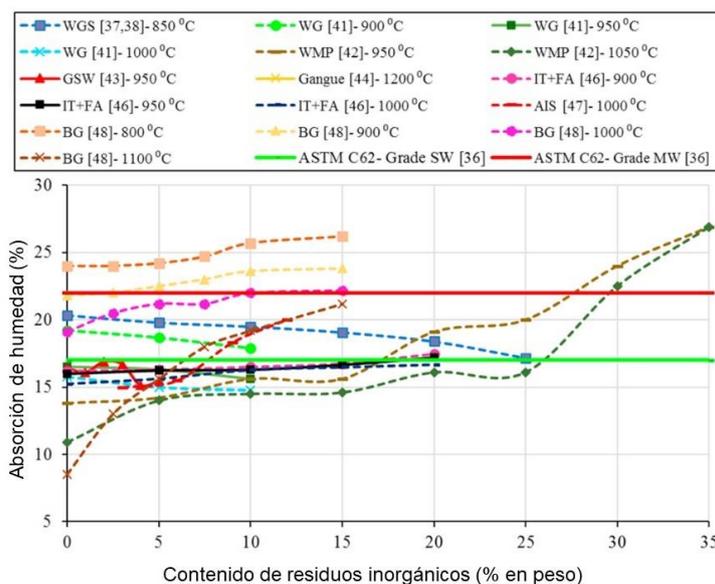


Figura 15. Comparación de los resultados encontrados en la literatura del efecto de residuos incorporados en prototipos de ladrillos cerámicos (modificado de [3]).

1.2.1.4 Ladrillos fabricados a partir de residuos de explotación de minerales

Finalmente, en esta sesión se realiza una descripción general de algunos de los trabajos desarrollados hasta la actualidad donde se involucren residuos mineros para la fabricación de ladrillos. Esto permitirá dar un avistamiento del desarrollo que se presenta a la fecha.

En el año 2008 *El-Mahllawy* desarrolló un artículo donde pone en evidencia los resultados de una investigación a partir de la cual se elaboraron ladrillos utilizando residuos finos de la producción de caolín. Se empleó el método de conformación presurizada, apoyados en un tratamiento de cocción a 1125 °C. Se obtuvieron prototipos con valores de propiedades mecánicas que cumplen con los requisitos sugeridos por la ESS [89].

En el caso de minerales precursores de hierro, autores como *Chen et. al.* [90] en 2011, estudiaron la viabilidad de la fabricación de ladrillos a partir de “colas” del minado de hematita, de cenizas volantes tipo F y de arcillas. Se encontró que con una relación composicional de 84:6:10 en peso, de los componentes mencionados de manera respectiva, se puede fabricar ladrillos con una calidad adecuada [90].

También en 2012 *Zhao et. al.* [69], exploraron la posibilidad de fabricar ladrillos de alta resistencia empleando residuos compuestos principalmente de hematita, formulada en conjunto con material limoso y arcillas [69] [91]. Por otro lado, *Yang et al.* [92] en 2014, publicaron un trabajo donde emplearon mezclas de productos residuales de minerales de hierro de bajo contenido de óxido de silicio con diferentes contenidos de cenizas volantes (*Fly Ash*); para fabricar ladrillos sinterizados entre temperaturas de 900 y 1000 °C. Los resultados encontrados corresponde a la fabricación de ladrillos que cumplen los estándares de la norma (GB/T5101-2003) [92].

En el 2015 *Sutcu et al.* [93] desarrollaron ladrillos ligeros con adiciones de residuos de polvos de mármol, compuestos principalmente con calcita, cuarzo y tipos de plagioclasas. Estos ladrillos fueron sinterizados a 950 °C y 1050 °C durante 2 h. Los resultados obtenidos en este trabajo indican la factibilidad del empleo de este residuo en porcentajes entre el 5 y 35 % en peso como formador de poros, llegando a un máximo de 40 % en volumen [93].

También en la literatura se encuentra la experimentación realizada por *Taha et al.* en el 2016, en la cual se emplearon residuos compuestos de sulfatos de calcio (CaSO_4). Estos residuos son generados como subproducto del beneficio del mineral de calamina, en este trabajo se encuentra que se usan en un 30 % en peso para fabricar ladrillos con características mecánicas y ambientales aceptables sinterizados a una temperatura de 1050°C [86].

Por otro lado, *Man et al.* [85] en 2017 fabricaron ladrillos porosos empleando mezclas de residuos de diatomita, los cuales son minerales comúnmente desechados en base sílice generados producto de la descomposición de especies unicelulares y diferentes porcentajes de lodos residuales producto de la purificación de azúcar (SFM) y algunos aditivos. Los autores buscaban evaluar el efecto del porcentaje de las mezclas realizadas sobre la activación puzolánica del material y su acción sobre las propiedades finales del ladrillo sinterizado en rangos de temperatura entre los 700 y 900 °C. Como resultado final,

la mezcla con las mejores propiedades fue de 70% de diatomita y 20 % de SFM y 10 % de aditivos; sinterizados a una temperatura de 800 °C y con resistencias a la flexión de hasta 10,05 MPa [85].

1.2.1.5 Ladrillos fabricados a partir de residuos de orgánicos

En 2002 *Sengupta et al.* [94] lograron fabricar ladrillos a partir de lodos efluentes del petróleo mezclados con suelos y arenas. Estos materiales cumplieron todas las especificaciones técnicas establecidas por los estándares de la India, así como la generación de residuos de lixiviación; también se lograron reducir los porcentajes de humedad necesarios para la manufactura de los ladrillos en verde [94].

En 2005, *Demir et al.* [84], estudiaron la posibilidad de la utilización de materiales orgánicos, como la pulpa de celulosa, esto permitió la fabricación de ladrillos de arcilla meso-porosos, como resultado, se obtuvieron materiales con resistencia mecánica considerable para los estándares internacionales. Los porcentajes de pulpa en el producto final variaron entre 2,5 a 5 % en peso [95]. Posteriormente, en el 2006, los mismos autores lograron generar prototipos de ladrillos de arcilla reforzados con desechos de la industria del té; para, finalmente, aumentar las propiedades del ladrillo en porcentajes menores al 5 % en peso [84].

Eliche, D. y Leite, J. en 2016 remplazaron entre 10 y 50 % (en peso) de arcilla para fabricación de ladrillos con cenizas generadas del procedimiento de fabricación de aceite de oliva. Los autores concluyen que con remplazos mayores al 20% se ven afectadas de manera negativa a las propiedades mecánicas de los ladrillos, ya que la resistencia a la compresión obtenida con 10% y 20% del residuo fue de 33,9 MPa y 14,2 MPa, de manera respectiva [96].

Muhammad et al. [97] han publicado en el año 2017; una investigación en la cual emplearon residuos agrícolas, como es el caso de la cáscara de arroz y desechos de bagazo de caña de azúcar. Los resultados obtenidos por los autores argumentan que no existe un efecto considerable sobre las propiedades mecánicas de un ladrillo con remplazos del 5, 10 y 15 % en peso de cada residuo de manera independiente; sin embargo se observa que se pueden fabricar ladrillos con un peso menor [97].

Finalmente, en 2019 *Manni et al.* [98] elaboraron ladrillos porosos con un 10, 20 y 30 % en peso de residuos de café para elaborar ladrillos sinterizados a 1150 °C de alta porosidad; para los cuales evaluaron la evolución de las fases cristalinas y de la microestructura del material obtenido después del procedimiento de sinterización, encontrando que estos residuos de café son una gran alternativa para ser empleados como agentes generadores de poros y de materiales ligeros [98].

1.2.1.6 Ladrillos fabricados empleando residuos de cenizas volantes

En el empleo de este tipo de residuos para fabricación de este tipo de materiales se encuentra a *Lingling et al.* [75], quienes utilizaron cenizas volantes de tipo F, como reemplazo de distintos porcentajes de arcilla. Se logró así, fabricar ladrillos manufacturados por cocción con alta resistencia a la compresión, baja absorción de agua porcentual, además de una tenacidad considerable. Como colofón final de este estudio, se determinó

el efecto de la disminución del tamaño de partícula de las cenizas volantes sobre el aumento de las propiedades mecánicas del ladrillo [75].

Abbas, et al. [38] en 2017 fabricaron ladrillos cerámicos empleando residuos de tipo cenizas volantes generadas del proceso de combustión del carbón; este tipo de residuos benefician principalmente en la reducción de peso de cada ladrillo, a la vez que aumenta la capacidad como aislante de estos materiales de mampostería. Los autores en este caso evaluaron el efecto del porcentaje del residuo sobre las propiedades generales de un ladrillo de arcilla sinterizado a 800 °C. Se estudiaron rangos desde 0 hasta 25 % en peso del residuo. Los resultados que ellos encontraron indican que con el aumento de los residuos se disminuyen tanto la resistencia a la flexión como a la compresión; sin embargo, los autores encontraron que con porcentajes menores del este tipo de cenizas al 20% se obtienen ladrillos con las propiedades generales que superan los requerimientos mínimos establecidos por las normas del país de Pakistán. Finalmente, en este artículo también se evidencia que estos residuos favorecen la resistencia a la generación de eflorescencia en el material fabricado [38].

Por otro lado, en el año 2018 por *Joglekar et al.* [99] evaluaron la viabilidad sostenible de la manufactura de ladrillos cerámicos elaborados con distintos tipos de residuos agroindustriales. Se analizaron criterios económicos, ambientales, sociales y técnicos; los resultados reportados arrojaron una respuesta positiva, argumentando la evidente sostenibilidad de este tipo de materiales [99].

La investigación más actual empleando este tipo de residuos fue desarrollada por *Moyo et al.* en 2019, los cuales emplearon residuos de carbón compuestas principalmente por cenizas volantes, para fabricar ladrillos resistentes a la corrosión en un sistema acompañado de nitratos de amonio (Fertilizante común); además, los autores argumentan que la adición de silicato de sodio favorece las propiedades generales de este tipo de ladrillos elaborados por activación alcalina [100].

1.2.1.7 Ladrillos fabricados a partir de residuos de beneficio del carbón y de la minería del oro

En Colombia no se tiene evidencia de trabajos que se enfoquen en la fabricación de ladrillos con este tipo de residuos. Sin embargo, *Triviño et al.* en 2015, [6] desarrollaron una investigación enfocada en la elaboración de materiales compuestos empleando porcentajes de residuos del carbón en una matriz de polipropileno. Este estudio dio como resultado que con el aumento del porcentaje del residuo se generaba una ganancia considerable en la dureza del compuesto, pero a expensas de una pérdida de cohesión de la pieza [6]. En 2016 *Stolboushkin et al.* [101] utilizaron mineral arcilloso descartado por la industria del carbón para la fabricación de ladrillos cerámicos. Se obtuvo así una alternativa para la existencia de estos residuos, a la vez que se emplearon con fines energéticos para la cocción de los mismos [101].

Adbrakhimov et al. publicaron en 2017 un trabajo en el cual estudiaron la posibilidad de fabricar materiales cerámicos de carácter aislante; evaluando 5 diferentes residuos generados a partir distintas etapas de la minería del carbón. Los autores centraron su estudio en la evolución de la porosidad, tanto en morfología como en porcentaje, del material en función del contenido orgánico; relacionando directamente con el grado de sinterización del material [102].

Por otro lado, *Taha et al.* [103] en 2018, evaluaron la lixiviación de metales pesados en ladrillos de arcilla fabricados con porcentajes de residuos de la minería del carbón tratados y no tratados por el método de flotación [103]. Este es uno de los trabajos, que mejor pudiese servir como referencia para la presente investigación, ya que este tipo de residuos se genera de manera importante en la región antioqueña. Esto se puede relacionar ya los suelos de esta región provienen, principalmente de fenómenos de estratificación sedimentaria, la cual puede incluir minerales arcillosos cercanos a los mantos de carbón [33].

Por parte de la minería del oro, no se presentan muchos estudios que describan la aplicación de este tipo de residuos para la fabricación de ladrillos. Quizás el único y más importante estudio es el de *Roy et al.* [104] en el 2007, donde se estudió la posibilidad de adicionar distintos porcentajes de “colas” de mineral de oro con arcillas de suelos rojos y negros. Se reportó que la adición de estos residuos hasta un 75 % en peso, permite fabricar ladrillos que superan criterios de resistencia mecánica a la compresión, absorción de humedad y contracción lineal [104].

Finalmente, en 2018, *Kim et al.* elaboraron ladrillos de alta porosidad empleando como materia prima diferentes mezclas de lodos rojos, que son residuos de la extracción de alúmina a partir de la bauxita; con colas del beneficio del oro. En este caso el método de fabricación del material de construcción se centró en métodos de gelificación y posterior sinterización a una temperatura de 1250 °C, durante 30 min de sostenimiento. Este método les permite obtener materiales con porosidades relativas de hasta 75 % en peso. También lograron determinar que las colas de beneficio del oro, compuestas en un 90 % de sílice, presentan un efecto modificador de la geometría del poro y también se encontró que se promueve el crecimiento de los mismos [105].

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se busca dar una descripción de todos los procedimientos metodológicos necesarios para el desarrollo de los prototipos de ladrillos fabricados con la incorporación de residuos de la minería del carbón y del oro. Para desarrollar este proyecto se separaron los procedimientos en cuatro etapas diferenciadas, las cuales se describen en la Figura 16 y a continuación se realiza una pequeña descripción de las mismas: La Etapa 1 se centra en la selección y caracterización de los residuos mineros, así como la caracterización de una arcilla empleada para la fabricación de ladrillos, la cual será utilizada como patrón interno (AP). La Etapa 2 se enfoca en la elaboración de mezclas exploratorias para fabricación de ladrillos (Figura 16a); así como los procedimientos de manufactura de los primeros prototipos, los cuales se sinterizaron a una temperatura 980 °C, para posteriormente determinar un conjunto de propiedades y características de los prototipos cocidos, como es el caso de la contracción post-quema, el porcentaje de absorción de humedad o el módulo de ruptura (MOR), entre otras como se observa en la Figura 16b. La Etapa 3 se orienta en la determinación del efecto de la temperatura sobre las propiedades generales de los prototipos elaborados, como se muestra en la Figura 16c. La Etapa 4 se focaliza en observar el efecto de la adición de un aditivo pigmentante que modifica la coloración y las características del prototipo de ladrillo. Por último, se fabricaron prototipos mediante la técnica de extrusión con las condiciones más adecuadas, como se evidencia en la Figura 16d.

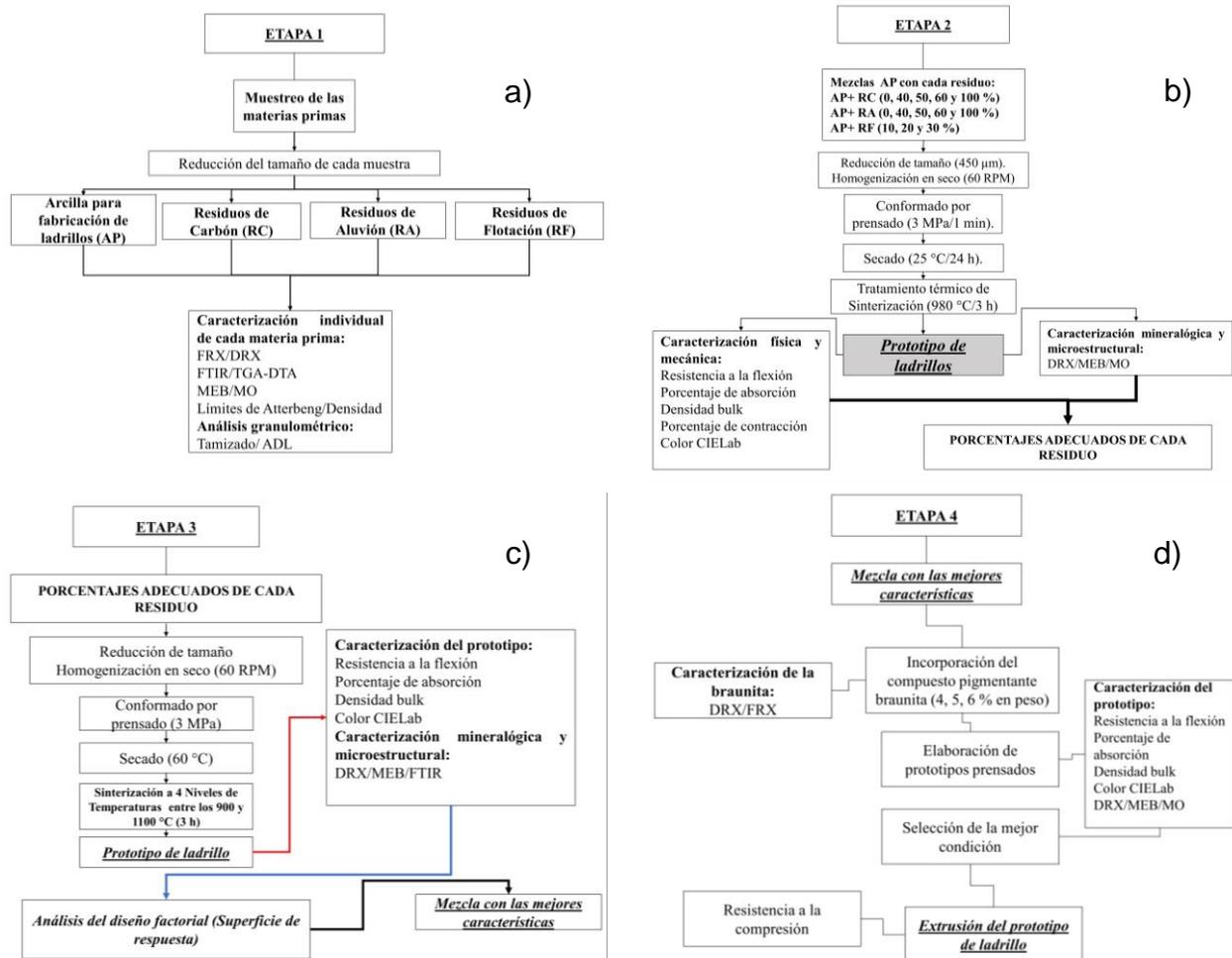


Figura 16. Esquema de las etapas que se desarrollaron en la metodología experimental en esta investigación a) Etapa. 1 b) Etapa 2. c) Etapa 3. y d) Etapa 4.

2.1 BÚSQUEDA DE LOS RESIDUOS MINEROS Y LA MATERIA PRIMA

Debido a que el objetivo de este trabajo se centra en el empleo de residuos mineros para la fabricación de prototipos de ladrillos cerámicos, fue de vital importancia la selección y la recolección de dichas materias primas en diferentes títulos mineros de Antioquia. Este proyecto ha sido soportado en el convenio denominado: “*Fortalecimiento del control derivado de la Delegación Minera en cabeza de la Gobernación de Antioquia, en los aspectos técnico, jurídico y económico, a través de la fiscalización, seguimiento y control de los títulos mineros, y de actividades académicas relacionadas*”. El estudio permitió de una manera más simple, el acercamiento a los diferentes títulos mineros que presenten volúmenes de residuos considerables y con las características que permitan ser aprovechables para la fabricación de materiales de mampostería.

Para la recolección de los residuos, producto de la minería, se inició con la identificación de las principales fuentes o disciplinas mineras en Antioquia; las cuales se consultaron en la información del consolidado estadístico nacional de “*la Producción minera, regalías y comercio exterior*” suministrada por: el *Sistema de información de minera colombiana (SIMCO)* [36], y donde la estrategia de selección se centró en la identificación de las zonas en las cuales Antioquia resaltara como uno de los departamentos de principal producción, como es el caso de la producción aurífera. También se identificaron las producciones mineras con mayores toneladas, de manera comparativa con los otros residuos y en este caso se seleccionó a la *minería de carbón* debido a que en esta disciplina se genera una cantidad de residuos mayores al volumen de la producción.

2.1.1 Recolección de las arcillas empleadas para la fabricación de ladrillos

Además de tener un interés importante en los residuos mineros, en este trabajo se buscaba también evaluar la capacidad de incorporar residuos de distintas minerías en formulaciones de materia prima para la fabricación de prototipos de ladrillos mineros. Por esta razón fue necesario realizar una comparación bajo condiciones de procesamiento iguales a las presentadas por una materia prima típicamente empleada para la fabricación de ladrillos y por lo tanto se realizó una recolección de una arcilla ya lista para el conformado por extrusión de ladrillos. La muestra fue tomada directamente de las bandas alimentadoras a la extrusora en una empresa ladrillera del área metropolitana.

2.2 ETAPA 1: RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE MINERÍA QUE SE EMPLEARAN PARA LA ELABORACIÓN DE PROTOTIPOS DE LADRILLOS

2.2.1 Recolección de los residuos derivados de la minería de carbón (RC)

Las muestras de residuos de carbón (RC) que presentaban un carácter arcilloso fueron tomadas directamente de los estratos verticales únicos en la zona de explotación de carbones sub-bituminosos de una empresa minera, ubicada en Titiribí-Amagá Antioquia, como se observa en la Figura 17a. Estos estratos recolectados son representativos de los residuos que se generan durante el descapote y que de manera posterior se acumularon en las zonas de desechos [106]. Las muestras de dichos residuos fueron tomadas de diferentes sectores de la licencia minera, para obtener una mayor representatividad.

2.2.2 Recolección de los residuos derivados de la minería del oro generado en operaciones aluviales (RA)

La muestra de residuos arcillosos de aluvión (RA) fue recolectada de varios sectores las zonas de descargue de residuos de una draga, este tipo de desechos son los generados de manera posterior al procedimiento de “dragado” el cual es el método de explotación para la extracción de oro de aluviones profundos, consistente en la remoción de capas de material empleando grandes cucharas. La concentración del oro se da por medio de procesos gravimétricos a bordo de draga y en este caso la recolección se centró en el municipio del Bagre, Antioquia [28]. La Figura 17b presenta de manera general las condiciones en los cuales se realizó este procedimiento de recolección.

2.2.3 Recolección de los residuos de flotación generados a partir del beneficio subterráneo del oro (RF)

Estos residuos son los generados a partir de un subproceso del beneficio de minería del oro de veta. Las muestras que se tomaron son los residuos de flotación, ver la Figura 17c. Estos residuos fueron recolectados directamente de las zonas de acumulación de desechos de una empresa de la zona de Segovia, Antioquia. La metodología de recolección de estos residuos se realizó de manera similar a los procedimientos previamente descritos.

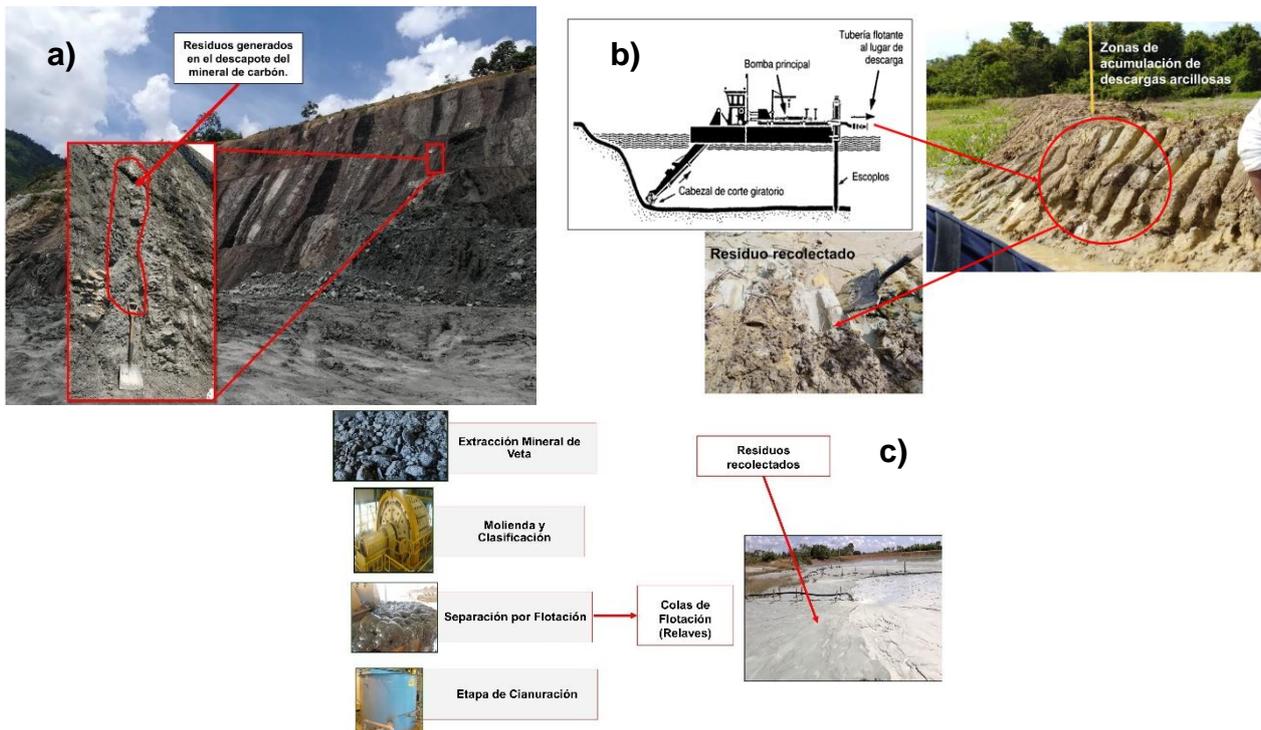


Figura 17. a) Zonas de recolección de los residuos de minería de carbón (RC), b) Zona de descarga donde se toman los residuos de minería del oro por aluvión (RA) c) Residuos de flotación generados por la minería subterránea del oro (RF).

2.2.4 Reducción del volumen y preparación de los materiales para sus respectivos análisis y caracterización

Previo al procedimiento de reducción del tamaño de las muestras, tanto para los residuos como para la arcilla patrón, AP; se realizó un secado a condiciones ambientales durante 24 h y de manera posterior un proceso de reducción del volumen de la materia prima con el objetivo de obtener muestras de carácter representativo de un menor peso. Para esto, se siguieron los lineamientos de la norma que establece los procedimientos estándar para reducción del volumen de muestras, ASTM 702 (2003). Este procedimiento inició con una disgregación de las muestras y de manera posterior con ayuda de un cuarteador tipo rifle empezó la reducción del volumen de cada uno de los residuos y la arcilla patrón; para finalmente, realizar un procedimiento de cono y cuarteo para obtener las muestras representativas finales.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS ESTUDIADAS

A continuación, se dará una descripción de todos los procedimientos y técnicas de caracterización realizados que son importantes para identificar las propiedades generales desde el punto de vista químico y mineralógico, físico y térmico.

2.3.1 Caracterización química y mineralógica de la materia prima y de los residuos

Se determinó la composición química elemental de las muestras empleando la técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (FRX-DLO). La metodología del análisis consistió la preparación de las muestras en una perla fundida y el equipo utilizado fue Thermo Scientific modelo ARL 9900 X-Ray WorkStation. La determinación de la composición de los óxidos se llevó a cabo con los programas OX GEN 2017 y UniQuant. De manera adicional se empleó la técnica de espectrometría de energía dispersiva (EED) para aumentar el detalle de la composición elemental y para ello se empleó el equipo JEOL JSM, 6490 LV. Los principales grupos funcionales y enlaces moleculares de las muestras estudiadas se determinaron empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con un aditamento acoplado RTA (Reflexión Total Atenuada). Para el estudio de polvos, el equipo empleado fue el Perkin Elmer Spectrum 2, el espectro generado en las muestras se analizó entre un rango de los números de onda de 4000 al 500 cm^{-1} .

Se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de identificar y cuantificar las fases cristalinas asociadas a las muestras; para ello se utilizó el equipo marca PANalytical de referencia EMPYREAN con una fuente de radiación de cobalto ($\text{Co-K}\alpha$, $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$); operando a 45 kV y 40 mA; el barrido angular (2θ) fue desde 5° hasta 60° ; la velocidad de barrido fue de aproximadamente $1,2^\circ/\text{min}$ para todas las muestras. Para la identificación y cuantificación de fases cristalinas de cada una de las muestras se utilizó el software High Score Plus versión 3.0c, el cual está complementado con un banco de patrones adscritos a las bases de datos "Crystal open database (COD)", cuya última actualización fue en octubre de 2014. También se empleó la base de datos "Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)" actualizada por última vez en 2012 y finalmente la base de datos Powder Diffraction File (PDF) con una actualización en el año 2001. Para la determinación del porcentaje de cada fase presente en cada una de las muestras se emplearon el método de refinamiento Rietveld incorporado en el software High Score Plus versión 3.0c y el software MAUD (Material Analysis Using Diffraction), el ruido de fondo de los difractogramas se modeló empleando un método polinomial de 6 grado y la función

sinusoidal amorfa amortiguada. Para describir la función de la altura media de los picos de difracción para el refinamiento Rietveld se realizó empleando la función de Caglioti. Además, para verificar que el procedimiento de refinado fue adecuado se empleó el parámetro crítico W_R (Weighted R profile) y donde este valor W_R no debe superar el 10%.

2.3.2 Caracterización física y morfológica de la materia prima y de los residuos

Se realizó un estudio del tamaño de partícula para cada una de las muestras estudiadas siguiendo los lineamientos de las normas ASTM C 117 (Método estándar para la determinación del porcentaje de material más fino que 75 μm (Tamiz No. 200)) y ASTM D 422 (Método de prueba estándar para análisis de tamaño de partícula). El procedimiento inició con el lavado sobre malla 200 (75 μm) de las muestras representativas con el objetivo de realizar una correcta separación de las partículas más finas que se encontrasen aglomeradas con tamaños micrométricos. Para cada una de las muestras, el material retenido en la malla 200 Tyler, que corresponden a las partículas con tamaños mayores a los 75 μm , se secaron a 105 °C durante 12 h y se determinó la distribución granulométrica por tamizado mecánico durante 15 min empleando una serie de tamices Tyler 10, 14, 16, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100, 140 y 200. Se debe de anotar que algunos tamices que durante el análisis no realizaron una retención de material importante fueron retirados de la serie estudiada. La fracción de material pasante por la malla 200 de cada muestra, correspondiente a los tamaños inferiores a los 75 μm , fue sedimentada y luego secada a 105 °C durante 24 h. Para determinar la distribución de tamaño de partícula de esta fracción se empleó la técnica de difracción láser (DL) usando el equipo Mastersizer 2000. Los resultados fueron organizados en gráficas semilogarítmicas tipo Gaudin-Schuhmann; en el caso de la distribución organizada para el acumulado retenido se determinó el valor del tamaño de partícula media.

Se determinó la densidad aparente todas las muestras por el método de picnometría; siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D854 (Métodos de determinación estándar para la gravedad específica de sólidos del suelo por picnómetro de agua) y empleando calentamiento como método de eliminación de gases contenidos entre las partículas. Se estudiaron las características morfológicas de las muestras a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el equipo JEOL JSM, 6490 LV. Se determinó el color en el sistema CIEL*a*b* de cada uno de los residuos mineros y la arcilla de control interno, empleando el equipo marca MRC CLRM200.

2.3.3 Caracterización térmica de los residuos y la arcilla de control interno

Para comprender el comportamiento térmico de cada una de las muestras, se realizaron análisis termodiferencial y termogravimétrico (ATD/TG) y para ello se empleó el equipo SDT Q600 V20, el cual permitió controlar la velocidad de calentamiento a 3 °C/min. Se realizó el estudio a una temperatura máxima de 1000 °C. El sensor gravimétrico del equipo presentaba una sensibilidad de $\pm 0,001$ g, no se estableció ninguna atmósfera durante los análisis térmicos; estas mismas condiciones se observan en varios artículos de referencia [45], [64], [86].

2.4 ETAPA 2: ELABORACIÓN DE PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C CON LAS MEZCLAS PLANTEADAS DE MANERA INICIAL

Previo a la elaboración de las mezclas, todas las materias primas fueron disgregadas hasta presentar tamaños inferiores los 450 μm (pasante malla N°4) con el objetivo de garantizar un tamaño de partículas homogéneo entre todas las muestras. Las formulaciones estudiadas tenían el objetivo de evaluar los efectos aislados que presentaban los residuos RA, RC y RF sobre la arcilla patrón AP. Las mezclas estudiadas de cada uno de los tres residuos con AP se pueden observar en la Tabla 1 y para establecer estos porcentajes en peso de mezclas se tomó el criterio establecido por Duitama, donde la SiO_2 debe presentarse en un rango entre 64,1 - 83,1 % y la Al_2O_3 entre el 21,6 - 27,1 %, los cuales son porcentajes comunes para fabricar elementos de alfarería tradicional [34]. También, se buscó la incorporación de la mayor cantidad de residuos mineros posible. En el caso de los residuos RC y RA se elaboraron prototipos compuestos en un 100% en peso de estos residuos, ya que estos presentan considerables propiedades plásticas; en el caso de RF no se realizaron prototipos con un 100% de estos residuos, debido a que no poseen propiedades de plasticidad y su aplicabilidad en elementos de mampostería puede centrarse en su aplicación como un material desengrasante.

Tabla 1. Mezclas establecidas para cada uno de los residuos estudiados (porcentajes en peso).

Mezclas de RC			Mezclas de RA			Mezclas de RF		
No.	AP	RC	No.	AP	RA	No.	AP	RF
1	100%	--	1	100%	--	1	85%	10%
2	60%	40%	2	60%	40%	2	80%	20%
3	50%	50%	3	50%	50%	3	70%	30%
4	40%	60%	4	40%	60%		--	
5	--	100%	5	--	100%		--	

2.4.1 Adecuación de todas las materias primas y procedimientos de homogenización de las mezclas estudiadas

Se realizó un procedimiento de disgregación para garantizar control del tamaño de partícula para todas las etapas de conformado de los prototipos de ladrillo. Este procedimiento se llevó a cabo empleando un molino cerámico con una configuración de cuerpos molidores esféricos constante para disgregación de todos los residuos y para la muestra AP. La velocidad de giro de molienda fue de 50 RPM y el tiempo de molienda fue de 30 min por cada carga de molino.

La homogenización de las mezclas se realizó introduciendo 2 Kg de material en recipientes cilíndricos y luego estos se sometieron a rotación a una velocidad de 60 RPM. El tiempo de homogenización fue de 2 h y se observó para cada una de las mezclas la diferencia del color en el sistema CIEL*a*b* presentado por pequeñas muestras tomadas a profundidades distintas de cada recipiente, para verificar la efectividad del procedimiento de mezcla.

2.4.2 Determinación de las propiedades de plasticidad de las mezclas

Se determinaron los límites de Atterberg para cada una de las mezclas estudiadas; siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D 4318-10, la cual describe los métodos de

prueba estándar para determinar el límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad de suelos y, en específico, se determinó el límite líquido (LL) empleando el dispositivo Casa Grande. También, se determinó el límite plástico (LP) a partir de la formación de pequeños cilindros. El acondicionamiento previo de las muestras para la determinación de sus condiciones de plasticidad fue un macerado para garantizar que todas las muestras presentaran un tamaño menor a las 450 μm (pasante malla N°4). Se empleó agua desionizada para realizar las pastas con el objetivo de eliminar los efectos aleatorios de algunos iones. Adicionalmente, las muestras extraídas durante los dos procedimientos descritos previamente fueron secadas en estufas a temperaturas de ± 105 °C, las respectivas mediciones de peso en seco y en húmedo fueron tomadas empleando una balanza con una sensibilidad de $\pm 0,001$ g. Los resultados de estos límites de Atterberg fueron contrastados en un diagrama de “trabajabilidad” plástica o diagrama Casagrande, [107].

2.4.3 Elaboración de los prototipos de ladrillos en verde por prensado uniaxial

Gran parte de los prototipos de ladrillos cerámicos que se estudiarán en este trabajo se conformaron en verde mediante prensado uniaxial, empleando una prensa hidráulica y el esfuerzo aplicado fue de 3 MPa, la cual se sostuvo durante un tiempo de 1 min. Estas condiciones fueron establecidas según la capacidad de la prensa empleada y la literatura relacionada con el tema [3]. Los prototipos elaborados fueron de geometría prismática cuyas dimensiones fueron de (130x53x12) mm^3 . Las muestras fueron secadas a condiciones ambientales durante un tiempo no menor a 24 h.

2.4.4 Procedimiento de sinterización

Los procedimientos de sinterización de todos los prototipos se realizaron empleando un horno de laboratorio de referencia Lindberg/Blue M. El ciclo térmico establecido se describe en la Figura 18, donde se resaltan las diferentes velocidades de calentamiento que se aplicaron. La primera etapa de calentamiento, entre la temperatura ambiente hasta los 200 °C, se realizó con una velocidad de calentamiento de 1 °C por minuto; la segunda etapa desde los 200 hasta los 400 °C, se realizó a 3 °C por min. Entre los 500 y los 600 °C el calentamiento se realizó lentamente, con el objetivo de evitar los posibles cambios volumétricos producto de las transformaciones polimórficas de la sílice en este rango de temperatura [108]. Desde los 600 °C hasta la temperatura de sinterización la velocidad de calentamiento fue de 3 °C por minuto. Las condiciones del ciclo térmico descritas anteriormente también fueron establecidas tomando en cuenta los fenómenos y transformaciones observadas en análisis térmicos (ATD/TG) realizados previamente a las diferentes materias primas. Finalmente, la máxima temperatura a la cual se efectuó el tratamiento térmico fue de 980 °C y esta fue sostenida durante 3 h. Esta temperatura es comúnmente empleada por industrias ladrilleras y alfareras para obtener elementos de mampostería [20].

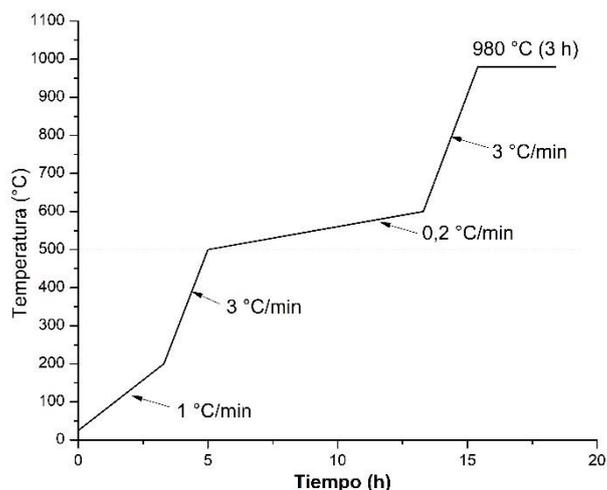


Figura 18. Curva de sinterización empleada

2.4.5 Caracterización de los prototipos de ladrillos elaborados en la Etapa 2

Para todos los prototipos se estudió el efecto individual de la incorporación de los residuos de minería (RC, RA y RF) sobre las propiedades de la arcilla empleada para la fabricación de ladrillos (AP). La caracterización de estos prototipos consistió en realizar las siguientes pruebas y análisis, las cuales que se llevaron a cabo siguiendo los lineamientos de la norma NTC 4017, como se detalla a continuación.

Se determinó el módulo de ruptura (MOR) de los prototipos empleando el procedimiento de flexión a tres puntos y el equipo empleado fue la máquina de ensayo universal SHIMADZU, modelo AG-300KNIS-MS el cual presentó una velocidad de desplazamiento y de aplicación de la carga de 1,0 mm por min. Se empleó la ecuación descrita en las normas NTC 4017 la cual establece los métodos para muestreo y ensayos de unidades de mampostería y otros productos de arcilla y la ASTM-C674 que establece el método de prueba estándar para determinar las propiedades de flexión de los materiales de cerámicos, específicamente el módulo de ruptura (MOR), la cual toma en cuenta las distancia promedio de la zona de fractura. También se empleó la técnica de microscopia óptica para observar las superficies de fractura presentada por todos los prototipos.

El porcentaje de absorción de humedad (% H), porcentaje de porosidad (% P) y la densidad aparente (D) se determinaron a partir del método de Arquímedes y siguiendo los lineamientos de las normas NTC 4017 y ASTM C 373 (donde se describen las pruebas estándar para la determinación de la absorción de agua y las propiedades asociadas al método de ebullición para baldosas cerámicas y productos de mampostería). El tiempo de ebullición de las muestras fue de 5 h y el tiempo de reposo en agua fue de un mínimo 24 h. También, se determinó el color final de los prototipos en el sistema CIEL*a*b*.

Se estudió la contracción lineal por quema de los prototipos de ladrillos prismáticos siguiendo los lineamientos de las normas NTC 4017 y ASTM- C326 (las cuales describen los métodos estándar para determinar la contracción por quema de elementos cerámicos de arcillas). Se identificaron las fases cristalinas presentes en los prototipos, así como los enlaces moleculares generados durante el procedimiento de sinterización, mediante

Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarrojo (FTIR) respectivamente. En ambos casos el análisis realizado se contrastó con los resultados obtenidos que se describieron en el ítem 2.3.1

El conjunto de resultados descritos anteriormente permitió seleccionar las condiciones de mezcla más adecuadas para cada residuo, considerando como parámetro de mayor importancia el módulo de ruptura.

2.5 ETAPA 3: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS PROTOTIPOS DE LADRILLOS ESTUDIADOS

En esta sección experimental se estudiaron 3 condiciones de sinterización adicionales a la descrita en el ítem 2.4.4; con el objetivo de encontrar la temperatura máxima de sinterización más adecuada para las mezclas de estudio. El rango de temperaturas estudiadas estuvieron entre los 900 y los 1100 °C y este se estableció a partir de diferentes trabajos centrados en fabricación de ladrillos empleando residuos [3], [13], [86].

La búsqueda de las temperaturas de sinterización se realizó a partir de ensayos previos con pequeños conos elaborados con las mezclas de estudio y las temperaturas seleccionadas fueron 950, 980, 1050 y 1100 °C. La temperatura de 900 °C fue descartada debido a estas condiciones se generaban materiales con baja resistencia al aplicar ligeros esfuerzos.

2.5.1 Diseño factorial

Para realizar esta etapa se realizó un diseño de experimentos factorial, con el objetivo de identificar los efectos combinados de la temperatura y de la incorporación de los residuos y la Ecuación (1) muestra el modelo de regresión empleado, donde Y_{ijk} representa la variable respuesta generada en el modelo, μ es la media promedial de la variable respuesta α_i y β_j son los efectos individuales de los dos factores a estudiar, los cuales en este caso son la temperatura y el porcentaje de residuo. El parámetro $\alpha\beta_{ij}$ se refiere al efecto combinado de los factores, los subíndices i y j representan los niveles de cada factor (en este caso las 4 temperaturas estudiadas y las 3 composiciones observadas), el subíndice k representa el número de réplicas realizadas en cada proceso, para terminar el parámetro ε_{ijk} representa los errores asociados a todo el modelo [109].

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \alpha^2_i + \beta^2_j + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

Las variables respuestas que se estudiaron en esta etapa 3 para los prototipos elaborados según lo planteado en el modelo de regresión fueron: el módulo de ruptura (MOR), Porcentaje de absorción de humedad (% H), Porosidad (% P) y la densidad aparente (D). Se realizó una reducción de dimensiones de las variables respuesta empleando la metodología de componentes principales (CP). Para realizar el respectivo análisis estadístico se empleó el software Statgraphics, los efectos fueron identificados a partir de un análisis de varianza (ANOVA) y se empleó como criterio de significancia $\alpha < 0,05$ para los valores-P y la metodología de superficie de respuesta para identificar las mejores condiciones para cada mezcla de residuo estudiada buscando a la vez obtener las condiciones de sinterización con la temperatura más baja y propiedades adecuadas.

2.5.2 Otras propiedades estudiadas en la Etapa 3

Adicionalmente, se evaluó el efecto de la temperatura sobre las fases cristalinas fueron la técnica de difracción de rayos X (DRX), identificando el aumento del porcentaje en peso de las especies cristalinas en función de la temperatura. También se observó el cambio de los enlaces moleculares de las muestras de los prototipos sinterizados a diferentes temperaturas, empleando la técnica de Espectroscopia Infrarrojo (FTIR). En esta etapa también se determinó la eflorescencia de sales solubles de las muestras empleando el método de inmersión en medio acuoso, acorde a lo recomendado por la norma NTC 4017. Finalmente, se observó el cambio de la coloración de los prototipos en las coordenadas del sistema CIEL*a*b*.

2.6 ETAPA 4: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE UN COMPUESTO PIGMENTANTE SOBRE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS CON LA MEZCLA CON LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS

El procedimiento general realizado en esta etapa se puede observar en la Figura 16c y los detalles se describen a continuación.

2.6.1 Caracterización química y mineralógica del mineral de braunita (Bra)

Esta etapa inicia con la caracterización mineralógica y elemental de la braunita, empleando las mismas técnicas y equipos que se expresan en el ítem 2.3.1, con el objetivo de determinar las especies cristalinas y la composición elemental del mineral.

2.6.2 Efecto de adición de braunita (Bra) sobre las propiedades generales de los prototipos elaborados con la mezcla con las condiciones más adecuadas

A partir de los mejores resultados obtenidos en la etapa anterior, se elaboraron prototipos siguiendo los mismos lineamientos de preparación de la materia prima y conformado en verde descritos en los ítems 2.4.1 y 2.4.3 de manera respectiva. Se realizó la adición del mineral de braunita (Bra), como se muestra en la Tabla 2 con el objetivo de evaluar el efecto de este sobre las características del prototipo. La sinterización de estos prototipos se realizó a una temperatura máxima de sinterización de 1050 °C, con un sostenimiento de 3 h. Los ciclos de calentamiento de este tratamiento térmico fueron iguales a los que se describen en el ítem 2.4.4. Es necesario aclarar que estos prototipos se elaboraron a partir de la mezcla de AP+ 60% RC ya que es la condición que presentó las mejores propiedades generales entre todas las muestras estudiadas.

La caracterización de estos prototipos sinterizados consistió en la determinación del efecto de Bra sobre las siguientes propiedades: el módulo de ruptura (MOR), el porcentaje de absorción de humedad (% H), la porosidad (% P) y la densidad aparente (D), así como el cambio en las coordenadas de color CIEL*a*b*.

Finalmente, para la mejor condición, se identificaron las especies cristalinas y las características microestructurales de los prototipos sinterizados.

Tabla 2. Porcentajes en peso de las mezclas realizadas con la incorporación de braunita en esta etapa.

Mezcla	AP (%)	RC (%)	Bra (%)
AP-RC 60 %-Br 4 %	46	60	4
AP-RC 60 %-Br 5 %	45	60	5
AP-RC 60 %-Br 6 %	44	60	6

2.6.3 Procedimiento de extrusión en equipo a escala de laboratorio

Las mezclas con las características identificadas a partir del ítem anterior fueron empleadas para elaborar prototipos por extrusión. El acondicionamiento de las materias primas, previo al proceso de extrusión, es el mismo que se describe en el ítem 2.4.1 y el porcentaje de humedad añadida para realizar la pasta se estableció a partir los valores de los límites de Atterberg, similar a lo realizado por Santos et al, en 2011 [52]. Las probetas se elaboraron en un equipo extrusor para materiales cerámicos a escala de laboratorio perteneciente al Departamento de Ingeniería de Materiales, cuyo husillo de extrusión presentaba una velocidad de giro de 100 RPM ($1,67 \text{ s}^{-1}$). La presión de vacío se estableció a la potencia máxima suministrada por el equipo y el dado de extrusión permitió la elaboración de geometrías cilíndricas. Los prototipos obtenidos fueron cilindros de aproximadamente, 26 cm de diámetro y 40 cm de alto.

El tratamiento térmico de sinterización efectuado en estos prototipos fue igual al descrito en el ítem 2.4.4 y la temperatura máxima de sinterización fue de 1050 °C, la cual se sostuvo durante 3 h.

Se determinó la resistencia a la compresión de los elementos extruidos (6 muestras) empleando una máquina de ensayos universales de marca SHIMADZU, modelo AG-300KNIS-MS. El ensayo se realizó bajo una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min, según los lineamientos de la norma NTC 4017.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS: CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA QUE SERÁ EMPLEADA PARA LA ELABORACIÓN DE PROTOTIPOS DE LADRILLOS

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los diferentes residuos mineros estudiados en este proyecto, así como de la materia prima empleada para fabricación de elementos de mampostería. Inicialmente se realiza una descripción de las características químicas y cristalinas para identificar los principales factores necesarios para la fabricación de los prototipos de ladrillos. También se realiza una identificación de un conjunto de propiedades físicas, morfológicas, las características de plasticidad de cada residuo y el comportamiento térmico de este conjunto de materias primas.

3.1 RESULTADOS DE CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL DE LAS MATERIAS PRIMAS

La Tabla 3 muestra los resultados de la cuantificación porcentual de los elementos químicos, para todas las muestras y se encuentran organizados en función de sus respectivos óxidos conjugados.

Al comparar las diferencias en composición, se observa que los residuos RC y RA tienen características más similares a la composición arcillosa, AP. Esto se visualiza en función de los elementos mayoritarios presentes tanto en los residuos, RC y RA, como en el patrón arcilloso, AP. Por otra parte, el residuo RF muestra porcentajes más elevados en SiO₂, CaO y MgO, lo cual indicaría un mayor distanciamiento del comportamiento arcilloso. Por otro lado, la muestra AP posee un porcentaje en peso de Al₂O₃ más alto que las otras muestras. Por su parte, las muestras RC y RA poseen porcentajes de SiO₂ de 60,72 y 59,60 % de manera respectiva, lo cual puede relacionarse con un importante contenido de cuarzo.

Cabe resaltar la importancia del Fe₂O₃ en las muestras, ya que a este óxido se le asocia muchos de los fenómenos relacionados la coloración rojiza de elementos de mampostería y se puede observar que los porcentajes de Fe₂O₃ en los residuos RA y RC son muy similares a los encontrados para la muestra AP [77], [110]. También se resaltan los contenidos de K₂O y Na₂O, los cuales se asocian a posibles especies de carácter fundente. Los porcentajes de estos óxidos fundentes son comparables con los encontrados en muestras arcillosas de la región. El efecto de los mismos en los prototipos sería de ayuda en la

sinterización del producto final, lo cual se reflejaría directamente en la densidad final del prototipo. Por esta razón, se estima que la adición de estos residuos pudiese ser beneficiosa para los elementos a elaborar [48], [52], [111].

La literatura menciona que para que un material sea apto para la fabricación de ladrillos es necesario que los porcentajes de Al_2O_3 y de SiO_2 se encuentren entre 20-30 % y 50-60 % respectivamente [112], lo cual se cumple para arcilla de referencia AP con un 23,80 % de Al_2O_3 y 54,21% de SiO_2 . En contraste, la muestra RF no presenta, por si sola; características composicionales que puedan considerarse adecuadas para elaborar elementos de mampostería. Finalmente, es necesario afirmar que estos resultados no expresan de manera directa la composición mineralógica de todos los materiales y que esta técnica pierde sensibilidad en concentraciones menores a 100 ppm.

Tabla 3. Resultados de cuantificación química mediante FRX para los materiales de estudio.

Óxido encontrado (*)	AP (%)	RC (%)	RA (%)	RF (%)
Al_2O_3	23,80	17,94	19,45	10,43
CaO	0,74	0,81	1,45	5,50
Fe_2O_3	6,50	6,54	6,40	4,96
SiO_2	54,21	60,72	59,60	69,45
MnO	0,08	0,10	0,09	0,12
K_2O	1,03	1,52	1,58	0,60
MgO	1,24	1,88	1,85	3,19
P_2O_5	0,09	0,10	0,08	0,05
Na_2O	0,38	0,45	0,88	1,23
SO_3	0,03	0,02	0,04	0,10
SrO	0,04	0,03	0,03	0,04
TiO_2	1,16	0,92	1,10	0,47
Cr_2O_3	0,05	0,04	0,05	0,02
ZnO	0,04	0,06	0,03	0,03
ZrO_2	0,07	0,02	0,04	0,13
BaO	----	0,09	----	----
P.P.I.(#)	10,74	8,92	7,45	3,68

(*) Los óxidos son recalculados por el sistema OXGEN 2017 y UNIQUANT.

(#) Pérdidas por Ignición a 1000 °C durante 1 hora.

3.2 RESULTADOS DE IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES Y ENLACES MOLECULARES DE LAS MATERIAS PRIMAS

A continuación, se describen los resultados encontrados en este análisis para cada una de las muestras, tratando de describir las bandas de absorción infrarroja presentadas por los principales enlaces químicos y grupos funcionales de las especies presentes. Estas pruebas de caracterización fueron realizadas en un rango de infrarrojo cercano entre los números de onda comprendidos entre los 4000 a 400 cm^{-1} [113].

3.2.1 Resultados de FTIR para la muestra AP

Los resultados permiten afirmar que se encuentran interacciones posiblemente relacionadas de manera directa con la filosilicatos y tectosilicatos, como se puede ver en la Figura 19, donde se observa que en la región de las altos números de onda se producen unas bandas de absorción en 3691 cm^{-1} y en 3650 cm^{-1} , identificadas como vibraciones de tensión (T) de los grupos OH estructurales externos de posibles minerales arcillosos [46]. Por otro lado, a la banda de 3520 cm^{-1} representa vibraciones de grupos hidroxilo (OH)

estructurales internos a las estructuras principalmente caoliníticas. Los grupos hidroxilo (OH) del agua presentan estiramiento en tensión, evidenciados en la banda ancha alrededor de 3417 cm^{-1} [46]. Por otro lado, se resaltan las bandas alrededor de 1114, 785 y 468 cm^{-1} , las cuales se puede asociar a los modos vibracionales de estiramiento (E), flexión (F) y balanceo (B) de los enlaces Si-O [44], respectivamente, siendo estos característicos de minerales que presenten posibles contenidos de cuarzo en su composición mineralógica. Las bandas 907 y 435 cm^{-1} se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al típico de arcillas de tipo caoliníticas [78]. Para terminar, se encuentran vibraciones por flexión del doble enlace Si=O y las bandas de 1024 y 989 cm^{-1} representan la elongación de los enlaces Si-O-Si. Entre los 509 y 400 cm^{-1} se presentan un conjunto de bandas de adsorción donde pueden incluirse algunas vibraciones de la Moscovita, las cuales son complejas de identificar por encontrarse en el límite de detención del equipo [114].

3.2.2 Resultados de FTIR para las muestras RC y RA

Los resultados del espectro de infrarrojo para la muestra RC en rasgos generales son muy similares a los encontrados en la muestra de AP, como lo indica la Figura 19, la cual presenta su respectivo espectro de FTIR y se destaca que la intensidad de las señales presentadas a números de onda muy altos (3698 y 3622 cm^{-1}) son menos definidas que las mostradas por la muestra AP. Por otro lado, la muestra RA también presenta un espectro muy similar a los previamente descritos.

3.2.3 Resultados de FTIR para la muestra RF

La Figura 19 pone en evidencia los resultados para muestra RF, donde la diferencia más importante que se presenta es la evidente ausencia de vibraciones OH estructurales, lo cual puede indicar que esta presenta un bajo porcentaje de filosilicatos hidratados; también se resalta la intensificación de la banda vibracional del enlace Si-O-Si ubicada en los 992 cm^{-1} , a la vez que la no presencia del pico de Si-O-Al a 905 cm^{-1} ; lo cual es consecuente con los resultados encontrados en el análisis elemental donde se muestra un menor porcentaje de Al_2O_3 , también se resalta la vibración de tipo asimétrica (A) de un enlace P- CH_3 a 1437 cm^{-1} la cual puede relacionarse a un posible reactivo de flotación, que en muchos casos estos incluyen fosfatos de carácter orgánico.

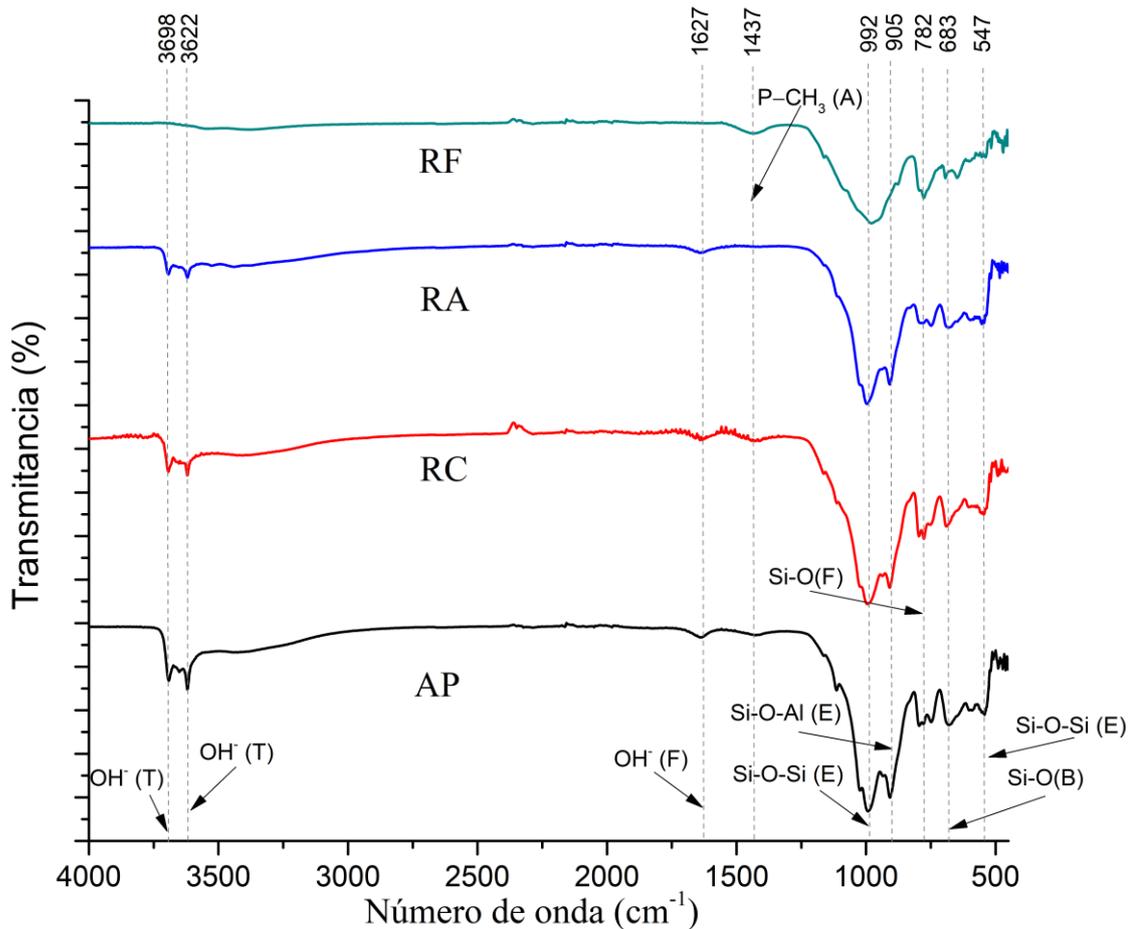


Figura 19. Resultados de espectroscopia Infrarrojo (FTIR) de las muestras estudiadas.

3.2.4 Resultados de la identificación mineralógica de las materias primas estudiadas

3.2.4.1 Resultados de DRX de la muestra AP

La Figura 20 muestra el difractograma y las fases cristalinas presentes en la muestra AP, donde se han identificado y cuantificado mediante el método de Rietveld con un parámetro de refinamiento W_R de 9,16081 % las siguientes fases con sus respectivos porcentajes en peso: 13,8% de cuarzo; 65,5% de caolinita; 0,2 % de vermiculita; 0,5 % de lizardita y 20,0 % de moscovita. Los resultados indican una fase predominante de arcilla caolinítica la cual es de tipo sedimentaria de baja plasticidad compuesta de un tetraedro de sílice y un octaedro de alúmina. Estas arcillas permiten obtener materiales terminados de colores muy claros y brillantes e importante resistencia mecánica [115]. También se encuentra la moscovita, que pertenece al grupo de los filosilicatos tipo micas y es una especie que favorece la formación de fase mullítica durante la sinterización, lo cual puede ser de alto beneficio para materiales con buenas propiedades refractarias [112], [116]. Además de las fases predominantes descritas anteriormente se encuentra el cuarzo, el cual es una de las especies cristalinas más abundantes en la tierra [117].

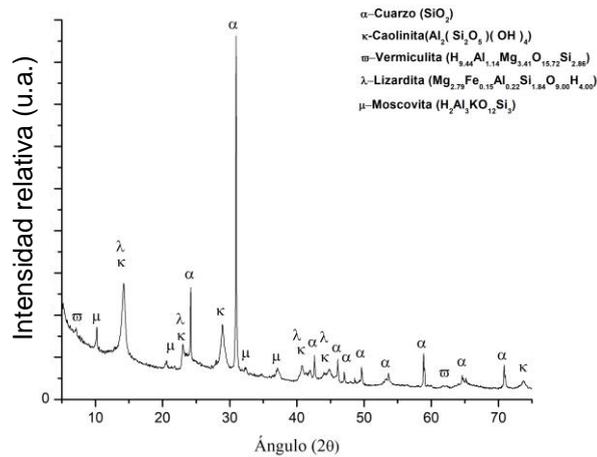


Figura 20. Difractograma de la muestra AP.

3.2.4.2 Resultados de DRX de la muestra RC

La Figura 21 muestra las fases cristalinas presentes en la muestra RC donde se han identificado y cuantificado mediante el método de Rietveld con un parámetro W_R de 9,5968 % las siguientes fases en sus respectivos porcentajes en peso: 46,1 % en cuarzo, 51,3 % en caolinita, 0,1 % en vermiculita, 0,8 % en óxido de hierro y potasio y finalmente 1,7 % en moscovita. En el caso de esta muestra RC se encuentran fases predominantes similares a la muestra AP, lo cual es un resultado positivo, ya que asemeja las características generales de este residuo a las presentadas por una materia prima empleada para la fabricación de ladrillos.

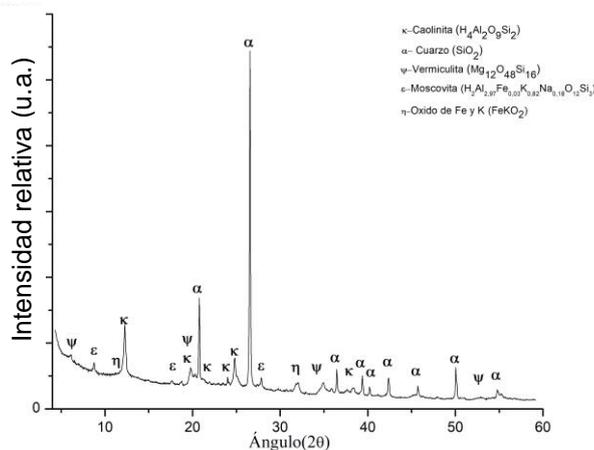


Figura 21. Difractograma de muestra RC.

3.2.4.3 Resultados de DRX de la muestra RA

La Figura 22 muestra las fases cristalinas presentes en la muestra RA donde se ha identificado y cuantificado mediante el método de Rietveld con un parámetro W_R de 9,47764 %. Las siguientes fases se encuentran en sus respectivos porcentajes en peso: 16,4 % en cuarzo; 26,1 % en moscovita; 26,6 % en clorita; 10,5 % en hastingsita y finalmente 20,4% en oligoclasa. En el caso de esta muestra no se encuentra la fase caolinita a diferencia de las muestras AP y RC, pero se presenta la clorita, la cual es un filossilicato laminar conocido

por su alta plasticidad. Este es un factor importante que podría favorecer las condiciones de “trabajabilidad” de una pasta que incluya la muestra RA [61]. También se resalta que la aparición de la moscovita en más de un 26 %, lo cual es valioso para la posible generación de ladrillos con importantes propiedades refractarias. Finalmente, la hastingita y la oligoclasa pueden ser beneficiosos para la densificación a alta temperatura de los futuros prototipos sinterizados [118]–[120].

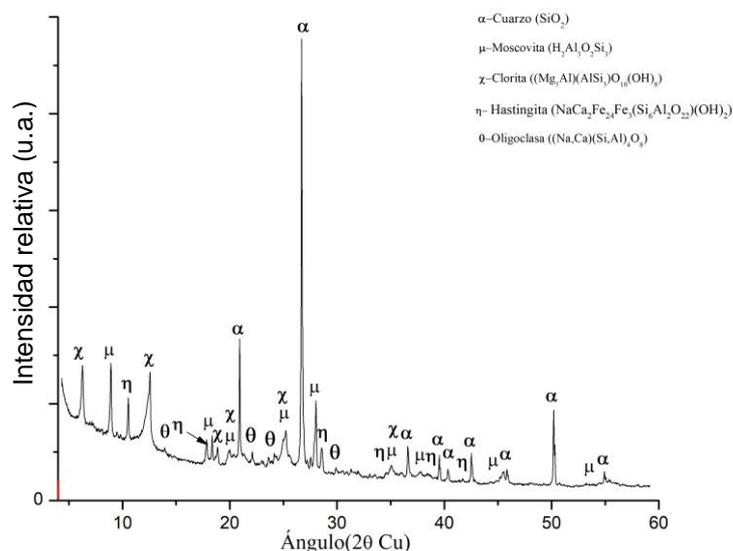


Figura 22. Difractograma de la muestra RA.

3.2.4.4 Resultados de DRX de la muestra RF

La Figura 23 muestra el difractograma de la muestra RF donde se ha identificado y cuantificado las especies cristalinas presentes empleando el método de Rietveld cuyo parámetro de refinamiento W_R fue de 9,5642 %. Las fases cristalinas encontradas son: 56,6% de cuarzo; 16,8 % de albita cálcica; 4,9 % de vermiculita; 0,3% de cordierita y un 21,4 % del posible reactivo de flotación. Se encuentra que la fase mayoritaria es el cuarzo, lo cual es típico de este tipo de materiales. También se identificó la albita, que pertenece a la familia de los feldespatos y estos tienen la capacidad de vitrificar a altas temperaturas [121]. La cordierita es un aluminosilicato de alta temperatura que se forma generalmente bajo condiciones de alta temperatura y normalmente es escasa. Sin embargo, existen evidencias en la literatura de que esta se ha presentado en la región y también, posiblemente esta pudo haberse generado durante los procedimientos de cianuración y llegado a la muestra RF gracias a que pueda existir contacto entre los diferentes residuos por una incorrecta clasificación de desechos. Por otro lado, la presencia de un posible reactivo de flotación, se asocia a compuestos residuales que pudieron haberse usado en procedimientos previos a la recolección de las muestras; este resultado es coherente con los espectros FTIR encontrados en el ítem 3.2.3 [122].

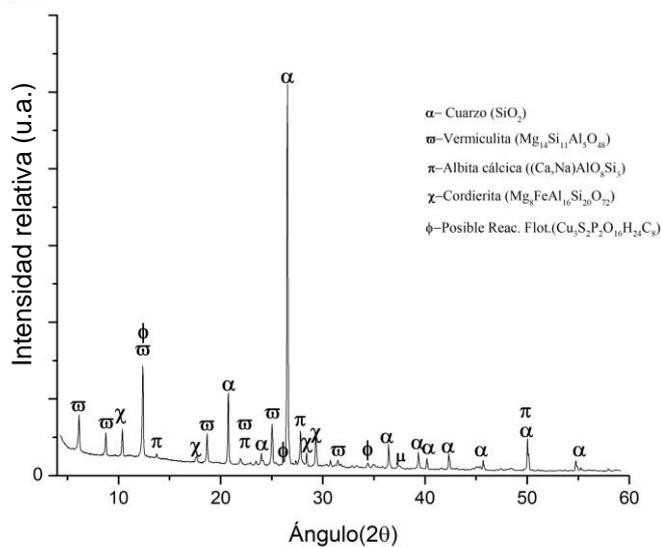


Figura 23. Difractograma de la muestra RF.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MORFOLÓGICA DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.3.1 Determinación de la distribución de tamaño de partícula de las materias primas

La Figura 24 permite observar la distribución de las muestras que fueron retenidas en la malla N°200 de la serie Tyler. Los resultados ayudan identificar que las muestras AP, RA y RC, presentan un contenido importante de especies de tamaños muy finas, debido a la cantidad tan elevada en peso, de partículas que tienen tamaños inferiores a las 75 μm ; estos valores son 73,97, 93,04 % y 83,50 y para las muestras AP, RC y RA respectivamente. Estos tamaños posiblemente puedan relacionarse con minerales de tipo filosilicatos como es el caso de las arcillas y otras especies de carácter plástico, como las que se ponen en evidencia en el ítem 3.2.4. Contrastando los resultados de las otras dos muestras la distribución de la muestra RF no presenta un porcentaje de finos tan elevado, siendo de un valor del 21,83 % en peso y un d50 muy elevado de 141 μm si se compara con las muestras descritas anteriormente. Es posible que esto se deba a la naturaleza general de las colas de flotación, ya que este tipo de residuos contienen mayoritariamente especies asociadas al cuarzo, o albitas feldespáticas, entre otros, como se describió de manera específica en el ítem 3.2.4.4 [116].

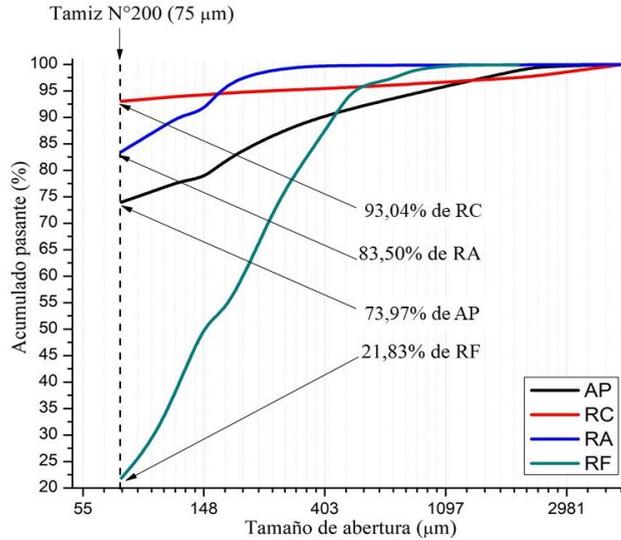


Figura 24. Distribución granulométrica de las materias primas.

La Figura 25 permite observar la distribución de tamaño de partícula de la fracción de material de tamaños inferiores a las 75 µm, la cual fue determinada por difracción laser para todas las muestras. Los resultados de la muestra AP permiten predecir una mayor concentración de partículas con tamaños inferiores a las 30 µm, donde el d50 es de un valor de 8,59 µm; por otro lado, las muestras RC y RA presentan distribuciones muy similares, con cierto grado de normalidad con valores de d50 de 12,24 y 15,73 µm de manera respectiva; estos valores no distan mucho de los encontrados para la muestra AP, lo permite presumir una posible similitud en los tamaños de partícula para este tipo de residuos. En consecuencia, estos residuos serían comparables con materiales que se utilizan para la fabricación de elementos de mampostería. De nuevo, la distribución granulométrica de la muestra RF, presenta una diferencia importante si se compara con las muestras previamente descritas, teniendo RF una distribución bastante sesgada hacia tamaños de partícula mayores, con un d50 del orden de las 36,95 µm.

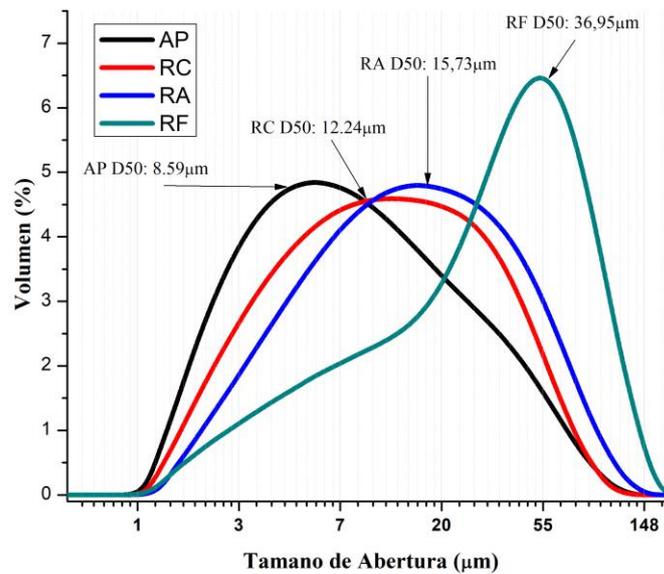


Figura 25. Distribución de tamaños de la fracción de la muestra que presenta tamaños inferiores a las 75 μm .

3.3.2 Estudio de la morfología de las muestras de residuos y arcilla patrón

La Figura 26 pone en evidencia las principales características submicrométricas de la muestra AP y la muestra RC donde las Figura 26 a y d permiten la observación las partículas de mayor tamaño, las cuales están compuestas principalmente por silicio y oxígeno, que pueden asociarse posiblemente a partículas de cuarzo, como se puede observar de manera posterior en la Tabla 4. Además, se resalta que para el caso de la muestra AP, las Figura 26b y c muestran partículas con las morfologías de laminares de tamaños inferiores a los 5 μm , las cuales se asocian a filosilicatos como es el caso de la caolinita o la moscovita (ver Figura 20). Algo similar se presenta para la muestra RC, pero en menores cantidades como se evidencia en las Figura 26e y 26f donde estas partículas laminares son predominantes. Estas morfologías son comparables con las encontradas en la literatura para materiales empleados para elaborar elementos de mampostería [123], [124], también se resalta que tanto para AP como para RA se evidencia la aparición de partículas de mayor tamaño las cuales han sido formadas a partir de la aglomeración de pequeñas láminas de filosilicatos, como se observa en las Figura 26c y 26e para cada muestra de manera respectiva.

Para la muestra RA, a mayores aumentos se observan partículas ricas en silicio y oxígeno probablemente asociadas al cuarzo al igual que las muestras anteriores; ver Figura 27a. También se resalta la aparición de aglomerados de filosilicatos laminares como se evidencia en la Figura 27b. Por otro lado, se encuentra en la Figura 27c partículas que presentan una estructura de tipo “banco de librillos” típicamente encontrados la literatura y que posiblemente se relacionen con la clorita presente en la muestra RA (ver Figura 22) [123]. En contraste con las muestras anteriormente descritas, la Figura 27d permite observar la morfología de tipo irregular que presentan las partículas asociadas a la muestra RF producto de un posible proceso de molienda y conminución realizado sobre esta, también en esta muestra se presenta la aparición de otras partículas laminares, como se evidencia en la Figura 27e y 27f. Finalmente se destacan algunas partículas de menores

tamaños ricos en silicio y oxígeno con dimensiones cercanas a los 30 μm como se observa también en las Figura 27e y 27f.

Adicionalmente se aclara que este análisis morfológico se complementó con la ayuda de la Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED). La Figura 28 muestra las zonas seleccionadas en las cuales se realizó el análisis elemental y de manera respectiva estos resultados se muestran en la Tabla 4. En el caso de la muestra AP la región detallada en la Figura 28a, cuya composición está principalmente asociada a la caolinita y los porcentajes de hierro que pueden asociarse a partículas de lizardita incluidas en el aglomerado analizado (ver Figura 20). También la Figura 28b presenta un banco de partículas laminares presentes en la muestra RC que poseen una composición elemental similar al filosilicato moscovita presente en estas muestras (ver Figura 21), la cual se relaciona con los pequeños porcentajes de Fe y K [54].

Por otro lado, la Figura 28c describe la zona donde se determinó la composición elemental de una partícula de análisis de la muestra RA; la cual presenta un contenido importante de hierro, que puede asociarse a una de las especies cristalinas que componen la muestra como es el caso de la hastingita (ver Figura 22), pues estos minerales presentan un importante porcentaje de Fe en su estructura cristalina. La Figura 28d permite observar una posible partícula de vermiculita perteneciente a la muestra RF (ver Figura 23) debido al importante contenido de Mg, también se resaltan pequeños porcentajes de Ti, Ca, K y Fe que pueden asociarse a pequeñas partículas sueltas depositadas en la superficie de la zona analizada [125]. Finalmente, las Figura 28e, 28f, 28g y 28h corresponden a las muestras AP, RC, RA y RF de manera respectiva y describen las zonas donde se determinó la composición elemental mediante EED de algunas partículas de gran tamaño que están compuestas principalmente de óxido de silicio (posiblemente cuarzo) y los resultados obtenidos de este análisis elemental de manera general indican que en la mayoría de estas partículas presentan un porcentaje considerable de Si y O, como se observa en la Tabla 4. También, de nuevo se pueden observar de manera clara la presencia de partículas sueltas que se depositan sobre la superficie de las partículas ricas en Si y que estas pueden generar la aparición de elementos como el Al, Fe, entre otros [54].

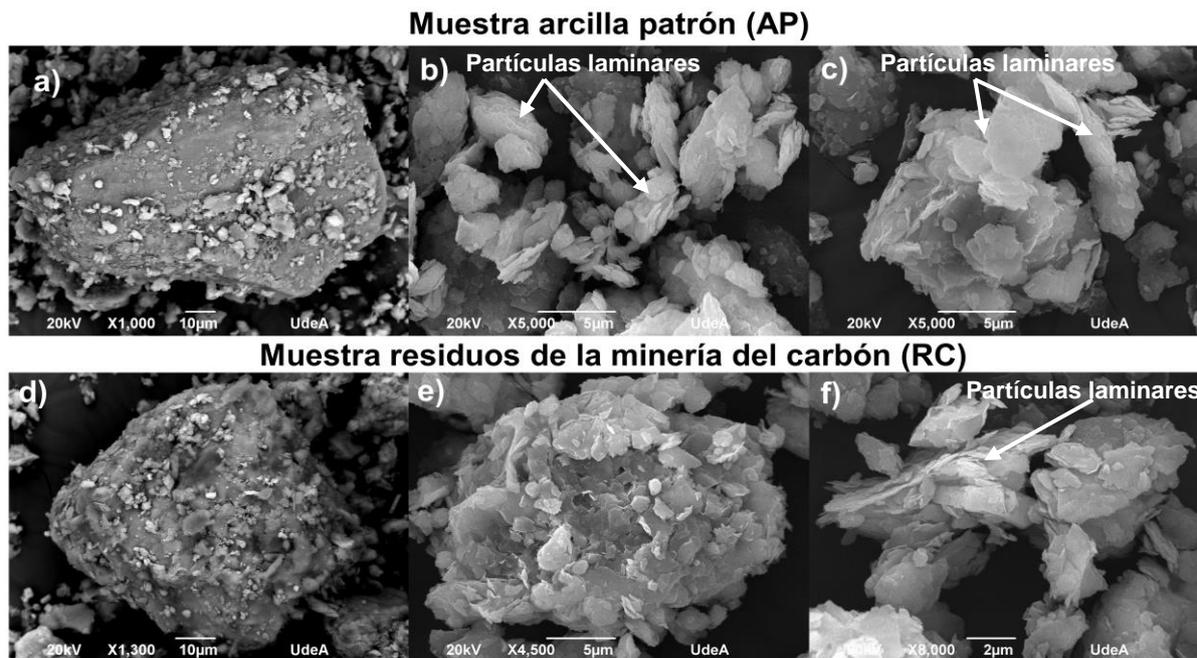


Figura 26. Micrografías MEB de las muestras estudiadas: a), b) y c) Arcilla AP y d), e) y f) Residuos RC.



Figura 27. Micrografías MEB de las muestras estudiadas: a), b) y c) Residuos RA y d), e) y f) Residuos RF.

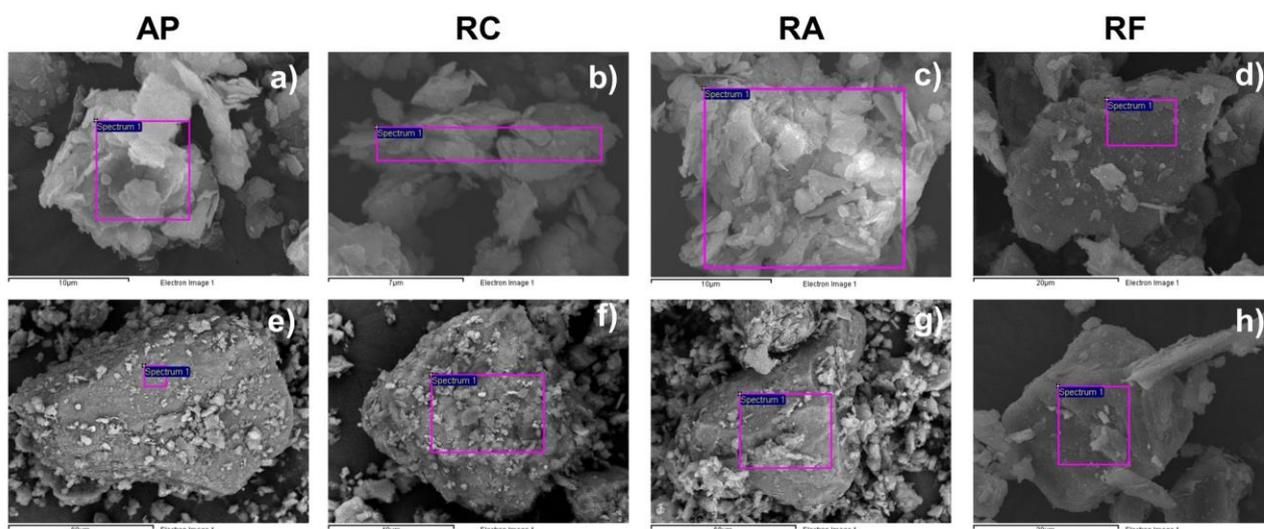


Figura 28. Micrografías MEB realizadas para las materias primas: a) y e) Muestra AP, b) y f) Muestra RC, c) y g) Muestra RA y d) y h) Muestra RF.

Tabla 4. Resultados del análisis elemental mediante EED para las zonas descritas en la Figura 28.

Ele.	AP (a)		AP (e)		RC (b)		RC (f)		RA (c)		RA (g)		RF (d)		RF (h)	
	% en Peso		% en Peso		% en Peso		% en Peso		% en Peso		% en Peso		% en Peso			
	X*	σ	X	σ	X	σ										
O	44,42	0,87	28,02	1,17	49,85	0,84	44,89	0,80	45,83	0,85	46,42	0,76	58,25	1,00	48,96	0,82
Mg	0,67	0,19	--	--	0,75	0,2	0,64	0,17	1,01	0,20	--	--	5,42	0,67	1,61	0,20
Al	13,22	0,4	1,55	0,21	14,59	0,42	19,08	0,43	17,84	0,44	5,81	0,25	9,71	0,71	3,09	0,22
Si	36,51	0,69	70,43	1,15	31,2	0,64	32,02	0,6	25,07	0,55	44,38	0,67	16,04	0,85	41,12	0,71
K	--	--	--	--	1,63	0,30	0,88	0,23	1,71	0,27	--	--	1,072	70,43	1,15	58,1
Ti	--	--	--	--	--	--	--	--	1,04	0,21	--	--	0,8159	36,51	--	--
Fe	5,17	0,46	--	--	1,98	0,36	2,48	0,33	7,51	0,45	3,40	0,34	1,35	38,53	2,9	0,37
Ca	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,39	1,03	2,32	0,23

X representa el valor promedio del porcentaje elemental y σ representa la desviación estándar.

3.3.3 Resultados de las características plásticas y la densidad específica

La Tabla 5 expone los resultados de plasticidad de las muestras estudiadas, donde se observa la importante similitud en los límites líquidos y plásticos presentados por la muestra AP y RC, mientras que para la muestra RA se encuentra que dichos valores son considerablemente lejanos a estas dos muestras. La Figura 29 muestra el diagrama de Casagrande, el cual ayuda a clasificar suelos para propósitos ingenieriles en función de las características plásticas expresadas en la Tabla 5, empleando los criterios de la norma ASTM D 2487-83 que establece un sistema unificado de clasificación de suelos, los resultados permiten clasificar a las muestras AP y RC como arcillas inorgánicas de baja plasticidad (CL), mientras que para la muestra RA se establece la clasificación de arcilla inorgánica de mediana plasticidad (ML) [63], [86].

No se determinaron los límites de Atterberg para la muestra RF, debido a que esta no presenta condiciones plásticas que permitan la formación de una pasta. La Tabla 5 también

expone los valores de densidad específica presentadas por las muestras y en esta no se encuentra una diferencia importante entre ellas, a excepción de la muestra RA, la cual presenta una densidad ligeramente mayor, dicha similitud entre las muestras se presenta principalmente presentarse en estas muestras especies mineralógicas comparables.

Tabla 5. Resultados de los límites de Atterberg y densidad específica.

Muestra	AP	RA	RC	RF*
Límite Líquido (%)	35,5±1,5	52±2,1	35±0,7	--
Límite Plástico (%)	21,9±2,3	41,5±2,1	23,3±3,1	--
Índice de Plasticidad (%)	13,6	10,5	11,7	--
Densidad específica (g/cm ³)	2,630±0,053	2,546±0,032	2,621±0,091	2,601±0,065

*La muestra RF no permite la generación de una pasta con las propiedades determinables por los límites de Atterberg.

Por otro lado, la Figura 30 presenta un esquema que permite pronosticar las posibles condiciones de moldeo por extrusión en función de los límites de Atterberg [63], para el caso de la muestra AP y RC se observa que se encuentran en la zona de moldeo aceptable debido a que se trata de arcillas de baja plasticidad, lo cual en la mayoría de los casos es favorable principalmente para obtener una estabilidad estructural de una pieza en verde. La muestra RA debido a que posee valores del límite plástico muy elevado, se ubica en el diagrama en una zona por fuera de las recomendadas para el moldeo por extrusión ya que esta podría presentar una alta deformación lineal, lo cual y según el criterio establecido por *Bain et al* no es muy recomendable para la elaboración de elementos por este método [63]. En el próximo capítulo se observará el cambio presentado por las mezclas descritas en el ítem 2.4 de las posibles condiciones de moldeo comparándolas con la muestra AP.

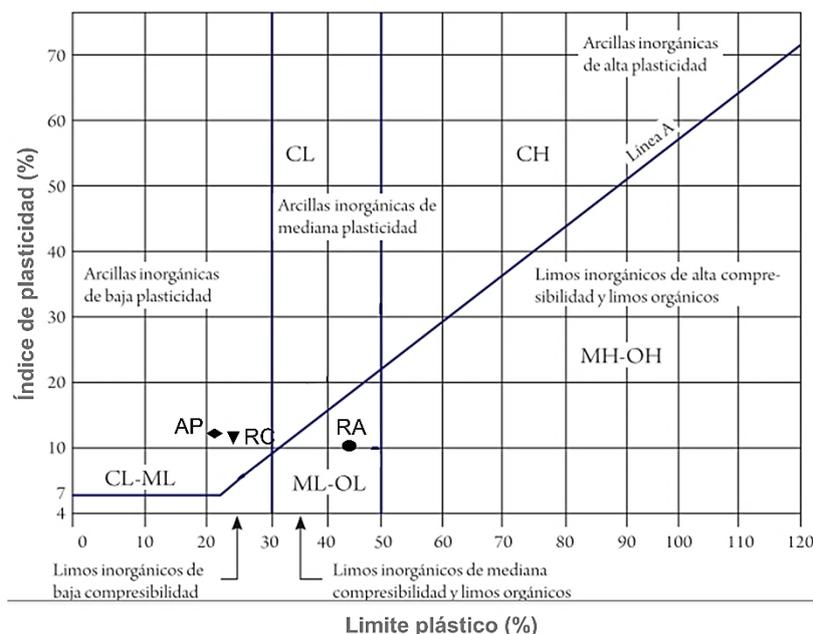


Figura 29. Diagrama de Casagrande para la clasificación de suelos (modificado de [12]).

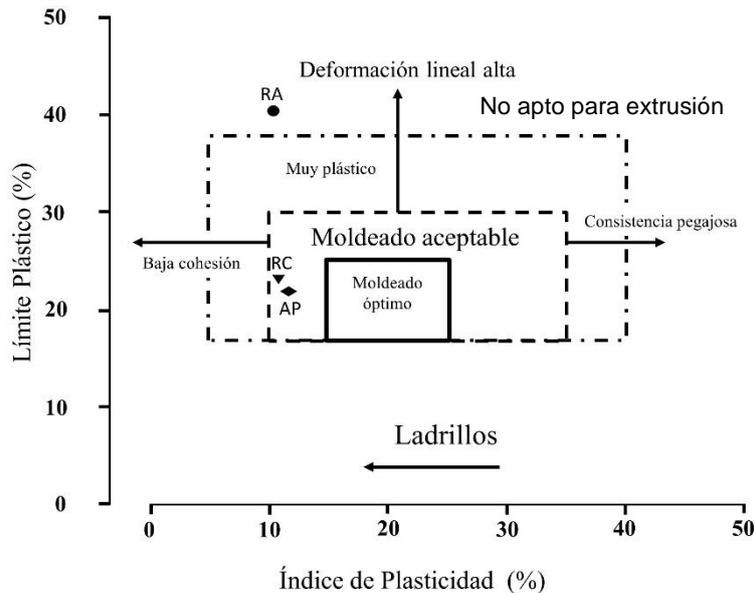


Figura 30. Resultados de límites de Atterberg de las muestras, expresados en la gráfica de moldeado por extrusión (modificado de [63]).

3.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

A continuación, se presentan los resultados de los análisis térmicos realizados a las muestras de estudio. La Figura 31 condensa estos resultados del análisis termo diferencial (DTA) y Termo gravimétrico (TGA); los cuales se representan con una las curvas de color azul y color verde, de manera respectiva.

3.4.1 Análisis térmicos para la muestra AP

Los resultados del análisis térmico diferencial (DTA) para la muestra AP se presentan en la Figura 31a, donde se pueden observar 3 temperaturas en las cuales ocurren cambios importantes: a 51,6 °C se presenta un cambio endotérmico posiblemente producto del consumo energético para iniciar la eliminación del agua que ha sido adsorbida de manera física por la muestra; la segunda señal endotérmica se presenta alrededor de los 494 °C, la cual se atribuye de manera al fenómeno de descomposición de los OH⁻ presentes en la estructura de la caolinita generando así una estructura amorfa de meta-caolín [126], finalmente se encuentra la tercer señal exotérmica a 962 °C, donde se presenta un fenómeno de recristalización para la generación de estructuras pseudo mullita a partir de las especies cristalinas descritas en la Figura 20 como es el caso de la caolinita y la moscovita. Es necesario afirmar que esta reacción no es totalmente efectiva ya que pueden presentarse algunas de las especies iniciales posterior al calentamiento [126]. Los resultados anteriores son interesantes ya que permiten entender la aplicación alta de este tipo de materiales para ser utilizados como sistemas de considerable refractariedad.

Por el lado de los resultados de análisis térmico gravimétrico (TGA) se encuentra que el peso del material empezó a descender conforme se aumentaba la temperatura del ensayo, en las primeras etapas se puede relacionar a la posible pérdida de agua que se encuentra distribuida de manera interlamina hasta aproximadamente los 100 °C donde parece reducir

la velocidad de pérdida de masa, posteriormente las eliminaciones de masa pueden relacionarse a posibles eliminaciones de material orgánico perteneciente a la materia prima, hasta llegar a una temperatura aproximada de 440 °C, donde el peso cae de manera abrupta, esto relacionado posiblemente a la eliminación de OH⁻ de las arcillas caoliníticas para la generación de meta-caolines, después de la etapa de transformación descrita anteriormente la velocidad de pérdida de masa disminuye hasta llegar a temperaturas cercanas a los 1000 °C. A la temperatura final del ensayo, se observa que la muestra perdió alrededor de 12,46 % del peso inicial, lo cual es comparable con resultados encontrados en la literatura [98].

3.4.2 Análisis térmicos para la muestra RC

Los resultados de los análisis térmicos encontrados para la muestra RC (ver Figura 31b) son similares a los presentados por la muestra AP, a excepción de la señal después de los 900 °C que no se presenta en este caso, posiblemente porque se pueda estar dando una baja conversión de fases cristalinas presentes en la muestra (ver Figura 21) como es el caso de la caolinita a meta-caolín, lo cual también puede dar una posible explicación a lo poco remarcable que está la señal de la reacción endotérmica presentada alrededor de los 511 °C [126]. Por otro lado, el análisis térmico gravimétrico permite observar la importante pérdida de peso producto principalmente de la transformación de la caolinita y de la moscovita. Aunque en esta muestra se presentan porcentajes de cuarzo no se presenta una señal de transformación polimórfica de este compuesto, la cual puede estar solapada por los fenómenos de deshidroxilación de arcillas descritas previamente. De manera similar a la muestra AP los resultados finales de pérdida de peso de la muestra RC alcanza valores de 12,16 % en peso.

3.4.3 Análisis térmicos para la muestra RA

Los resultados de los análisis térmicos realizados para la muestra RA en la Figura 31c permiten identificar un comportamiento similar al encontrado en las muestras AP y RC, donde existe una posible pérdida de peso de la muestra producto de la eliminación de humedad adsorbida de manera física, también se presentan fenómenos de deshidroxilación de filosilicatos (como el caso de la clorita, ver Figura 22) alrededor de 474 °C [127]. La pérdida en peso de esta muestra alcanzó valores de 8,61 % a la temperatura final de 1000 °C empleada en este análisis.

3.4.4 Análisis térmicos para la muestra RF

Finalmente, la muestra de RF presenta su análisis térmico en la Figura 31d donde aparece un pico en la curva del DTA endotérmico sin pérdida considerable de peso, alrededor de 574 °C, el cual se atribuye a la transformación de cuarzo α a cuarzo β [122]. En lo relacionado al TG se presenta una pérdida de peso a temperaturas superiores a los 600 °C, estos están atribuidos a la eliminación de NaO presente en especies cristalinas como la albita y en la descomposición del porcentaje de óxidos de calcio presentes en esta muestra [127][114], ver Figura 23. Cabe resaltar que la vermiculita presente en este residuo posiblemente se ha degradado, pero no es posible identificar este fenómeno en la Figura 31d debido a que el porcentaje de esta especie es muy bajo, por parte de la cordierita no se identifica señal de transformación. Sin embargo, era de esperarse por la gran estabilidad térmica de este compuesto.

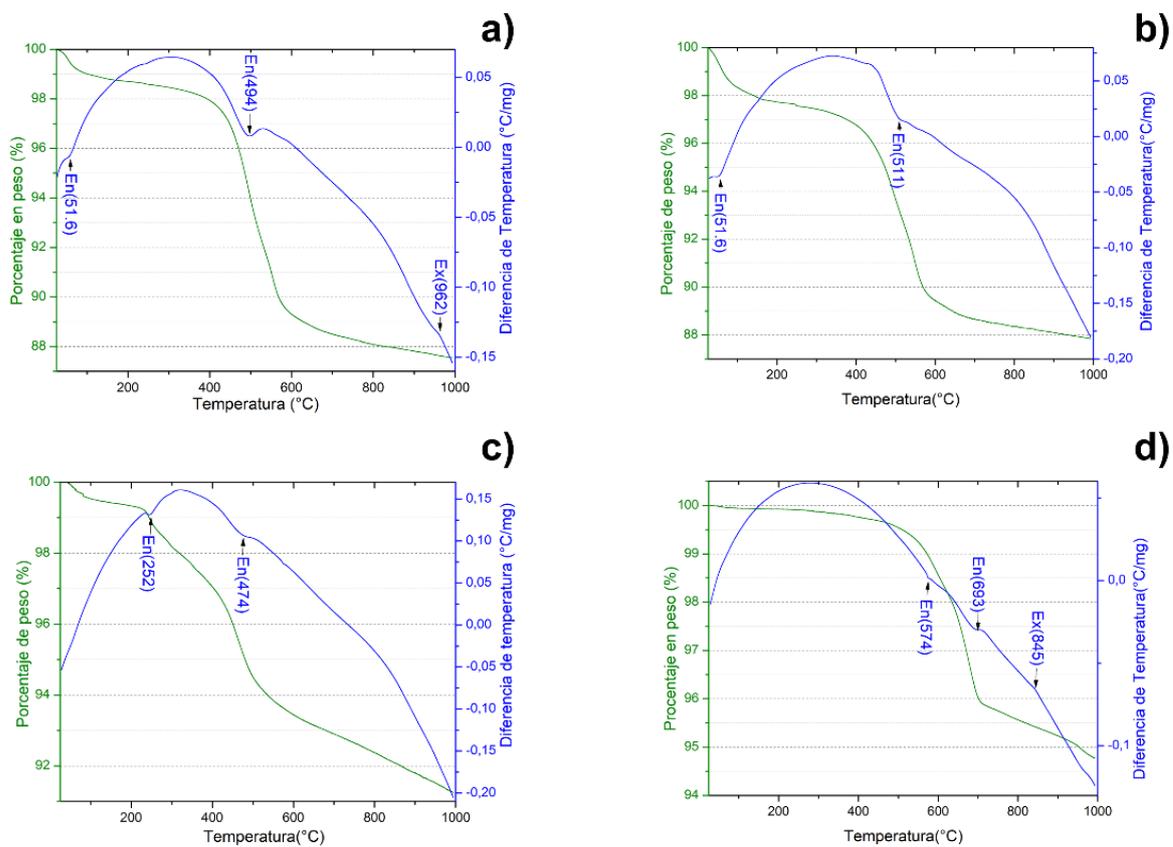


Figura 31. Resultados de los análisis térmicos realizados para las muestras estudiadas a) para la muestra AP, b) para la muestra RC, c) para la muestra RA y d) para la muestra RF.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS: EFECTO DEL PORCENTAJE DE RESIDUO MINEROS EN PROTOTIPOS DE LADRILLOS SINTERIZADOS A 980 °C

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la fabricación de los prototipos de ladrillos elaborados por prensado uniaxial y posteriormente sinterizados a 980 °C. Inicialmente se realizó una disgregación y molienda de todas las materias primas, seguido por un procedimiento de homogenización. Se estudió el efecto del porcentaje de cada uno de los residuos sobre las propiedades generales de los prototipos de ladrillos sinterizados a 980 °C, temperatura comúnmente empleada para la cocción de ladrillos a nivel industrial. Dichos prototipos fueron comparados de manera directa con un elemento y prototipos elaborados con una arcilla de referencia (AP) la cual es usada a nivel comercial para fabricar ladrillos. Los procedimientos y pruebas realizadas en este Capítulo corresponden a la Etapa 2, descrita en la metodología en el ítem 2.4 en la Figura 16b. Como resultados finales en este capítulo se determinaron las mezclas de cada uno de los residuos que presentasen las mejores propiedades y características.

4.1 PROCEDIMIENTO DE ELABORACIÓN DE LOS PROTOTIPOS DE LADRILLOS SINTERIZADOS A 980 °C

4.1.1 Proceso de homogenización

Debido a que el procedimiento de mezcla se realizó en recipientes cilíndricos los cuales fueron sometidos a rotación a una velocidad de 60 RPM; fue necesario realizar un procedimiento de criterio de homogenización, que consistió en observar la diferencia de color entre estratos de material recolectados a distinta profundidad del recipiente utilizado para mezclar. La Tabla 6 muestra los valores de las 3 coordenadas del color en el sistema CIEL*a*b*, para la mezcla AP-60% RA como ejemplo (esto se realizó para todas las mezclas realizadas), en donde se puede observar claramente que la diferencia es poco significativa después de 60 min de homogenización. Hay que recordar que todas las materias primas previas al mezclado fueron disgregadas hasta presentar tamaños inferiores a las 450 µm y la densidad específica de las materias primas es muy cercana, lo cual facilita el homogenizado de las materias primas. El tiempo del proceso fue de 60 min y se consideró adecuado debido a que todas las mezclas presentaron bajas diferencias significativas de color.

Tabla 6. Mediciones de color de los estratos para la muestra AP- RA 60% después de 60 min de homogenización.

Estrato	L*	a*	b*
1	68,21±0,43	5,76±0,43	9,65±0,54
2	68,32±0,65	5,73±0,76	9,63±0,65
3	68,22±0,21	5,71±0,56	9,62±0,34

4.1.2 Efecto de la adición de los residuos sobre las propiedades de plasticidad de la arcilla para fabricación de ladrillos (AP)

En la Tabla 7 se resumen los resultados de los límites de Atterberg para las mezclas elaboradas. La Figura 32, permite predecir el efecto de la adición de los residuos sobre la trabajabilidad plástica de pastas cerámicas elaboradas con las mezclas establecidas. Se resalta también las condiciones de plasticidad encontradas para cada materia prima de manera independiente, como se evidencia en la Figura 30 del Capítulo 3.

Para la adición de los distintos porcentajes de residuos RC se observa que en Figura 32a que las mezclas con un 40, 50, 60 y 100% de RC en peso encuentran en la zona demarcada como moldeado aceptable y se resalta que la mezcla de AP- RC 60 %, es la que más se acerca al moldeado óptimo, lo cual se encuentra un beneficio importante en esta incorporación de este residuo.

Por parte de las mezclas con residuos RA, se presenta una modificación importante, en la adecuación para la formación de pastas cerámicas, la Figura 32b pone en evidencia las condiciones de plasticidad; todas las condiciones de mezcla presentan condiciones de moldeado aceptable y se observa que con la incorporación de estos residuos aumenta de manera directa la magnitud del índice de plasticidad de las pastas elaboradas; encontrándose que para 40, 50 y 60% de RA en peso , acercan de manera importante a las zonas de moldeado óptimo, lo cual puede resultar benéfico para las condiciones de trabajabilidad de la materia prima. También cabe mencionar que la pasta elaborada con 100% de RA en peso presenta condiciones de plasticidad no apta para la elaboración de elementos de mampostería por extrusión.

Para las mezclas con RF se presentan las condiciones de conformado plástico en la Figura 32c, donde las mezclas de 10 y 20 % en peso de RF en peso presentan condiciones de "moldeo óptimo", lo cual es un resultado favorable indicando que la incorporación de este residuo podría favorecer las condiciones de trabajabilidad plástica, en el caso de la mezcla de AP- RF 30% no se presenta un importante efecto y en este caso parecen verse reducidos los valores de tanto el límite plástico como del índice de plasticidad probablemente causando una falta de cohesión entre las partículas de la pasta. Para finalizar, se recuerda que no se determinaron los resultados de 100 % de RF en peso debido a sus inexistentes condiciones de plasticidad.

Tabla 7. Resultados de Límites de Atterberg para las mezclas estudiadas.

Límites de Atterberg	Mezclas con RC			Mezclas con RA			Mezclas con RF		
	40%	50%	60%	40%	50%	60%	10%	20%	30%
Límite Plástico (LP)	23,62 ±0,62	20,93 ±0,92	22,35 ±0,74	24,70 ±0,33	27,12 ±0,26	27,07 ±0,98	19,48 ±0,44	17,08 ±1,19	15,66 ±0,52
Límite Líquido (LL)	33,67 ±0,67	34,97 ±0,95	35,67 ±0,76	39,47 ±0,15	42,93 ±0,65	43,27 ±0,78	35,75 ±3,15	28,10 ±1,08	27,03 ±0,19
Índice Plástico (IP)*	10,05	14,04	13,32	14,76	15,81	16,20	16,27	17,08	11,37

*Calculado a partir de los valores promedios de LP y LL.

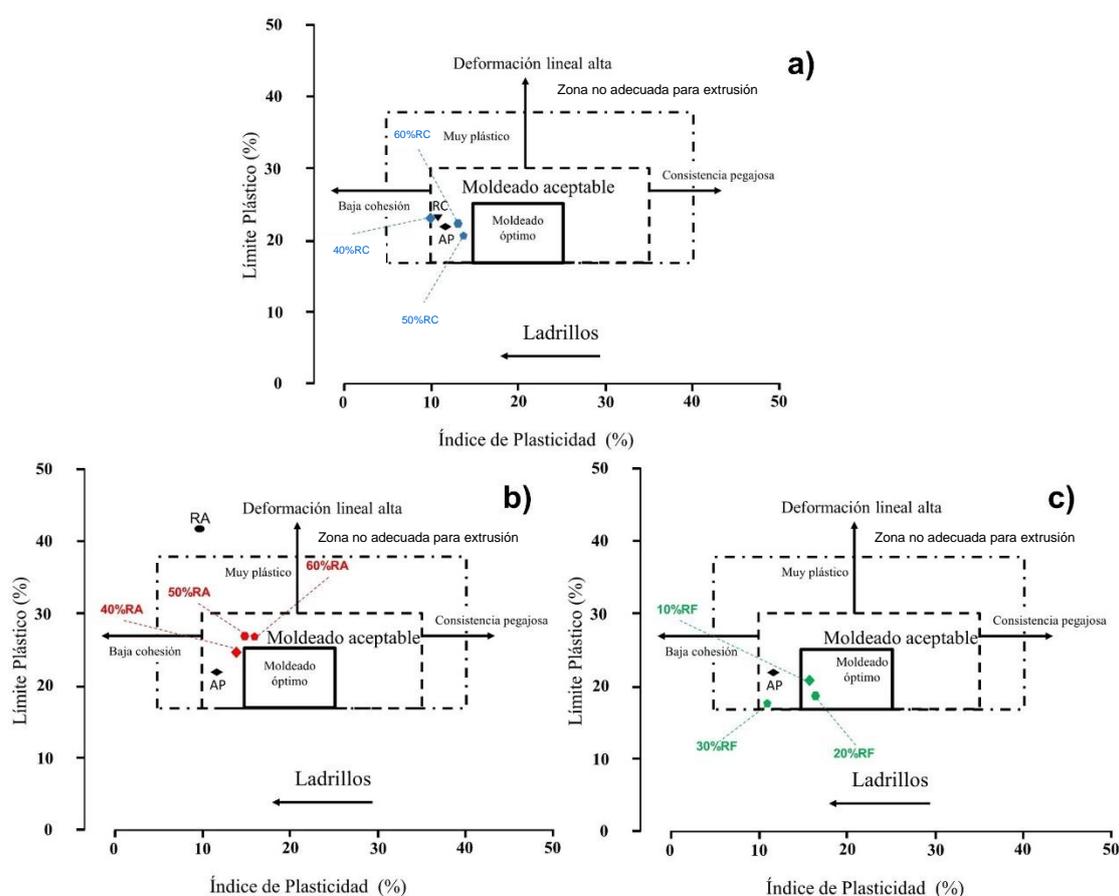


Figura 32. Efecto de la incorporación de residuos sobre la predicción de moldeo por extrusión a) RC, b) RA y c) RF.

4.1.3 Procedimiento de prensado y sinterización de los prototipos de ladrillos

La Figura 33a muestra ejemplos de los prototipos en verde, los cuales fueron elaborados por prensado uniaxial, empleando moldes o matrices con una geometría prismática, la cual es similar a los elementos estudiados en trabajos realizados por algunos autores consultados en la literatura disponible [6], [86], [98]. Debido a que las muestras fueron preparadas sin realizar ninguna adición de humedad, el cambio dimensional presentado por las muestras durante un secado de más de 24 h fue casi indetectable. Figura 40

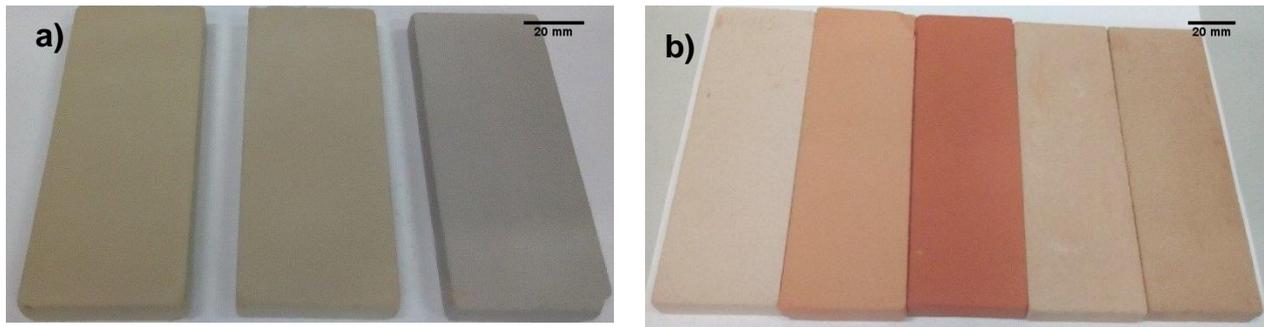


Figura 33. Prototipos estudiados a) en verde b) sinterizados.

Como el objetivo de este capítulo es identificar los porcentajes de residuos mineros que permitieran elaborar prototipos de mampostería con el mejor conjunto de propiedades establecidas por la norma NTC-4017 (Norma que establece los métodos para muestreo y ensayos de unidades de mampostería y otros productos de arcilla); se presenta una caracterización de las fases cristalinas, propiedades físicas y resistencia a esfuerzos de flexión de los prototipos sinterizados a 980 °C, que corresponde a una temperatura de referencia industrial.

4.2 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE LOS RESIDUOS SOBRE LAS ESPECIES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

Debido a que los procedimientos de sinterización generan en las muestras un conjunto de transformaciones de fases cristalinas producto de la descomposición de algunos filosilicatos y otras fases cristalinas de tecto aluminosilicatos feldespatos, en este análisis se observaron las principales fases cristalinas. Por parte del sistema RC se realizó el análisis únicamente de difracción de rayos X a una muestra representativa de AP- RC 60 %, para el caso RA se tomó también la muestra AP- RA 40 % y finalmente para el sistema RF se analizó la muestra AP- RF 10 % como se muestran en la Figura 34. Estas muestras fueron seleccionadas como representativas de cada uno de los prototipos de los diferentes sistemas, debido a que presentan las mejores características y propiedades generales, como en ítems posteriores se mostrarán, además por la limitación de ensayos disponibles. Los resultados de cuantificación de las fases cristalinas identificadas se presentan en la Tabla 8.

La Figura 34a evidencia el difractograma perteneciente a la muestra de comparación interna AP, en la cual se puede observar con claridad las fases cristalinas generadas después del proceso térmico. Se puede ver la aparición de la mullita, la cual se genera a partir de la interacción de tipo difusiva entre átomos pertenecientes a las láminas libres de silicatos y aluminatos que surgen de manera posterior a la descomposición de la caolinita presente de manera inicial en la materia prima, ver Figura 20. Por otro lado, se identifica la albita, la cual es una fase cristalina perteneciente a la familia de las plagioclasas feldespáticas. También, se presenta la fase hematita, que se forma comúnmente después de la descomposición de los distintos filosilicatos [42][127]. Finalmente se presenta el óxido de sílice en su forma cristalina del cuarzo. Como era de esperarse en este difractograma no se identificó ningún filoaluminosilicato, los cuales posiblemente se han degradado y transformado en otras fases cristalinas.

Por parte del AP-RC 60 % se observan un conjunto de fases cristalinas similares a las presentadas por la muestra AP como se observa en la Figura 34b, donde la diferencia

fundamental entre estas muestras se centra en el porcentaje de formación de mullita en este sistema, donde el porcentaje es de 9,3 % el cual es menor al 14,5 % que posee la muestra de comparación interna AP. También se resalta un mayor contenido de hematita comparado con la muestra de control interno como se cómo se puede ver en la Tabla 8, de nuevo, no se observa el filoalumosilicato caolinita en el difractograma como si aparecía en los resultados de la materia prima, como se detalló previamente en las Figura 20 y Figura 21 para AP y RC de manera respectiva.

Para el sistema RA los resultados de DRX se observan en la Figura 34c para la muestra AP- RA 40% y para este caso, la formación de mullita se presentó en un 11,2 %, la clorita no fue detectada en esta muestra, lo cual puede indicar su respectiva deshidroxilación y degradación. Por otro lado, existe un alto contenido de hematita de 15,9 %, lo cual podría dar lugar a una pieza de tonos rojizos, no se presenta ni la hastingita ni la oligoclasa, las cuales se encontraban en la muestra sin sinterizar, ver Figura 22, y esto debido a que posiblemente se han transformado en albita [121]. Lo que podría explicar el contenido de esta, que se evidencia en la Tabla 8.

Para el caso de la muestra AP-RF 10 % se presenta el más alto contenido de albita, y esto se asocia a la presencia de esta fase en el contenido inicial como albita cálcica (ver Figura 23 en el Capítulo 3). Por otro lado, el contenido de la mullita presentada por la muestra AP-RF 10 % es la más baja, lo cual parece indicar que la incorporación de los residuos RF no parece favorecer la formación de esta fase cristalina de altas propiedades mecánicas y térmicas, ya que a diferencia de los otros residuos y la muestra AP, esta no presenta caolinita o moscovita, las cuales son precursores de mullita, ver Figura 23. Otro resultado adicional es la desaparición de la especie asociada a un reactivo de flotación, debido a que no se detectó en el difractograma mostrado en la Figura 34d, lo cual puede indicar que dicha especie se ha degradado o se ha convertido en especies amorfas no identificables por esta técnica de difracción de rayos X.

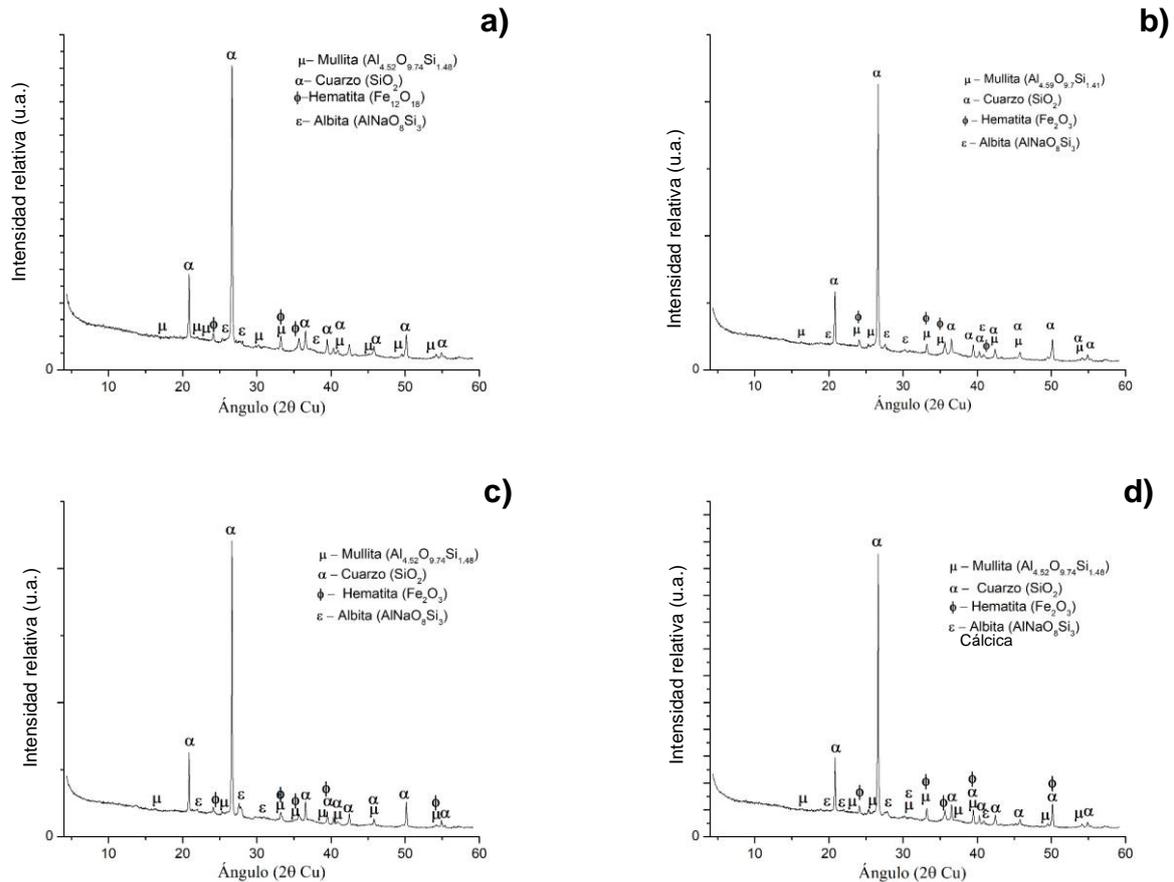


Figura 34. Difractogramas de los prototipos de ladrillos sinterizados a 980 °C, a) AP b) AP-RC 60 %, c) AP-RA 40 % y d) AP-RF 10 %.

Tabla 8. Resultados de cuantificación en peso de fases cristalinas de los prototipos sinterizados a 980 °C, determinadas a partir del método Rietveld.

Fase cristalina	AP	AP- RC 60 %	AP- RA 40 %	AP- RF 10 %
Mullita (%)	14,5	9,3	11,2	8,7
Cuarzo (%)	75,1	74,2	61,0	69,0
Hematita (%)	5,8	11,6	15,9	5,3
Albita (%)	4,6	5,0	11,9	17,0
W_R (%)	7,25567	7,6399	7,43469	7,43469

4.3 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE LOS RESIDUOS SOBRE LA CONTRACCIÓN, POSTERIOR A LA SINTERIZACIÓN A 980 °C

Debido a que en esta etapa se estudiaron diferentes adiciones de RC, RA y RF se describirán de manera separada para ahondar en los detalles presentados. El fenómeno de contracción en quema para este tipo de materiales puede verse afectado notablemente por el contenido de algunos minerales que puedan presentar cada una de las muestras, así como los distintos fenómenos de sinterización, la generación de flujo plástico y difusión de átomos en la superficie de las partículas [128], [129]. Como ejemplo se tiene el caso del cuarzo que en altas proporciones presenta una tendencia a disminuir los valores de contracción, debido a la alta estabilidad térmica que presenta esta especie cristalina. Además, de la transformación de algunas especies cristalinas de la familia de los

aluminosilicatos feldespáticos, los cuales al descomponerse aumentan la contracción de las muestras de manera posterior al procedimiento de sinterización debido al importante efecto fundente de estos [130], [131].

Por otra parte, el tamaño promedio de partícula del material de partida también puede afectar de manera directa la contracción y la densificación del prototipo, ya que una distribución granulométrica más fina genera un aumento del área superficial disponible a la vez que se pueden favorecer los fenómenos difusivos [132]. Los tamaños de partícula en el caso de la muestra AP presentan una distribución más fina como se determinó en el ítem 3.3.1 y además, según los resultados de caracterización mineralógica encontrados en el ítem 3.2.4.1, AP presenta mayoritariamente caolinita y moscovita (85,5 % entre las dos) y cuarzo en un porcentaje del 13,8 % como también se expresa en el texto del ítem mencionado. Cabe resaltar que la mayoría de los filosilicatos laminares poseen grupos de hidroxilos los cuales se descomponen debido a las altas temperaturas, causando así una reducción de las dimensiones de dichos cristales [133].

El efecto de la incorporación de los residuos de RC en las mezclas para la elaboración de prototipos de ladrillos se puede observar en la Figura 35a y se observa que la mezcla AP-RC 60 % alcanza un valor de contracción cercano al 1,0%, el cual es significativamente inferior a los $1,6\pm 0,2$ % presentado por la AP. En cuanto al porcentaje contracción presentado por los prototipos de 100 % RC, éstos alcanzan una contracción lineal que no es significativamente distinta a la presentada por la muestra AP. Los valores encontrados en este ítem son comparables a los presentados en la literatura para materiales sinterizados a temperaturas similares [86], [88], [103]. Si se contrastan estos resultados con las fases cristalinas presentadas por la muestra RC las cuales consisten en un 46,1 % de cuarzo; y 51,3 % de caolinita en peso, como se observa en el texto del ítem 3.2.4.2. Lo anterior, permite sugerir que es la formación de mineral producto del tratamiento, lo que puede generar de manera central la contracción que sufren los prototipos.

En el caso de la adición de los residuos de aluvión (RA), en la Figura 35b se presenta una reducción de la contracción con el aumento del porcentaje en peso de este residuo sin una tendencia clara. Los prototipos con un 40 % de RA en peso presentan la menor contracción y este valor va aumentando ligeramente para los prototipos de 50, 60 y 100 % en peso, no obstante se realizó un análisis de varianza (Anova) para los prototipos de 40, 50, 60 y 100 % de RA en peso, dando un valor-P = 0,7643, lo cual indica que no se presenta una diferenciación estadísticamente significativa (cuando el valor-P es mayor a 0,5 significa que no existe una diferencia entre los resultados de contracción posterior a la quema), lo cual rectifica lo observado en la Figura 32b. Otro resultado destacable consiste en que los valores de los prototipos que incluyen RA son siempre inferiores al conjunto correspondiente a AP.

Además, es de resaltar que en la mayoría de los resultados se presenta una desviación más amplia en estos prototipos con RA, que los presentados por las mezclas realizadas con los residuos RC, lo cual pueda asociarse a los tamaños medios de partícula (D_{50}) de la muestra RA ya que esta presenta una distribución de tamaños superiores a la presentados por el residuo RC y la muestra AP, como se evidencia en la Figura 25. También, existen posibles efectos de las fases cristalinas presentes inicialmente en la muestra RA, ya que se encuentran la hastingita y la oligoclasa, las cuales pertenecen a la familia de los feldespatos como se ve en la Figura 22, así como la presencia del cuarzo, el cual de manera comparativa con las muestras AP y RC que no permiten obtener valores de contracción

más altos y posiblemente la sinterización a mayor temperatura permita un aumento de la densificación, a la vez que la contracción en la quema de los prototipos.

También, se presentan los resultados de contracción de los prototipos elaborados a partir de las mezclas con residuos RF y se observan en la Figura 35c. Es de destacar la tendencia a la disminución de la contracción de los prototipos de 10, 20 y 30 % en peso de RF, la cual es generada por el procedimiento de sinterización, aunque no es posible identificar una diferencia estadística entre los valores encontrados para los prototipos con 10, 20 y 30 % de RF en peso. Por otro lado, es destacable en el hecho de que estos prototipos que incluyen RF presentan valores de contracción más muy bajos si se comparan con los obtenidos con los otros sistemas (RC y RA).

Cabe aclarar que en la mayoría de los procesos de manufactura se considera adecuado que los valores de contracción sean bajos debido a que este hecho puede garantizar una mayor estabilidad dimensional de este tipo de elementos conformados en verde. Sin embargo, al ser el cuarzo el principal componente cristalino en la muestra RF como se expresó en el texto del ítem 3.2.4.4, es posible suponer que se presenta una falta de sinterización de los prototipos y de cohesión entre las partículas de las materias primas que incluyen al residuo RF [134].

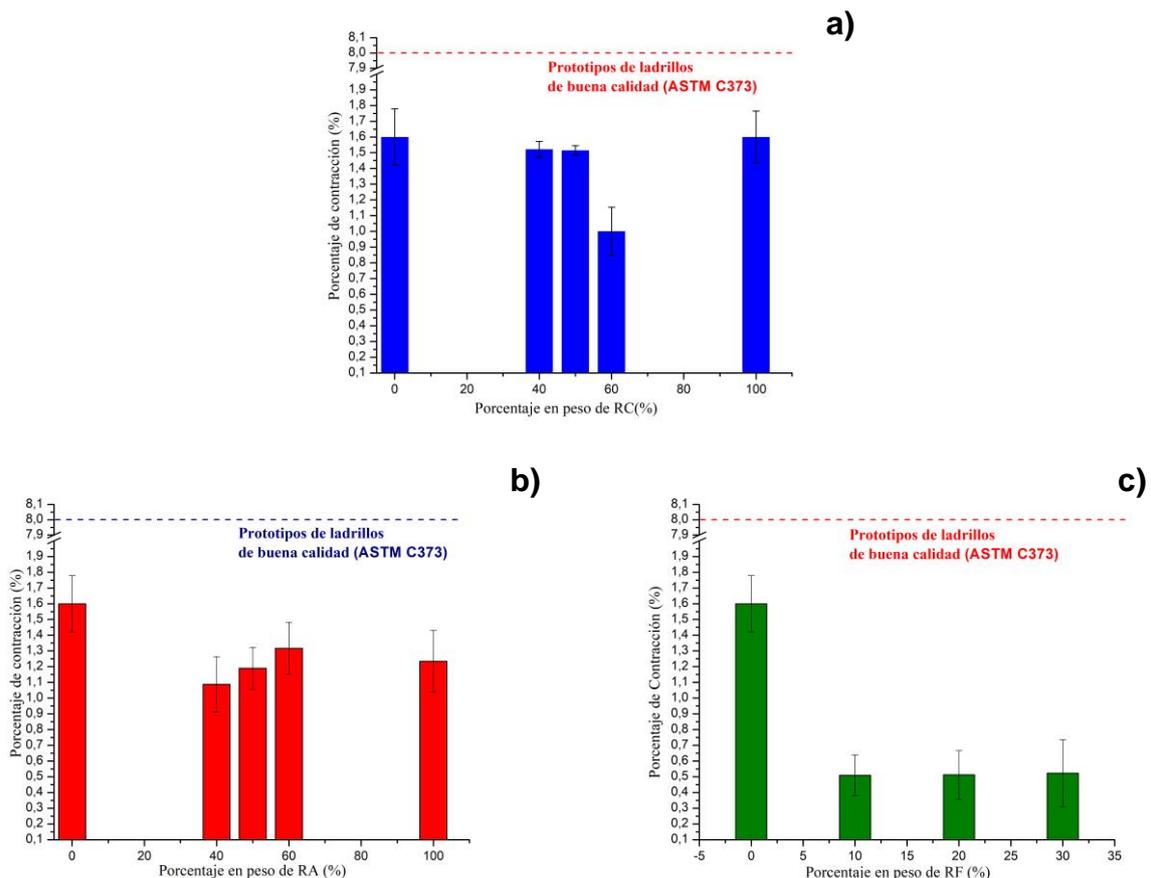


Figura 35. Efecto de la incorporación de los residuos sobre la contracción a 980 °C a) RC, b) RA y c) RF.

4.4 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS SOBRE LA ABSORCIÓN DE HUMEDAD Y POROSIDAD APARENTE DE LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

La facilidad de ingreso del agua ambiental al interior de las estructuras que componen los prototipos de ladrillos es un factor crítico a controlar, ya que ello afecta de manera directa la durabilidad de los prototipos estudiados cuando estos son sometidos a fenómenos de meteorización o deterioro en ambientes de alta humedad. El efecto de las diferentes incorporaciones de RC sobre el porcentaje de absorción de humedad de los prototipos sinterizados a 980 °C se presenta en la Figura 36a, donde inicialmente se puede identificar que hay un aumento de esta propiedad en función del incremento de porcentaje de RC en peso, como se observa para los prototipos elaborados con 50 % en peso de RC presentan los valores más altos del porcentaje de absorción de humedad en este sistema y por tanto es poco recomendable para emplearlos como elementos de mampostería. Los prototipos con un 60% en peso de RC, presentan una reducción del porcentaje de absorción de humedad, respecto a los prototipos anteriormente descritos.

Los prototipos con un 60% de RC en peso al igual que los elaborados con 100 % en peso de RC cumplen de manera adecuada los criterios de la norma ASTM C373, siendo esta la que describe la prueba estandarizada para la determinación de la absorción de agua y propiedades asociadas al método de ebullición para baldosas cerámicas y productos de mampostería; esta sugiere que el porcentaje de absorción de humedad no debería superar el 20 % en peso, se resalta que no se puede identificar una diferenciación estadística entre los prototipos de AP, 60 y 100 % de RC, ya que el valor-P del análisis de varianza realizado es de 1,1524.

En el caso de los prototipos elaborados con RA sinterizados a 980 °C, se presenta una tendencia al aumento del porcentaje de absorción de humedad a excepción de los prototipos de 40 y 50 % en peso de RA, los cuales poseen valores muy similares desde el punto estadístico (Anova de 0,9443) a los obtenidos para las muestras de control interno AP. Los valores descritos anteriormente no superan los rangos establecidos por la norma ASTM C373. Sin embargo, para los prototipos elaborados con un 60 y 100 % en peso de RA, el porcentaje de absorción de humedad alcanza valores de esta propiedad que superan de manera notable el valor crítico establecido por la norma ASTM, lo cual se evidencia en la Figura 36b. Para terminar, se resalta que los valores de absorción más elevados en este sistema corresponden a los prototipos de 100 % RA en peso.

Para los prototipos que se elaboraron incorporando RF y que se sinterizaron a 980 °C (Figura 36c), se logra identificar una mayor tendencia a aumentar el porcentaje de absorción con el incremento de RF, alcanzando por los prototipos de 10 y 20 % en peso de RF resultados muy cercanos al valor crítico establecido por la norma ASTM C373 y por parte de los prototipos con un 30 % en peso de RF se generan valores que son superiores al valor crítico sugerido, por tanto estos últimos prototipos de este sistema RF no serían adecuados si son sinterizados a 980 °C

En la Figura 37 se presentan los resultados de la porosidad aparente para los prototipos sinterizados a 980 °C que fueron estudiados en esta etapa, donde se observa un comportamiento muy similar al encontrado para la absorción de humedad, ya que ambas características entregan un conjunto de información relacionada de manera directa con el volumen de porosidades abiertas a la superficie. Como resultados se encuentra que la

incorporación de RC en todas las mezclas elaboradas genera elementos de mampostería con una calidad aceptable según los criterios establecidos por la norma ASTM C373, como se puede ver en la Figura 37a, claro que estos resultados hay que analizarlos en su conjunto con otras propiedades y no deben de ser análisis aislados.

La incorporación de RA en los prototipos de ladrillos causa un incremento de la porosidad aparente respecto a las muestras de AP. Se destaca que la incorporación de 40 % en peso de RA, permite elaborar prototipos sinterizados a 980 °C con valores de porosidad aparente mayores a las de AP, pero considerablemente inferiores al valor crítico establecido por la norma ASTM C373, significando esto que dichos prototipos presentan una buena calidad, Se realizó un Anova para identificar las diferencias estadísticas presentadas por los prototipos con un 40, 50 y 60 % en peso de RA, donde el valor-P es de 0,0332, el cual es inferior a 0,5 indicando que hay un conjunto que presenta una diferencia identificable la cual es la muestra con 40 % de RA en peso.

Por otra parte, las incorporaciones de 50 y 60 % de RA presentan valores que, si se acercan a la condición crítica de referencia, principalmente por el rango la desviación estándar de dichos resultados, lo cual no permite garantizar que se traten de elementos de buena calidad en función de la norma ASTM C373. Todo lo anterior se expresa en la Figura 37b. Sobra decir, que no es adecuado el resultado para el 100 % de RA debido a presentar valores considerablemente elevados.

Finalmente, la adición de RF de manera similar a lo encontrado para el porcentaje de humedad, genera un aumento de la porosidad aparente que si supera en todos los casos los valores críticos establecidos por la norma ASTM C373. Lo cual es debido, probablemente a un aumento significativo del volumen de los poros abiertos en los prototipos elaborados con un 10, 20 y 30 % en peso de RF, lo cual afecta la calidad de los elementos elaborados, lo anterior se puede observar en la Figura 37c, los resultados del análisis de varianza realizados para estos prototipos indica que hay un cambio estadísticamente significativo causado por RF, con un valor-P de 0,0428, donde las muestras con 30 % de RF en peso son muy diferenciables de las similares con un 10 y 20 % respectivamente.

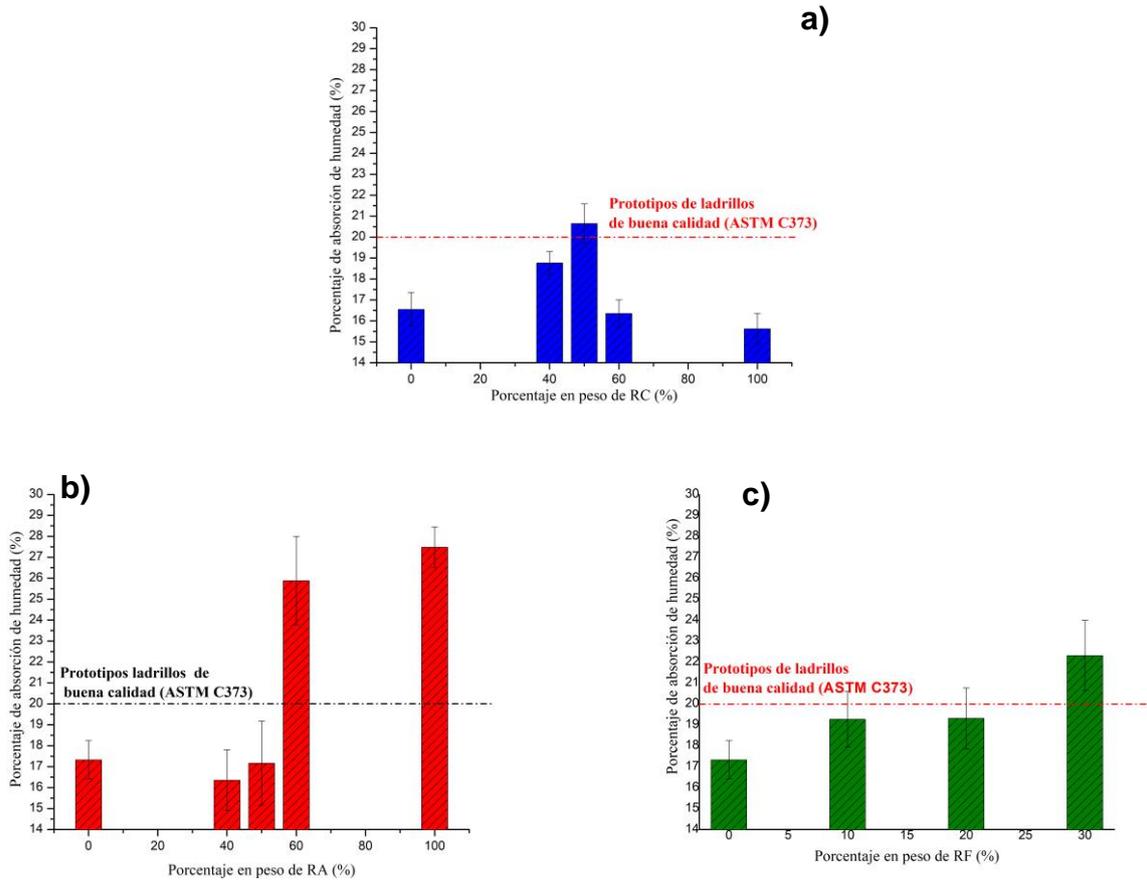


Figura 36. Resultados de porcentaje de absorción de humedad para los prototipos de: a) Incorporación de RC, b) Incorporación de RA y c) Incorporación de RF.

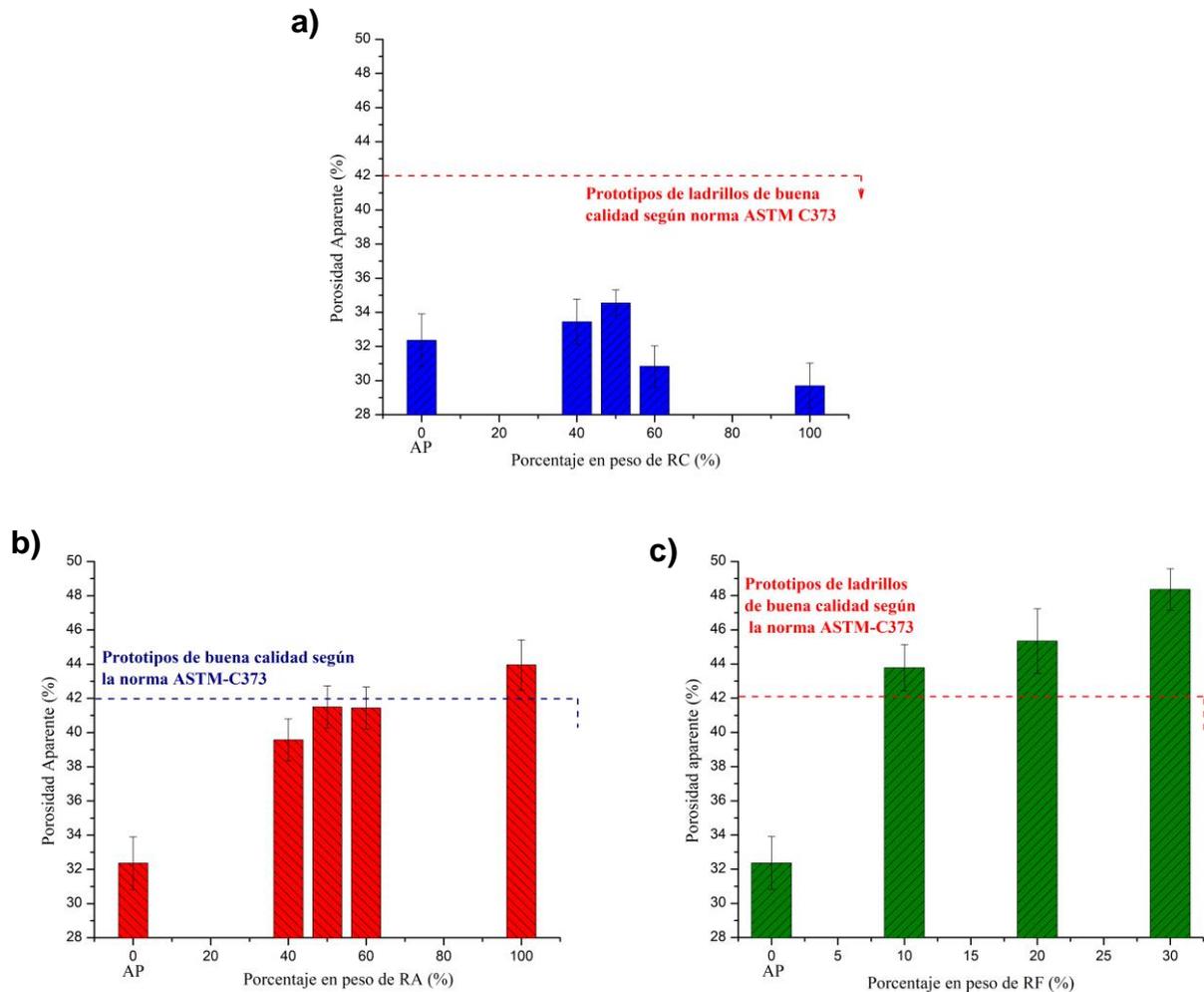


Figura 37. Resultados de porcentaje de porosidad aparente para los prototipos elaborados incorporando: a) RC, b) RA y c) RF.

4.5 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS SOBRE LA DENSIDAD APARENTE DE LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

La densidad de los prototipos es un factor de suprema importancia ya que este parámetro describe como se distribuye la masa en un volumen unitario definido de cada uno de los especímenes analizados, desde el punto de vista de la norma ASTM C 67, que establece los lineamientos estándar para unidades de mampostería y hormigón, la cual permite categorizar los ladrillos cerámicos en función de esta propiedad: los prototipos con densidades menores a $1,68 \text{ g/cm}^3$ se consideran como ligeros; con densidades entre los $1,68$ y $2,00 \text{ g/cm}^3$ se consideran como ladrillos de densidad media y finalmente los que presentan densidades superiores a $2,00$ son considerados como prototipos de densidad normal. Lo anterior tiene una utilidad central en la correcta selección de elementos que cumplan requerimientos específicos para construcciones especializadas.

La densidad aparente de los prototipos del sistema RC sinterizados a 980 °C parece no ser muy afectada por la adición del residuo, como ejemplo los prototipos con un 60 y 100 % de RC en peso presentan cambios poco significativos sobre el valor de esta propiedad, como se puede ver en la Figura 38a. Los prototipos que poseen incorporaciones de 40 y de 50 % presentan valores de densidad ligeramente más bajos si se comparan con los semejantes

de AP, lo cual se asocia a unos valores de porosidad aparente superiores en el caso de las muestras de 40 y 50 % de RC en peso, como se logró identificar de manera similar en los ítems anteriores. Los resultados del análisis de varianza (Anova) permiten identificar que si existe una diferencia estadística significativa entre los prototipos elaborados con las diferentes condiciones del sistema RC y como se esperaba con un 40 y 50 % de RC en peso se identifica la diferencia estadística más importante respecto al conjunto descrito. Sin embargo, no se observa esta diferencia entre las condiciones de 60 y 100 % de RC en peso y AP. Para terminar, se resalta que todo el conjunto de elementos puede considerarse de densidad media, según los criterios de la norma ASTM C90. Además, los resultados encontrados son comparables con los encontrados para prototipos con magnitudes similares en la literatura del tema [3], [86], [135].

Para el sistema RA, como se muestra en la Figura 38b, la incorporación de RA parece generar un efecto de reducción de la densidad de los prototipos como se observa para los prototipos con un 40 % RA en peso, siendo estos considerados de densidad media al igual que los prototipos de AP, según la norma ASTM C90. Por otra parte, para porcentajes de 50 y 60 % de RA en peso, los valores indican que se categorizan como elementos de baja densidad como se observa en la Figura 38b. Otro detalle de importancia se centra en los resultados de las muestras elaboradas con un 100 % de RA ya que poseen la menor densidad encontrada para todas las muestras de este sistema de prototipos sinterizados a 980 °C, lo cual es coherente con los resultados de porosidad descritos en el ítem anterior.

Finalmente, los residuos RF no parecen generar un efecto tan marcado sobre la densidad aparente en comparación con los otros sistemas, esto debido a que no se presenta un cambio identificable para los elementos de 10, 20 y 30 % de RF en peso, lo cual implica que posiblemente en este caso que las partículas gruesas y densas pertenecientes a RF disminuyen el efecto de la pérdida de densidad causado por la porosidad aparente de los prototipos. Los resultados de densidad aparente se exponen en la Figura 38c. Aunque este resultado no es consecuente con los valores de porosidad aparente y absorción de humedad.

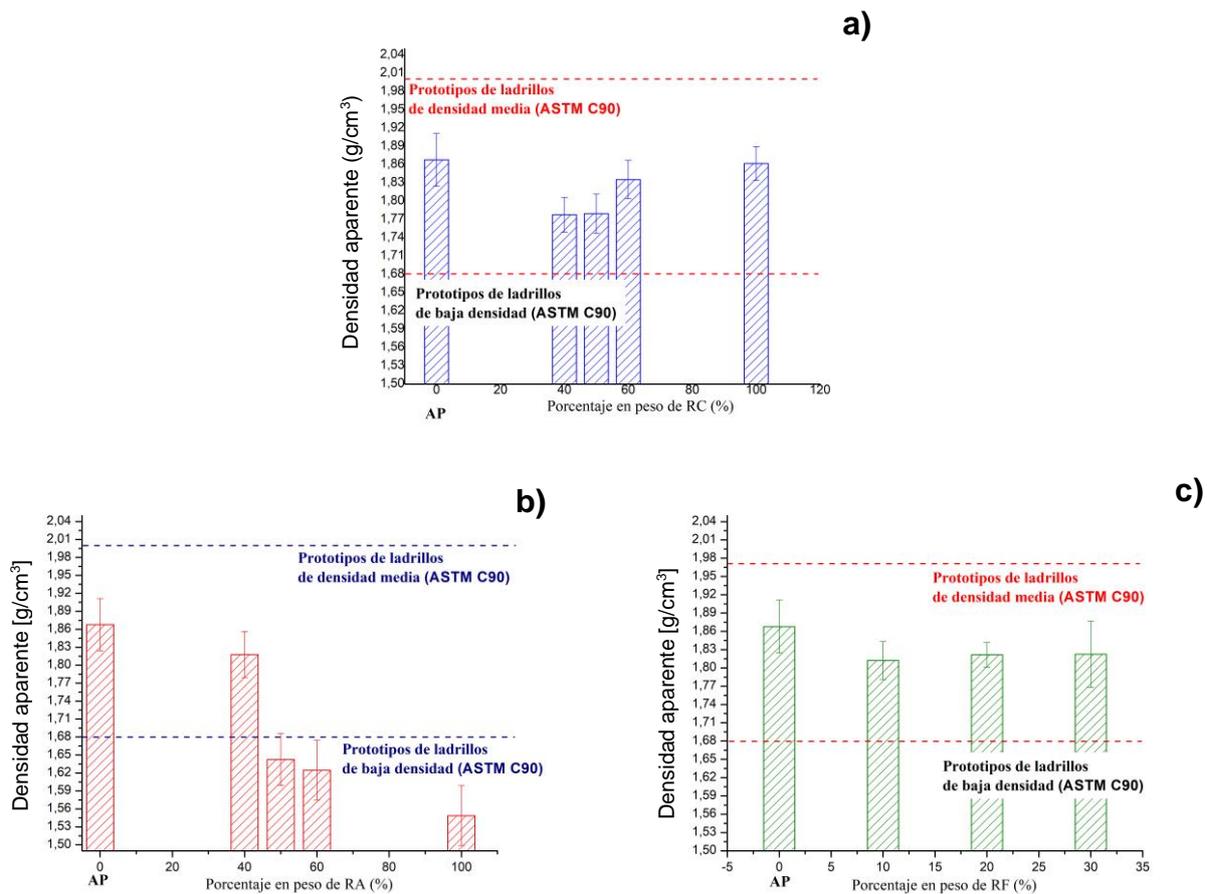


Figura 38. Resultados de densidad tipo **aparente** para todos los prototipos elaborados: a) RC, b) RA y c) RF.

4.6 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS SOBRE EL MÓDULO DE RUPTURA (MOR) DE LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

En la Figura 39 se presentan los resultados de los ensayos de flexión a tres puntos para los diferentes prototipos estudiados, en este caso se presentan las diferentes tendencias que permiten identificar el comportamiento mecánico generado por la adicción de los porcentajes de los residuos empleados. En el caso de las mezclas con RC cuyos resultados se muestran en la Figura 39a se observa un comportamiento no lineal en los valores del módulo de ruptura, donde la variabilidad se puede relacionar principalmente con el porcentaje de porosidad aparente de los prototipos (ver Figura 37a), debido a que para la mezcla de 40 y 50 % en peso de RC se presentan los valores de MOR más bajos y un porcentaje de porosidad alto, también estos resultados son coherentes con la densidad aparente de los prototipos (Figura 38a), ya que de nuevo las muestras con 40 y 50 % de RC presentan los valores más bajos en esta propiedad. Las muestras elaboradas con un 40 % de RC presentan el módulo de ruptura de menor magnitud en este sistema y es inferior al valor crítico de 1 MPa, lo cual concuerda con los resultados de porosidad aparente de los prototipos, siendo este conjunto el que presenta los valores más altos (ver Figura 37a). Lo anterior, posiblemente pueda significar que los distintos poros presentes en el material permiten la propagación más rápida de las grietas generadas durante el ensayo a través del prototipo.

La mezcla con 60 % de RC en peso muestra un importante incremento en el valor promedio del módulo de ruptura, respecto a la muestra de control interno AP, también se resalta que las muestras con 100% en peso de RC presentan los módulos de ruptura más elevados en este sistema alcanzando valores de $2,4 \pm 0,2$ MPa como se observa en la Figura 39a. Los resultados de MOR para las muestras con un 60 y 100 % en peso de RC se pueden relacionar con la porosidad aparente de las mismas (ver Figura 38a), lo que permite afirmar que a menor porosidad aparente, se pueden obtener elementos con una posible mayor resistencia mecánica a la flexión, cabe mencionar que en la literatura se reportan resultados en rangos similares para prototipos de ladrillos y que son siempre superiores al valor crítico de referencia, el cual es de 1 MPa [3].

Por parte de los prototipos elaborados con las diferentes incorporaciones de RA y sinterizados a 980 °C parecen presentar una disminución gradual de la resistencia a la flexión con el aumento del porcentaje del residuo y respecto a las muestras de control interno AP, ver Figura 39b. Estos cambios pueden relacionarse con el conjunto de propiedades estudiadas anteriormente en este capítulo. Las mezclas de 40, 60 y 100 % de RA en peso presentan valores del módulo de ruptura que van disminuyendo con la incorporación de RA y esto se relaciona con la porosidad aparente de estas muestras que también se incrementa RA (ver Figura 37b), lo cual es coherente con el análisis que se realizó en el sistema anterior.

El menor módulo de ruptura entre los prototipos elaborados del sistema RA se obtiene con 50 % de RA en peso (ver Figura 39b); lo cual posiblemente pueda asociarse a una elevada porosidad aparente como se observa en la Figura 37b, a la vez que una densidad aparente baja (ver Figura 38b), lo que puede generar una posible menor resistencia mecánica de los prototipos, sin embargo esto no es coherente con los resultados encontrados para los otros prototipos del sistema y puede asociarse a parámetros externos a las propiedades determinadas, como posiblemente sea el proceso de conformado y/o homogenizado del material.

Para el caso de la incorporación de RF en los prototipos de ladrillos se observa en la Figura 39c un marcado decaimiento del módulo de ruptura, alcanzando resultados inferiores a los encontrados como críticos en la literatura (1 MPa), principalmente se destaca la baja resistencia presentada por los prototipos elaborados con 30% de RF, los cuales son considerablemente bajos, con un valor medio de $0,4 \pm 0,1$ MPa. Estos resultados pueden relacionarse de nuevo con la alta porosidad que se presenta de manera incremental con la adición de RF y se detalla en la Figura 37c, cabe resaltar que no se identifica la misma relación entre el módulo de ruptura y la densidad aparente de los prototipos (ver Figura 38c), debido a que para esta última no se presenta un efecto tan significativo producido por la incorporación de RF, como si se resalta en las propiedades mecánicas de los prototipos [12], [136].

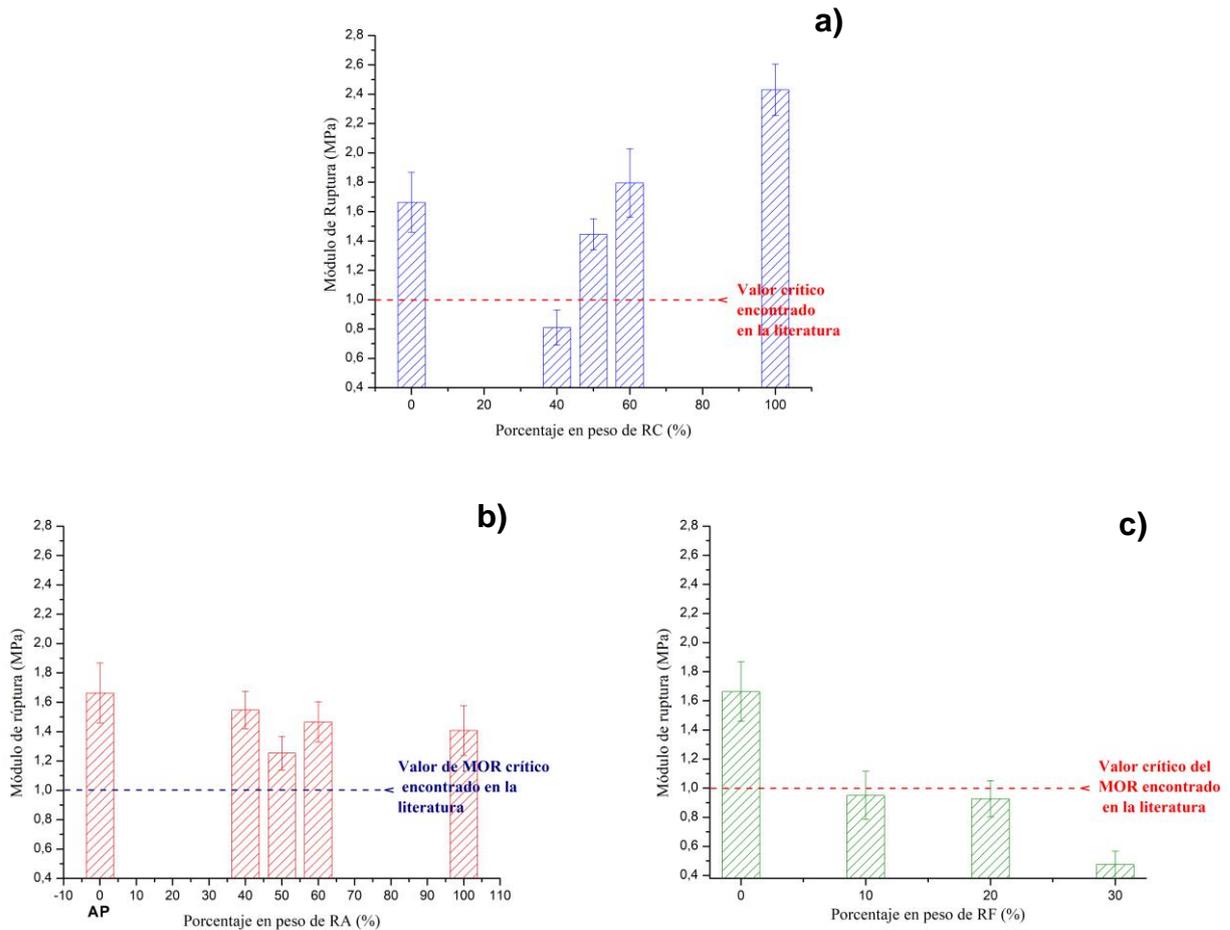


Figura 39. Resultados del Módulo de Ruptura, efecto de la incorporación de a) RC, b) RA y c) RF.

4.7 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS SOBRE EL COLOR DE LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

La Figura 40 permite ejemplificar la coloración general de todos los prototipos elaborados que fueron empleados para la determinación de las propiedades previamente estudiadas durante el capítulo. La Tabla 9 presenta el resumen de las pruebas del color CIEL*a*b* para los prototipos sinterizados a 980 °C, donde se observa inicialmente que el patrón de comparación interna AP presenta una coloración denominada como Naranja grisáceo. Por otro lado, en dicha Tabla se muestran los valores de diferencia de color total que presentan cada prototipo con AP (ΔE_{76ab}) y la columna final da un ejemplo del valor promedio en el sistema RGB, así como el nombre del color que corresponde a cada prototipo. Desde el punto de vista tecnológico, en Colombia y en el mundo no se presenta una normativa técnica para establecer si el color de materiales elaborados con arcilla cocida son un parámetro crítico para la calidad de un prototipo. Por lo tanto, estos resultados solo permiten realizar una diferenciación desde la teoría del color, centrado en la magnitud de esta diferencia. Sin embargo, los resultados permitirán relacionarlos con las especies cristalinas presentes en cada una de las muestras.

A continuación, se describe el efecto de la incorporación de cada uno de los residuos de la minería y para el caso del sistema RC se presenta una tendencia a la reducción de la luminosidad (L^*) con la incorporación de RC, también se aprecia un efecto considerable en

los parámetros (a^*) y (b^*) los cuales se ven aumentados. Los resultados de la colorimetría CIEL^{*}a^{*}b^{*}, permiten identificar que los valores promedio de (ΔE_{76ab}) para los prototipos del sistema RC son: 3,42; 3,46; 5,31 y 5,70 para los prototipos de AP-RC 40, 50, 60 y 100 % en peso de RC respectivamente; y presentan una diferencia “muy notable” (ΔE_{76ab} 3,0-6,0) según lo reportado por López *et all* en 2016 [82].

Desde el punto de vista de las especies mineralógicas presentes en las muestras, las diferencias encontradas pueden relacionarse principalmente a la presencia natural de óxidos de hierro en la muestra RC (sin sinterizar) como se puede ver en la Figura 21, el cual posiblemente puede aportar para la formación de hematita en porcentajes mayores en los prototipos que incluyen RC [129], viéndose esto probablemente representado por valores mayores del parámetro (a^*), siendo este el que describe la tendencia a colores más rojizos y que se conoce que relaciona a los óxidos de hierro [82], si estos resultados se comparan con los obtenidos para los prototipos de AP sinterizados a 980 °C donde los óxidos de hierro se presentan en menores porcentajes, ver en la Tabla 8. Por otro lado, la presencia de la mullita en muchos casos promueve la formación de colores con mayor luminosidad (L^*) y para los prototipos de AP, se presentan porcentajes de mullita superiores respecto a la muestra AP-C 60 % cuando son sinterizados a 980 °C (ver Tabla 8) [10]. Cabe resaltar que en este trabajo no se presentan los resultados de DRX de las muestras de 40, 50 y 100 % de RC en peso sinterizadas a 980 °C. Sin embargo, se estima que la presencia de las fases estudiadas que se incrementan en función del porcentaje del residuo [10], [56].



Figura 40. Ejemplo de los prototipos empleados para determinar las propiedades físicas para las mezclas con residuos a) RC, b) RA y c) RF.

En los residuos RA se encuentra la variación más importante en los tres parámetros (L^* , a^* y b^*), ya que se presentan magnitudes de la diferencia de color total para todas las incorporaciones de RA consideradas como “muy grande” ($\Delta E_{76ab} > 12,0$). El color RGB establecido para las muestras del sistema RA se considera como “Naranja ligeramente desaturado” como se detalla en la Tabla 9, también se resalta los altos valores de a^* y estos se pueden asociar al alto contenido de hematita que presentan las muestras que incluyen a RA, las cuales alcanzan diferencias de más de un 10 % respecto a la muestra AP, como es el caso del prototipo AP-RA 40 %, cuyos porcentajes de especies cristalinas se muestra en la Tabla 8. Otro punto a resaltar es el poco porcentaje de cuarzo presente en la materia prima RA (ver texto del ítem 3.2.4.3), este residuo al participar en las diferentes mezclas, posiblemente genere una disminución del parámetro (L^*) [134].

En el sistema RF se presentan diferencias de color menos notables respecto a la muestra de control interno AP, dicha diferencia de color total para los prototipos que presentan adiciones de RF es considerada como "leve" y perteneciente al rango (ΔE_{76ab} 0,5-1,5) como se observa en la Tabla 9. Para este sistema la similitud de la coloración obtenida parece ser causada por porcentajes de hematita cercanos entre los prototipos del sistema RF y la muestra AP. En específico, la comparación entre las especies cristalinas de la muestra AP-RF 10 % y muestra AP sinterizadas a 980 °C se expresa en la Tabla 8 y en ella se muestra que la hematita difiere en un escaso 0,5 % en peso entre dichas muestras.

Cabe resaltar, que la diferencia entre especies cristalinas como el cuarzo, la albita y la mullita no parecen generar un cambio significativo en las características del color, a excepción del parámetro L^* donde a porcentajes de 30 % de RF en peso parece disminuir ligeramente, como se observa en la Tabla 9. Las muestras con 20 y 30 % de RF en peso no fueron identificadas desde el punto de vista mineralógico, bajo los mismos argumentos de las muestras RC.

Tabla 9. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos sinterizados a 980 °C.

Sistema	Muestra	L*	a*	b*	ΔE_{76ab}	Color en RGB
Patrón de comparación interna AP	AP100%	75,30±0,53	6,52±0,26	14,67±0,83	---	Naranja grisáceo
Mezclas del sistema RC	RC40%	73,32±0,42	7,32±0,16	17,34±0,76	3,42	Naranja ligeramente desaturada
	RC50%	73,02±0,30	7,23±0,06	17,17±0,35	3,46	Naranja ligeramente desaturada
	RC60%	71,36±1,04	7,90±0,24	17,95±0,19	5,31	Naranja ligeramente desaturada
	RC100%	71,01±0,55	8,21±0,15	18,02±0,12	5,70	Naranja ligeramente desaturada
Mezclas del sistema RA	RA40%	68,25±0,48	13,98±0,24	21,62±0,27	12,40	Naranja ligeramente desaturada
	RA50%	67,11±0,76	14,18±0,50	22,71±0,34	13,80	Naranja ligeramente desaturada
	RA60%	67,17±0,13	15,65±0,25	23,40±0,35	15,02	Naranja ligeramente desaturada
	RA100%	61,51±0,65	20,28±0,57	28,44±0,02	23,86	Naranja ligeramente desaturada
Mezclas del sistema RF	RF 10%	75,65±0,29	5,98±0,07	13,62±0,20	1,23	Naranja grisáceo
	RF 20%	75,52±0,61	5,94±0,08	13,49±0,04	1,33	Naranja grisáceo
	RF 30%	73,76±0,26	6,43±0,09	14,53±0,23	1,55	Naranja grisáceo

4.8 SELECCIÓN DE LAS MEZCLAS A EMPLEAR PARA EL PRÓXIMO CAPÍTULO

En este ítem se presenta la selección de las mejores mezclas encontradas para cada uno de los sistemas analizados, en función de todos los resultados de las propiedades estudiadas en este capítulo para los prototipos sinterizados a 980 °C, tratando de buscar las mejores condiciones y/o el equilibrio entre las propiedades encontradas.

Para el sistema RC se selecciona la mezcla AP-RC 60 %, debido a que los elementos elaborados con esta mezcla presentan los mayores módulos de ruptura, la más baja porosidad aparente, absorción de humedad y contracción posterior a la quema, adecuadas condiciones de plasticidad en el conformado; así como una densidad aparente muy similar a los prototipos de control interno AP.

Para el caso del sistema RA se selecciona la mezcla AP-RA 40 %, debido a que poseen los mejores resultados de contracción posterior a la quema, la menor porosidad aparente,

absorción de humedad y la mayor densidad aparente de los prototipos. Además, poseen unas condiciones de trabajabilidad plástica más adecuadas que la muestra AP.

Por parte del sistema RF se encuentra que en la mayoría de las propiedades estudiadas se identifican bajas propiedades generales en elementos sinterizados a 980 °C; ya que se presentan módulos de ruptura inferiores a los encontrados en la literatura como críticos, además los resultados de porosidad aparente y el porcentaje de absorción de humedad son muy cercanos a los sugeridos por la norma. No obstante, se selecciona la mezcla AP-RF 10 % debido a que esta presenta las mejores condiciones generales en este sistema, especialmente en lo que al módulo de ruptura se refiere, respecto a las elaboradas con mayores adiciones de RF. Cabe anotar, que de manera adicional en el próximo capítulo se realizará una reducción del tamaño de partícula de los residuos RF, para alcanzar tamaños inferiores a los 100 μm para así aumentar la probabilidad de interacción y sinterización las partículas que compondrán los prototipos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS PROTOTIPOS DE LADRILLOS ELABORADOS CON LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DE MINERÍA

En este capítulo se realizará el estudio del efecto de la temperatura sobre las propiedades de los prototipos elaborados con las mezclas de residuos de minería. Las mezclas estudiadas fueron establecidas en el ítem 4.8 del capítulo anterior y estas se estudiarán de manera independiente para cada residuo, con el objetivo de identificar las mejores condiciones de tratamiento térmico. Para ello se estudiaron 3 temperaturas de sinterización adicionales las cuales son 950, 1050 y 1100 °C. Adicionalmente, en algunos casos se tuvieron en cuenta los resultados de los prototipos sinterizados a 980 °C (del capítulo anterior) para los análisis de los procedimientos realizados. También es necesario aclarar que para los prototipos sinterizados a 950 °C no fueron incluidos en los análisis microestructurales e infrarrojo debido a que estas muestras presentaban módulos de ruptura muy bajos. También, se buscó realizar un análisis que involucre el cambio de temperatura y si ésta afectó de manera importante las propiedades y las características generales de los prototipos, como es el caso de las fases cristalinas, las características microestructurales y morfológicas, así como el porcentaje de absorción de humedad, la porosidad, la densidad aparente, el color y el módulo de ruptura, entre otras. Posteriormente se describió el modelo de superficie de respuesta generado a partir del diseño de experimentos de tipo factorial establecido en el ítem 2.5.1 en el cual se observaron los efectos de los factores experimentales empleados para este modelo. Siendo estos el porcentaje en peso de cada residuo (en este caso para los sistemas RC y RA) y la temperatura de sinterización. Para el caso del sistema RF solo se evaluaron los prototipos elaborados con la mezcla AP-RF 10 % con variaciones de temperatura y no se realizó un modelo estadístico debido a que a porcentajes mayores de 10 % en peso de RF, la mayoría de los prototipos no presentaban características adecuadas y también porque fue necesario realizar una molienda de este material, lo cual involucraría una fuente de variación que afecta los resultados del modelo.

5.1 ESTUDIO DE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS CON LA MEZCLA AP-RC 60 % SINTERIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

A continuación, se describirán los resultados obtenidos de los diferentes prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 %.

5.1.1 Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 %

En la Figura 41 se presentan los difractogramas de los prototipos de AP-RC 60 % sinterizados a diferentes temperaturas y en la Tabla 10 muestran los porcentajes de cada una de las fases cristalinas obtenidas. También, se tiene en cuenta los resultados presentados en la Figura 34 y la Tabla 8 para los prototipos de esta mezcla sinterizados a 980 °C. Se resalta, como se esperaba, que la formación porcentual de fase mullita aumenta con la temperatura, pasando del 4,6 % en peso generado a 950 °C hasta obtener unos valores de 27,1 y 34,9 % en peso para las temperaturas de 1050 °C y 1100 °C de manera respectiva, lo cual puede asociarse al incremento de los fenómenos difusivos producto de la mayor energía disponible de una sinterización y descomposición de especies cristalinas presentes en la materia prima (ver Figura 20 y Figura 21).

En la literatura se sugiere que a 1050 °C se asegura la formación de mullita primaria y a mayores temperaturas se puede presentar crecimientos de cristales de mullita secundaria [137], [138]. Se observa también, que con el aumento de la temperatura se reduce el porcentaje de la fase cristalina del cuarzo, lo cual permite pensar que se presentó una posible participación de esta en la formación de la mullita [139], al igual que a 1100 °C aparece la cristobalita, siendo esta un polimorfo de la sílice que se genera a alta temperatura [140]. Además, se presenta una reducción en la fase hematita con la sinterización a mayor temperatura y esto puede asociarse a una posible transformación de fases amorfas de óxidos de hierro de la misma [141].

A 1100 °C se presenta la eliminación de la fase albita [93], la cual puede haberse transformado en una fase fundida y aparece la fase cristalina anortclasa, la cual pertenece a la familia de los feldspatos y que alcanza un porcentaje del 3,9 % en peso. Este mineral no se pudo identificar en las muestras sin ningún procedimiento de sinterización (materia prima), lo cual puede deberse a posibles solapamientos de los picos correspondientes a esta fase con los presentados por otros filosilicatos presentes en la muestra y que a las temperaturas de sinterización se descomponen, mientras que la anortclasa se mantiene estable a temperaturas inferiores a los 1200 °C según lo reportado en la literatura [142].

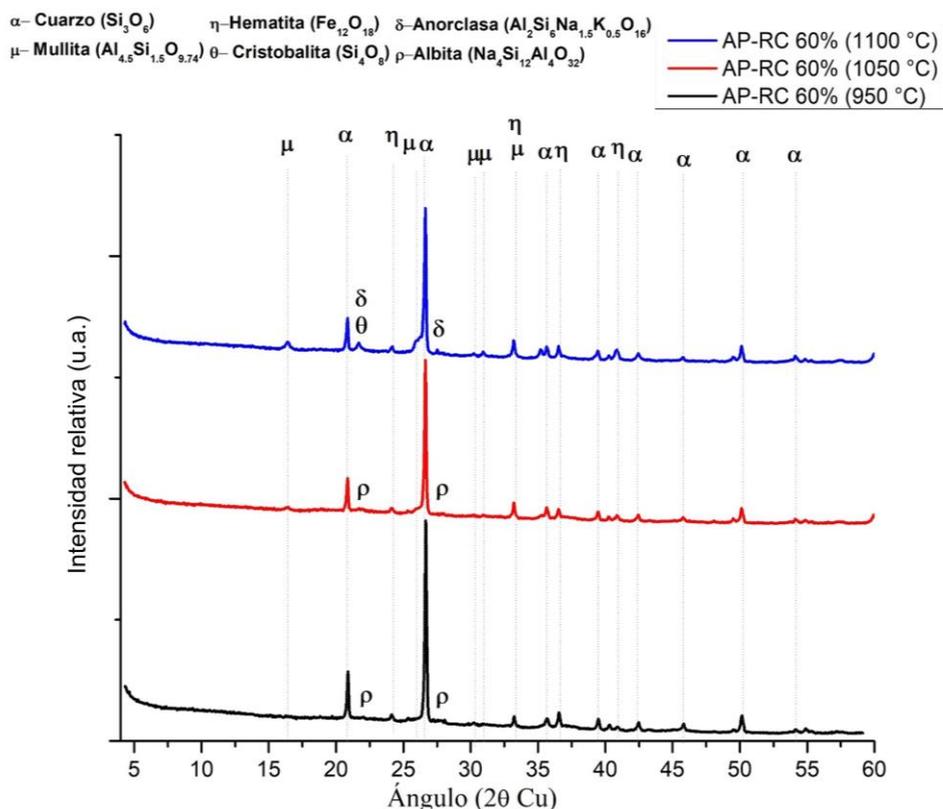


Figura 41. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60 %.

Tabla 10. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos elaborados a partir de la mezcla AP-RC 60 %.

Muestras	AP-RC 60 % (950 °C)	AP-RC 60 % (1050 °C)	AP-RC 60 % (1100 °C)
Especies mineralógicas			
Cuarzo (%)	76,3	60,4	56,6
Mullita (%)	4,6	27,1	34,9
Albita (%)	5,5	10,1	---
Anortclasa (%)	---	---	3,9
Hematita (%)	13,6	2,4	3,3
Cristobalita (%)	----	---	1,2
W_R (%)	7,64342	7,54814	7,96854

5.1.2 Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RC 60%

La Figura 42 muestra los resultados de espectroscopia infrarroja para los prototipos del sistema AP-RC 60 % a diferentes temperaturas de sinterización y en estos se resalta que la banda vibracional entre 1150 y 923 cm^{-1} presenta un cambio en el ancho de esta señal respecto a las muestras sin sinterizar (ver Figura 19), esto se debe posiblemente y según la literatura al decaimiento de la estructura general de los filosilicatos que son descompuestos producto de la sinterización [42], [86]. Adicionalmente, se presentan vibraciones típicas del enlace Si-O y Si-O-Si en 794 , 766 , 692 y 506 cm^{-1} [58], [116]. También se presenta una vibración a 556 cm^{-1} que permite identificar los enlaces

relacionados al enlace Fe-O, de la hematita y los diferentes óxidos de Fe, tanto cristalinos como amorfos [58]. Algunas señales en este rango de análisis no fueron resaltadas, principalmente porque se tratan de sobre tonos de los silicatos que no brindan información adicional. Estos resultados complementan lo encontrado en el ítem anterior que describe de las fases cristalinas encontradas. Nótese también que el rango de análisis fue desde los 1500 a los 500 cm^{-1} , esto debido a que no se presenta ninguna señal a longitudes de onda lejanas y cercanas superiores a las 1500 cm^{-1} ya que eran los grupos hidroxilos, que en este caso están ya descompuestos, los que, previamente generaban señales identificables en este rango (ver Figura 19). Por lo cual, no se presentan en esta sesión.

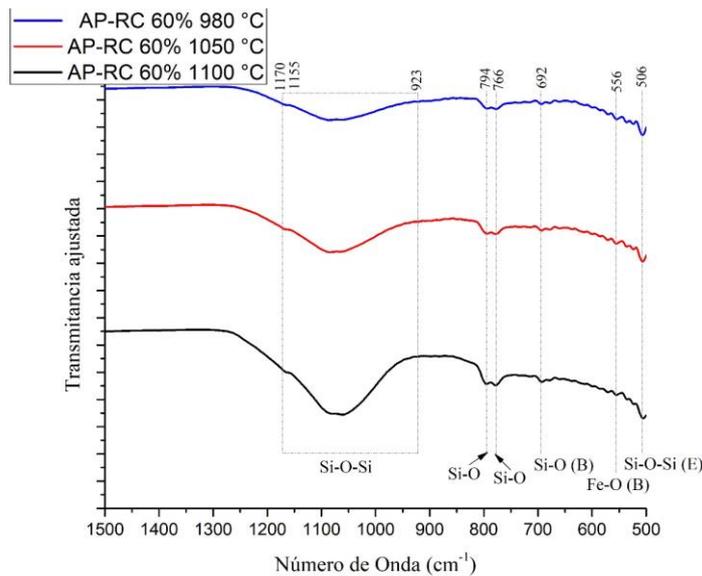


Figura 42. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RC 60% sinterizados a diferentes temperaturas.

5.1.3 Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos de ladrillos AP-RC 60%

A continuación, se muestran microestructuras representativas de las zonas de fractura de los prototipos elaborados con AP-RC 60 %, donde se puede observar los cambios generados posiblemente, por la temperatura sobre las características microestructurales. Así, las Figura 43a, 43d y 43g ponen en evidencia las superficies de fractura de los prototipos en función del aumento de la temperatura y en estas se puede observar las zonas que presentan características menos irregulares y tamaños de grano mayores. En todos los casos parecen presentarse un importante grado de sinterización y siendo los feldespatos como la albita y la anortclasa (ver Figura 41) los compuestos que posiblemente favorezcan en mayor proporción la formación de estructuras más densas [14], [143].

Otros detalles a resaltar se presentan en las Figura 43b, 43e y 43h las cuales son representativas del grado de interacción entre algunas estructuras presentes en los prototipos sinterizados a 980 °C, 1050 °C y 1100 °C de manera respectiva. En específico se observan algunas zonas donde se encuentran partículas laminares que todavía están presentes después de sinterizar a 980 °C y las cuales se asocian a los filosilicatos como es el caso de la caolinita o la moscovita (ver Figura 20 y Figura 21) que ya presentaron fenómenos de deshidroxilación como en el caso de la Figura 43b. Además, en la Figura

43e y 43h se muestran la formación de cuellos de difusión entre partículas, lo que indica un aumento en el grado de sinterización de los prototipos.

También, se pueden identificar porosidades que se relacionan a la eliminación de material en forma de gases generados durante el calentamiento y también a los vacíos generados en las distintas etapas del conformado de los prototipos [144]. La Figura 43c detalla de mejor manera las zonas laminares descritas anteriormente y las Figura 43f y 43i muestran regiones que parecen presentar zonas que antes eran estructuras laminares que probablemente han presentado interacción entre las diferentes láminas, lo que también se observa en la literatura consultada [143].

Además, se realizó un análisis elemental mediante EED en las zonas descritas en la Figura 44, cuyos valores de los porcentajes elementales se muestran en la Tabla 11. En el caso de los prototipos sinterizados a 980 °C como se muestra en la Figura 44a, se resaltan zonas que están compuestas principalmente por aluminosilicatos con pequeños contenidos de K y Ti, que pueden tratarse de estructuras de anortclasa presentes en esta mezcla, así como también se observan pequeños porcentajes de Ti de $6,71 \pm 0,81$ % relacionados a pequeñas partículas de la fase cristalina hematita que se forma durante la sinterización como se puede ver en la Figura 34 [14].

En la Figura 44b se observa una zona característica de las muestras sinterizadas a 1050 °C, la cual está compuesta de nuevo por aluminosilicatos con contenidos menores de Mg y K en un porcentaje en peso de alrededor del 2 %, los cuales puedan relacionarse a partículas que previamente estaban compuestas por vermiculita y otros filosilicatos presentes en la materia prima (ver Figura 21). También, se resalta el porcentaje de Fe de más de un 7 % en peso de nuevo asociado a la formación de hematita durante la sinterización.

La Figura 44c presenta una zona representativa del prototipo perteneciente a este sistema sinterizado a 1100 °C, donde se observan partículas con formación de cuellos de sinterización, los cuales se vinculan nuevamente a aluminosilicatos con altos contenido de Ca y Mg, que en este caso la composición elemental puede relacionarse posiblemente con la anortclasa que todavía está presente a estas temperaturas y también a partículas que previamente se asociaban con especies como la vermiculita, la cual era una fase presente en la materia prima sin sinterizar (ver Figura 20) [144].

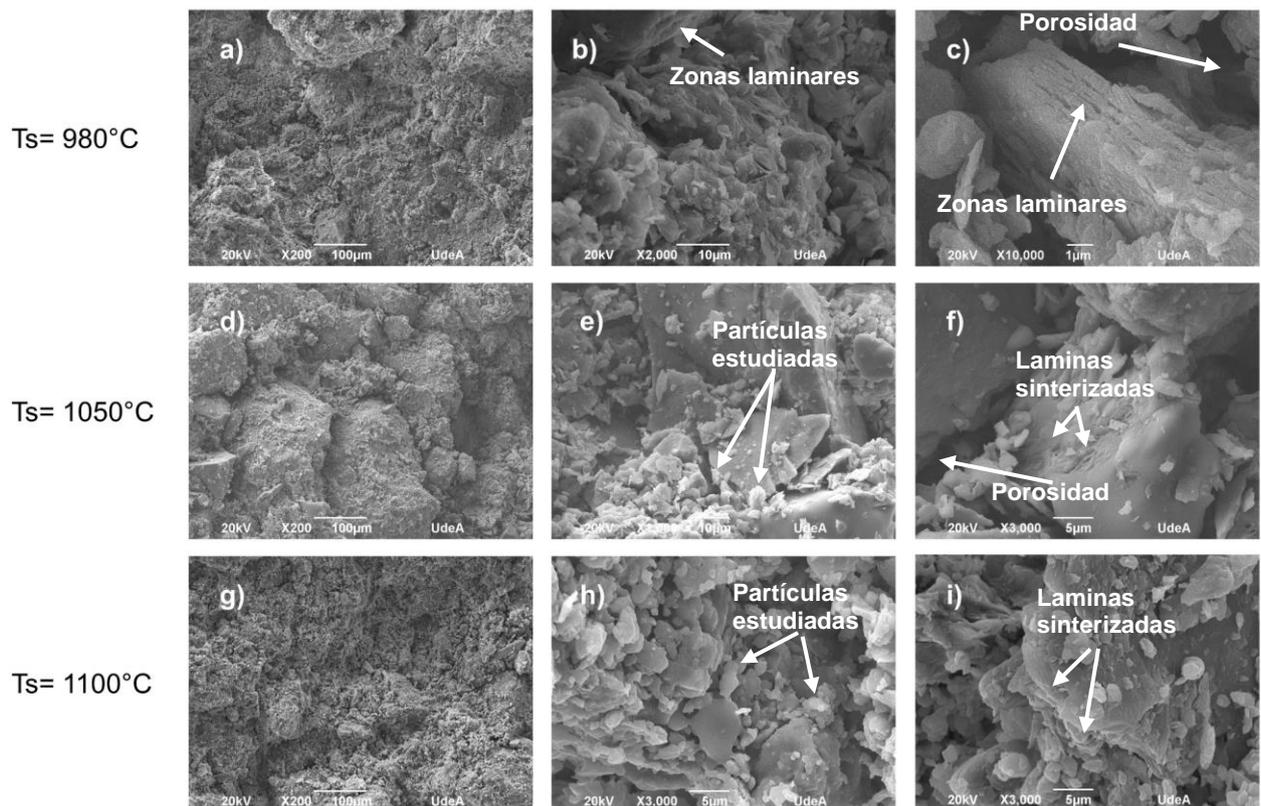


Figura 43. Micrografías de los prototipos de la mezcla AP-RC 60 %: a)-c) Representan a las muestras sinterizadas a 980°C, d)-f) muestras sinterizadas a 1050 °C y g)-h) muestras sinterizadas a 1100 °C.

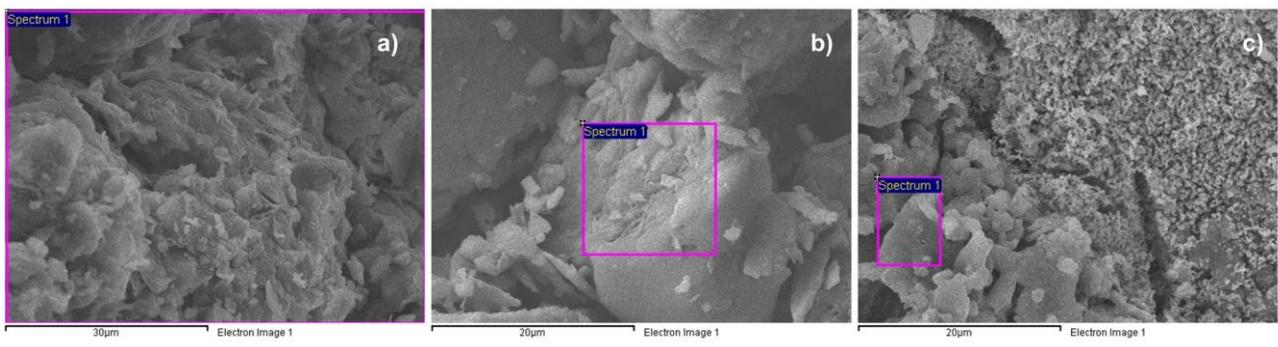


Figura 44. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RC 60% sinterizados a) 980 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.

Tabla 11. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 44.

Ele.	AP-RC 60 % 980 °C (a)		AP-RC 60 % 1050 °C (b)		AP-RC 60 % 1100 °C (c)	
	% en Peso		% en Peso		% en Peso	
	X	σ	X	σ	X	σ
O	38,27	1,52	39,26	0,84	36,55	1,14
Mg	--	--	2,07	0,25	2,56	0,27
Al	15,56	0,66	21,43	0,48	12,55	0,46
Si	35,55	1,09	27,85	0,58	30,21	0,73
K	1,47	0,33	2,05	0,22	--	--
Ti	2,44	0,47	--	--	--	--
Fe	6,71	0,81	7,35	0,46	6,32	0,54
Ca	--	--	--	--	11,81	0,44

5.1.4 Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RC 60 %

En la Tabla 12 se muestran los resultados del cambio de color para los prototipos de ladrillos del sistema RC elegido. Se observó el cambio del color en función de la temperatura, respecto a las muestras de comparación interna AP, el cual se empleó con el objetivo de identificar si la diferencia del color se debe a la adición del residuo RC. Se puede observar que el aumento de la temperatura presenta un remarcado efecto sobre la luminosidad (L^*), la cual se va disminuyendo notablemente y en muchos casos esto puede asociarse a fenómenos de la descomposición de especies como la albita y la anortclasa, también se presenta la reducción del porcentaje de cuarzo como especie cristalina, como se evidencia en la Tabla 8 y la Tabla 10. Por otro lado, como la literatura afirma, la densificación de una estructura genera un cambio en el índice de refracción viéndose esto reflejado una reducción de la intensidad de la luminosidad [19], [145]. Además, se observa que en los parámetros a^* y b^* hay un ligero aumento; y este se encuentra influenciado por la formación de partículas de óxidos de Fe como es el caso de la hematita como se presentan en la Tabla 10 [55].

Adicionalmente, la Tabla 12 detalla la diferencia de color total de los prototipos de AP-RC 60 % respecto a los prototipos de comparación interna AP; encontrándose que el aumento de la temperatura genera mayores diferencias de color entre ellos. Pasando de variaciones “muy notables” a 950 y 980 °C a “muy grandes” a temperaturas de 1050 y 1100 °C respectivamente. Lo anterior, posiblemente relacionado los altos valores de mullita encontrados para la muestra AP-RC 60%; como se describe en la Tabla 10. Otra diferencia de color importante con la muestra AP se centra en que esta posee porcentajes mayores de caolinita en la composición mineralógica de la materia prima (ver Figura 20) y según la literatura esta fase cristalina favorece valores altos de luminosidad (L^*) [78].

Tabla 12. Resultados del color CIEL *a*b* para los prototipos AP-RC 60% sinterizados a diferentes temperaturas.

Muestra	L*	a*	b*	ΔE_{76ab} (AP)	ΔE_{76ab} (RC60% 950)	Color en RGB
AP (950 °C)	70,45±0,74	6.45±0,24	14.57±0,82	---	---	Naranja grisáceo
AP (980 °C)	75,30±0,53	6,52±0,26	14,67±0,83	4,85	---	Naranja grisáceo
AP (1050 °C)	79,39±0,25	6,55±0,17	14,31±0,41	8,94	---	Naranja muy suave
AP (1100 °C)	74,03±0,97	7,26±0,36	19,02±0,42	5,77	---	Naranja ligeramente desaturada
AP-RC 60% (950 °C)	72,68±0,67	6.84±0,78	17,85±0,21	3,99	---	Naranja ligeramente desaturada
AP-RC 60% (980 °C)	71,36±1,04	7,90±0,24	17,95±0,19	5,31	1,70	Naranja ligeramente desaturada
RC 60% (1050 °C)	64,20±0,96	13,51±0,53	23,86±0,53	19,24	12,35	Naranja ligeramente desaturada
RC 60% (1100 °C)	61,10±0,53	13,61±0,75	23,39±0,68	15,05	14,51	Naranja ligeramente desaturada

5.1.5 Análisis estadístico del efecto de la temperatura y el porcentaje de RC sobre las propiedades de los prototipos de ladrillos elaborados

A continuación, se realiza una descripción de los métodos para realizar un análisis estadístico donde se estudia la variación de algunas propiedades presentadas por los prototipos en función de la temperatura.

5.1.5.1 Análisis estadístico en función de las propiedades físicas

Los análisis estadísticos basados en el diseño descrito en el ítem 2.42.5.1 se centran en el establecimiento de un modelo de regresión que permita describir cada una de las variables de respuesta en función de los factores de control (A: Porcentaje de residuo y B=Temperatura de sinterización). Entre las variables respuesta se encuentran el porcentaje de absorción de humedad (H%), porcentaje de porosidad aparente (P%) y la densidad aparente (D), siendo estas propiedades físicas las que se relacionan teóricamente con el volumen de poros abiertos a la superficie. Para simplificar el análisis se realizó un tratamiento de reducción de dimensiones con el objetivo de obtener un parámetro (COM.F) que contenga toda la variabilidad de las tres propiedades físicas anteriormente mencionadas.

La metodología empleada para la reducción de dimensiones o de variables a analizar fue la reducción por componentes principales (CP), se realizó con ayuda del software Statgraphics. Los resultados de este procedimiento se muestran en la Tabla 13, en la cual

se relaciona el número de componentes o variables obtenidas con el porcentaje de varianza, esta varianza permite identificar que tan bien cada componente describe la información de las respuestas H%, P% y D. Finalmente en la Tabla 13 se expresa el porcentaje de varianza acumulado, que permite identificar cuanto representan de todo el conjunto de componentes obtenidos.

A manera de análisis se observa que el componente número 1 describe más del 80 % de la varianza, lo cual significa que este lleva el 80,252 % de la información de las propiedades H%, P% y D de manera conjunta. Con el componente número 2 el porcentaje acumulado de varianza describe hasta un 95,832 % de la información, sin embargo en la literatura pertinente de estadística multivariada se recomienda emplear la menor cantidad de componentes con por lo menos un 80 % de variabilidad [146]. Por lo anterior en este trabajo se toma únicamente el componente 1.

La Ecuación (2) detalla cómo es la relación de las tres variables originales H%, P% y D con el componente 1 denominado COM.F. Este componente puede tomar un significado contextual, el cual es el volumen de poros abiertos presentado por los prototipos, el cual aumenta con el incremento del porcentaje de absorción de humedad (H%) y la porosidad de los prototipos (P%); mientras que decrece si se aumenta la densidad aparente (D). También se resalta que la ecuación presenta coeficientes que están en la misma escala de magnitud para cada propiedad física, lo cual permite afirmar que cada uno de ellos presentan casi el mismo peso sobre el componente generado.

Tabla 13. Tabla de variabilidad obtenida de la reducción de dimensiones por componentes principales para los prototipos de AP-RC 60 %.

Componente (Número)	Porcentaje de varianza (%)	Porcentaje de varianza acumulado (%)
1	80,252	80,252
2	15,579	95,832
3	4,168	100,000

$$COM.F = 0,618049 * H\% + 0,568781 * P\% - 0,542681 * D \quad (2)$$

Para realizar el estudio estadístico fue necesario ejecutar un análisis de varianza sobre el componente COM.F descrito anteriormente y de nuevo, el software empleado fue el Statgraphics, las respuestas obtenidas se detallan en la Tabla 14. En dicha Tabla es posible identificar las distintas fuentes de variación o factores del componente estudiado (para más detalle ver el ítem 2.5.1) y la suma de cuadrados ayuda a expresar el cambio generado por cada una de las fuentes de variación. El Valor-P indica si es significativo el cambio generado por cada fuente de variación sobre el valor promedio de componente COM.F. Por lo tanto, si el Valor-P es menor que $\alpha=0,5$ se puede decir que la fuente de variación es significativa con un 95 % de confiabilidad. Los resultados indican que se podría afirmar que tanto el % RC y la temperatura presentan un efecto significativo sobre el componente COM.F, al igual que se presenta un efecto de segundo grado de la temperatura (BB) sobre el componente COM.F, en este caso no se presenta un efecto compuesto de la T y %RC sobre el componente COM.F.

La Figura 45 presenta un diagrama de Pareto, el cual permite identificar qué factor presenta un efecto de mayor peso sobre el componente COM.F y en esta Figura la línea vertical azul representa el umbral a partir del cual las fuentes de variación o factores presentan un efecto

significativo sobre el valor medio del COM.F y en este caso se identifica claramente que A, B y BB son las fuentes que superan dicho umbral del efecto estandarizado, lo observado en la Figura 45 es coherente con los valores de la suma de cuadrado determinado en la Tabla 14.

También, en la Figura 45 se identifica que la temperatura es la variable más significativa, siendo un efecto negativo; lo cual puede representar aumento de la densidad y la reducción de H% y P%, siendo esto, coherente con lo esperado y lo mostrado en la literatura [130]. La Ecuación (3) muestra el resultado de la regresión encontrada por el modelo del diseño establecido y el análisis de varianza, esta ecuación expresa el componente COM.F en función de las distintas fuentes de variabilidad descritas en la Tabla 14 y presenta un R^2 (ajust) = 77,7436 %, que indica la correlación del modelo con los datos iniciales, este valor es significativo y se encuentra en la literatura modelos con ajuste aplicados a experimentos similares [147].

Tabla 14. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el componente COM.F de los prototipos AP-RC.

Fuente	Suma de cuadrados	Valor-P
A: %RC	7,07822	0,0006
B: Temperatura	95,291	0,0000
AA	1,48208	0,1021
AB	0,94685	0,1893
BB	5,1429	0,0031
Error total	28,9354	
Total (corr.)	142,047	

$$COM.F RC = 158,82 + 0,0309159 * \%RC - 0,290981 * T + 0,00013984 * \%RC^2 - 0,0000520421 * \%RC * T + 0,00013271 * T^2 \quad (3)$$

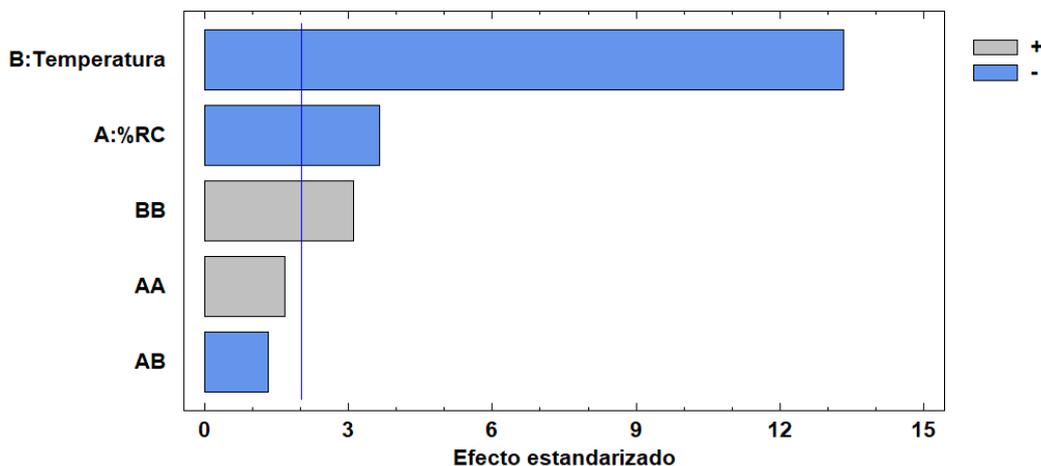


Figura 45. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio para el componente COM.F de los prototipos del sistema AP-RC.

Adicionalmente, en la Figura 46a se muestra la superficie de respuesta estimada para el COM.F en función del % de RC y la temperatura de sinterización, se resalta la tendencia a presentar valores de dicho componente más bajos con el aumento de la temperatura, también es importante comparar que la superficie de respuesta se ve más afectada por la temperatura lo cual es coherente con el diagrama Pareto descrito anteriormente (ver Figura 45). Por otro lado, la Figura 46b presenta la gráfica de los contornos de la superficie de

respuesta y en ella se describen con líneas las condiciones de % RC y Temperatura donde los valores del COM.F son similares, también en esta Figura se puede identificar de manera más clara como disminuye el valor de COM.F con el incremento de la temperatura.

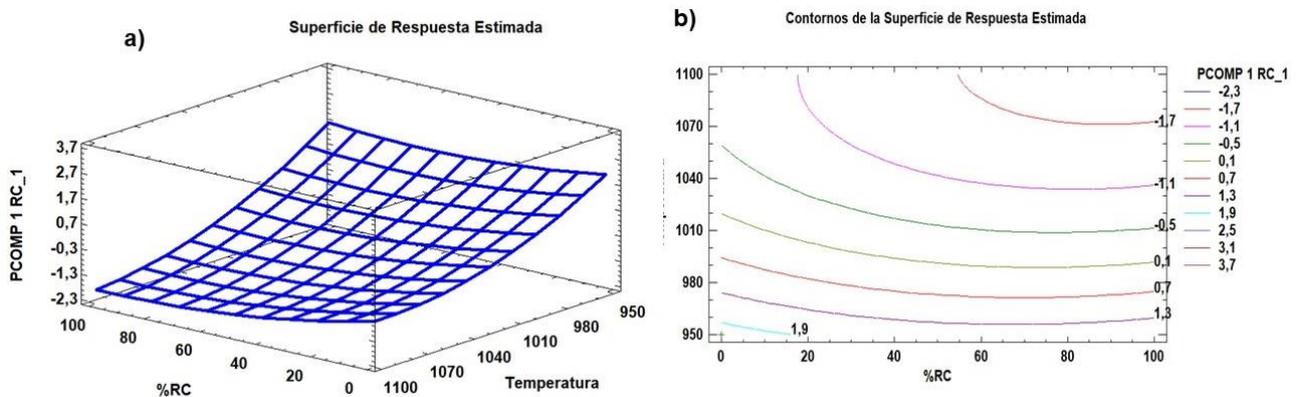


Figura 46. Resultados del modelo estadístico para el COM.F para los prototipos del sistema AP-RC a) Superficie de respuesta y b) contorno generado.

5.1.5.2 Análisis estadístico en función del módulo de ruptura

En el caso de esta propiedad mecánica se realizó el estudio estadístico (el análisis de varianza del diseño experimental para la variable respuesta MOR) de manera independiente, principalmente por la importancia que esta juega sobre el futuro la calidad de un material terminado. La Tabla 15 muestra los resultados del ANOVA para el módulo de ruptura como variable respuesta y en este caso el % RC (A) no presenta un efecto significativo sobre el módulo de ruptura, debido a que el Valor-P presentado por este factor es superior al 0,05, en contraste la temperatura (B) parece generar el efecto más significativo; como también se observa en el valor tan alto de la suma de cuadrados para esta fuente de variación. Adicionalmente, se resalta que el factor (BB) que se relaciona con la temperatura también es muy significativo.

La Ecuación (4) muestra el resultado de la regresión para el análisis realizado, el coeficiente de correlación es $R^2=90,454\%$, indicando que el ajuste de los datos originales con el modelo realizado es adecuado, como se identificó en otras investigaciones similares [148]. Adicionalmente el diagrama Pareto que describe los efectos estandarizados causados por todas las fuentes de variación se presentan en la Figura 47, de nuevo se observa que el efecto de la temperatura es el más significativo. También, se observa que la barra del factor A: % de RC se encuentra a un valor ligeramente inferior al umbral establecido por la línea vertical azul en la Figura 47; al igual que la interacción doble del % de RC (AA), que parece estar sobre el límite del valor de significancia, lo cual también coincide con el Valor-P de 0,0506 (ver Tabla 15).

Tabla 15. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el módulo de ruptura de los prototipos AP-RC.

Fuente	Suma de cuadrados	Valor-P
A: %RC	4,29971	0,0636
B: Temperatura	601,581	0,0000
AA	4,78988	0,0506
AB	0,383615	0,5739
BB	18,6449	0,0002
Error total	64,7262	
Total (corr.)	695,003	

$$MOR = 211,645 + 0,0656738 * \%RC - 0,462259 * T - 0,000251396 * \%RC^2 - 0,0000331255 * \%RC * T + 0,000252685 * T^2 \quad (4)$$

Diagrama de Pareto Estandarizada para MOR

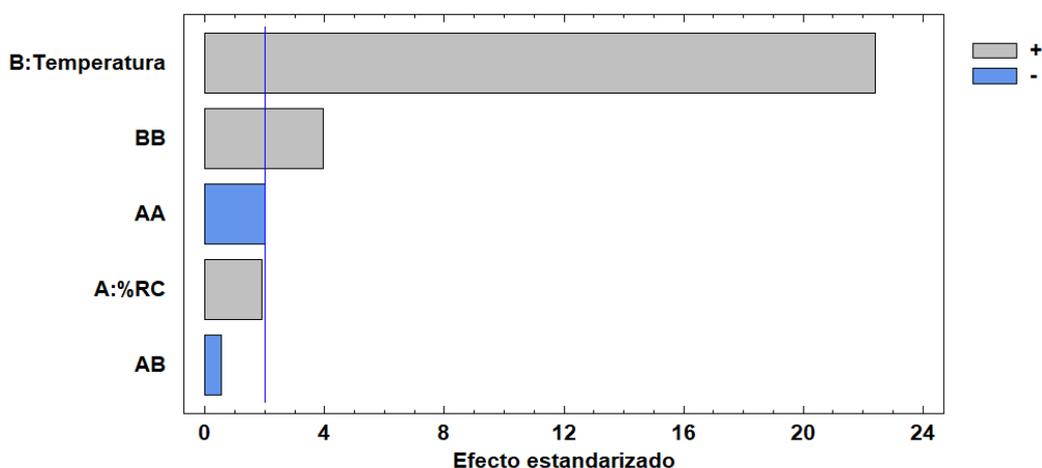


Figura 47. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el módulo de ruptura para los prototipos del sistema AP-RC.

La superficie de respuesta obtenida del módulo de ruptura (MOR) en función del % de RC en peso y la temperatura de sinterización de los prototipos de sistema AP-RC se observa en la Figura 48a y en este caso es fácilmente detectable como es de significativo el cambio de la pendiente de la superficie en función de la temperatura, mientras que en función del % RC no es tan significativo. Por otro lado, la Figura 48b muestra los contornos de dicha superficie de respuesta, donde de nuevo se resaltan las líneas donde el MOR se hace constante y se observa que a temperaturas de sinterización superiores a los 1040 °C se obtienen en los prototipos magnitudes de los módulos de ruptura de casi 4,8 MPa, siendo estos valores muy significativos y que se encuentra a la literatura si se compara con rangos de 2,11 a 5,31 MPa. También se destaca que a temperaturas mayores de 1100 °C se alcanzan valores de 9,6 MPa, los cuales son comparables con cerámicas tipo “gres” que tienen orden de magnitud de 10 MPa [3], [13], [15].

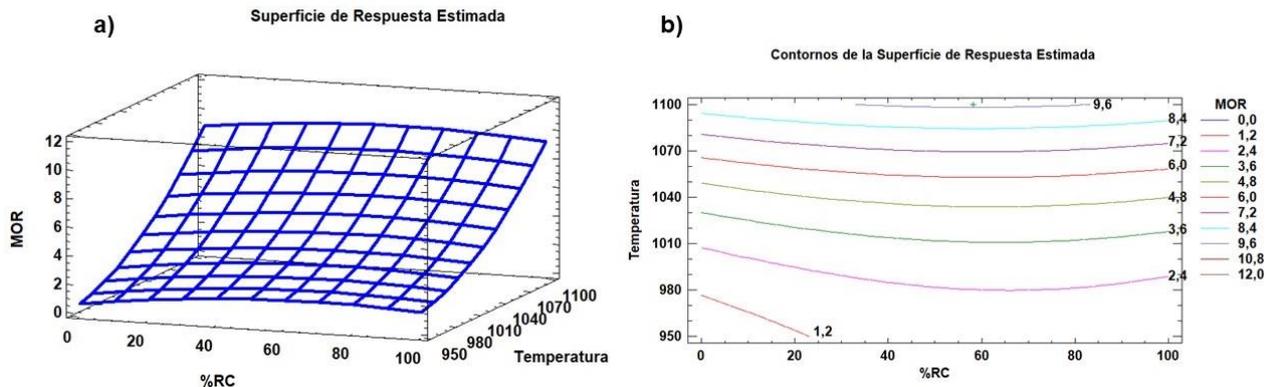


Figura 48. Resultados del modelo para el módulo de ruptura a) Superficie de respuesta estimada y b) contornos de la superficie estimada para los prototipos de sistema AP-RC.

5.2 ESTUDIO DE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS CON LA MEZCLA AP-RA 40 % SINTERIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

A continuación, se describirán los resultados obtenidos de los diferentes prototipos elaborados con la mezcla AP-RA 40 %.

5.2.1 Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos de ladrillos

La Figura 49 expone los resultados de difracción de rayos X para los prototipos que fueron sinterizados a las distintas temperaturas de estudio, al igual que la Tabla 16 presenta los porcentajes relativos a cada una de estas especies cristalinas, estos resultados se complementan con la información encontrada para los prototipos sinterizados a 980 °C en el capítulo anterior y que se muestran en la Figura 34c y la Tabla 8. A manera general se destaca que se identifica un conjunto similar de fases a las encontradas en los prototipos anteriormente descritos para el sistema RC (ver ítem 5.1.1); destacándose de nuevo la anortclasa aun existente a temperaturas 1100 °C [149].

Se evidencia de nuevo la aparición de la fase cristobalita después de los 1050 °C y también se nota como disminuye la intensidad de los picos de cuarzo en función del aumento de la temperatura, así como el porcentaje en peso de esta fase, pasando desde 76,3 % en peso en 950 °C hasta un 42,8% en peso a 1100 °C. En el caso de la mullita se observa que tanto a 950 °C y 1050 °C se presenta un contenido de 4,6 y 21,9 % en peso de manera respectiva, los cuales son bastantes similares a los identificados para la muestra AP- RC 60 % a las temperaturas respectivas (ver Tabla 10). Sin embargo, a 1100 °C la formación de mullita es del 41,3 %; valor considerablemente superior al determinado para los prototipos del sistema RC, lo cual puede significar que la muestra RA posiblemente fomenta la generación de esta fase. Por otro lado, se puede identificar que al igual que de igual manera para la muestra de AP- RC 60 % la fase hematita a alta temperatura va reduciendo su porcentaje de cristalinidad (ver Tabla 16), lo cual puede asociarse de nuevo a posible transformación de óxidos de Fe amorfos a partir de esta [141]. Los resultados de cuantificación arrojan un correcto ajuste del modelo de cuantificación Rietveld con los difractogramas para todas las muestras, ya que los parámetros de ajuste (W_R (%)) en la Tabla 16) son inferiores al 10 %.

α -Cuarzo (Si_3O_6) η -Hematita ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{18}$) δ -Anortclasa ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Na}_{1,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_{16}$)
 μ -Mullita ($\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_{9,74}$) θ -Cristobalita (Si_4O_8) ρ -Albita ($\text{Na}_4\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{32}$)

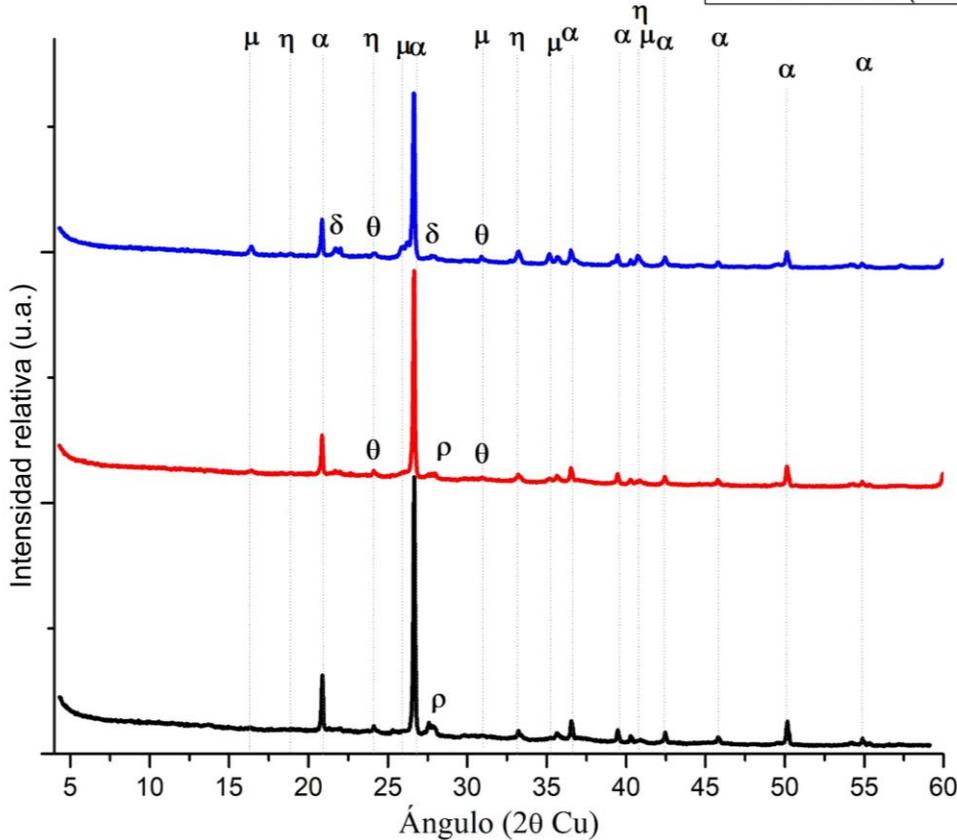


Figura 49. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RA 40 %.

Tabla 16. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos de AP-RA 40 %.

Muestras	AP-RA 40 % (950)	AP-RA 40 % (1050)	AP-RA 40 % (1100)
Especies mineralógicas			
Cuarzo (%)	76,3	59,1	42,8
Mullita (%)	4,6	21,9	41,3
Albita (%)	5,5	15,7	---
Anortclasa (%)	---	---	11,7
Hematita (%)	13,6	2,8	2,8
Cristobalita (%)	----	0,5	1,4
W_R (%)	7,64342	7,54814	7,85518

5.2.2 Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RA 40%

La Figura 50 muestra los resultados de espectroscopia infrarroja para los prototipos de elaborados con la mezcla AP-RA 40% sinterizados a diferentes temperaturas. Se obtienen espectros muy similares a los encontrados en el ítem 5.1.2. para las muestras AP-RC 60 %. De nuevo entre estos resultados del cambio generado en la banda vibracional entre 1166 y 912 cm^{-1} sigue siendo el cambio más importante y que se relaciona con el detrimento

de la estructura de los filosilicatos causada por la deshidroxilación y descomposición de los mismos ver el ítem 3.2.4, las Figura 20 y Figura 22 [42], [86]. Además, no es de ignorar que se presentan diferentes vibraciones típicas del enlace Si-O y Si-O-Si, en los números de onda de 799, 771, 692 y 506 cm^{-1} [58], [116]. Otras vibraciones que no se mencionaron, representan actividades de los silicatos presentes en la muestra que son principalmente sobretonos y no aportan información adicional. Para terminar, se presenta la vibración relacionada al enlace Fe-O de los posibles óxidos de Fe a 579 cm^{-1} [58]. Finalmente, el espectro obtenido a números de onda superiores a los 1500 cm^{-1} no fue mostrado, ya que no se presentan señales identificables para estas muestras sinterizadas.

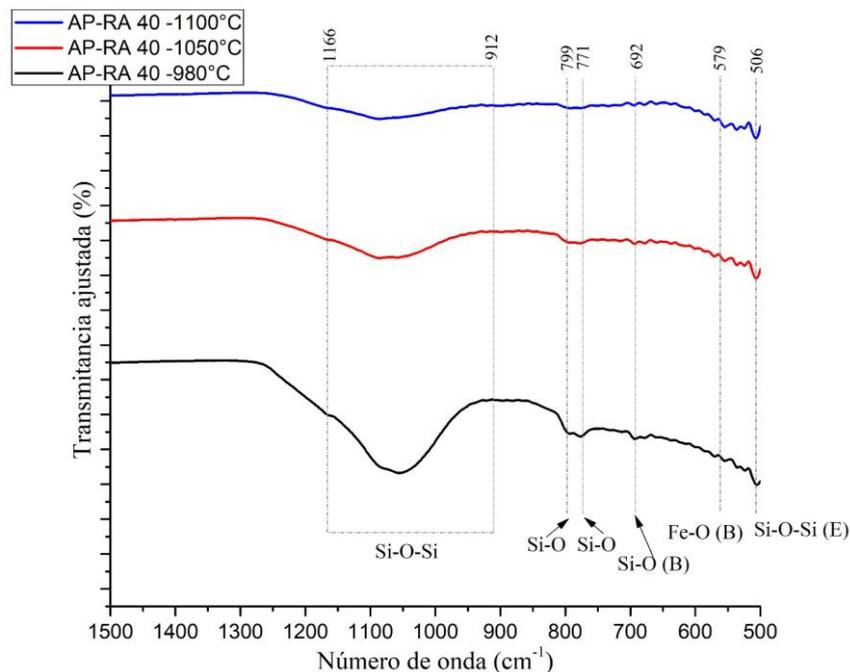


Figura 50. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RA 40% sinterizados a diferentes temperaturas.

5.2.3 Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos AP- RA 40 %

Las micrografías MEB para todos los prototipos con la mezcla AP-RA 40 % se muestran en la Figura 51 y son recolectadas de manera directa de las superficies de fractura generadas durante los ensayos de flexión. Las Figura 51a, 51d y 51g son representativas de prototipos sinterizados a 980, 1050 y 1100 °C, en los cuales se puede observar la modificación general de las características microestructurales, en específico se presentan superficies expuestas de mayor tamaño con el aumento de la temperatura, y estas, como la literatura menciona, se relacionan con una posible la formación de estructuras vítreas, que reducen la porosidad presente en el material a partir de la descomposición de especies feldespáticas y la interacción de los distintos compuestos presentes en la materia prima sin sinterizar (ver Figura 20 y la Figura 22). Sin embargo, esto no se puede afirmar con precisión, ya que en este trabajo no se presenta una cuantificación del porcentaje de vitreos en el compuesto formado [14].

Las Figura 51b, 51e y 51h evidencian la interacción entre las distintas partículas presentadas a menores tamaños, mostrándose que a 980 °C la cohesión entre las mismas durante la sinterización no parece ser tan significativa. En contraste, las muestras cocidas a temperaturas de 1050 y a 1100 °C, para las cuales en la Figura 51b que evidencia la interacción entre los límites de grano de diferentes partículas presentes en una muestra sinterizada a 1050 °C y en la Figura 51g se pueden observar zonas donde producto de la interacción entre los distintos compuestos, en donde se logra obtener la formación y crecimiento de nuevas partículas de mayor tamaño.

Las Figura 51c, 51f y 51i muestran la evolución térmica de un librillo típico del filosilicato que posiblemente pueda ser de la clorita presente de manera natural en la muestra RA (ver Figura 27), el cual ya ha presentado descomposición parcial producto de su respectiva deshidroxilación e interacción térmica. La muestra sinterizada a 980 °C expone más claramente esta estructura, mostrando porosidades unidireccionales, en el caso de tipo laminares, que ya han presentado un grado de sinterización entre ellas (ver Figura 51c). Para la muestra sinterizada a 1050 °C se identifica que existe un grado de interacción más elevado entre los laminas pertenecientes a los presuntos librillos como se evidencia en la Figura 51f y el caso de la muestra de 1100 °C no fue posible identificar este tipo de estructuras laminares que fueran comparables con las descritas previamente, lo cual puede indicar que se relacione con una mayor interacción, difusión y cambio de estructura cristalina a otro conjunto de fases generadas a mayor temperatura como es el caso de la mullita [143], [143].

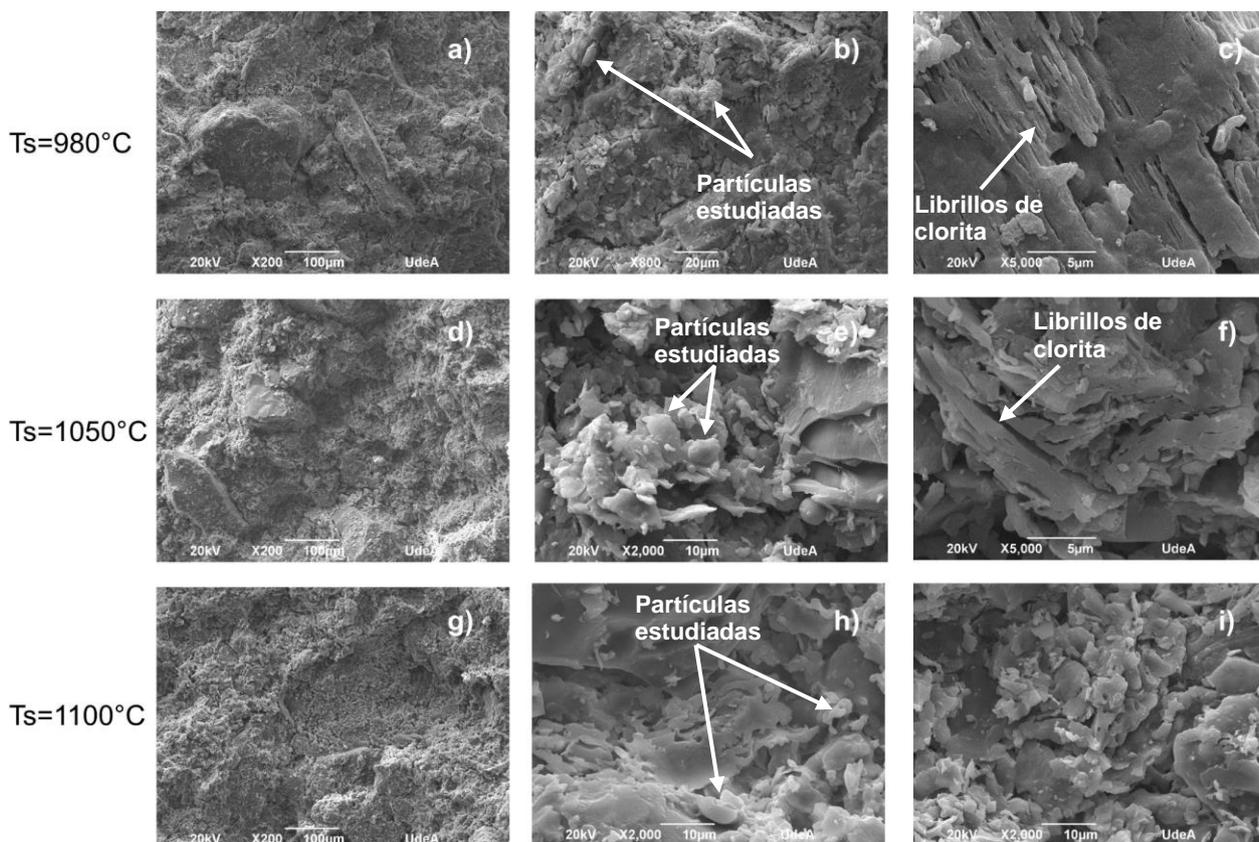


Figura 51. Micrografías de los prototipos de la mezcla AP-RA 40 %: a)-c) Representan a las muestras sinterizadas a 980°C, d)-f) muestras sinterizadas a 1050 °C y g)-h) muestras sinterizadas a 1100 °C.

De nuevo, se realizó un análisis químico elemental EED en algunas zonas seleccionadas de la microestructura de los prototipos de AP-RA 40% y se detallan en la Figura 52. El

porcentaje de cada elemento identificado se presenta en la Tabla 17. Inicialmente a 980 °C se estudió una zona consistente en estructura librillo, típico de algunos filosilicatos y que posiblemente se relacione con clorita, como se muestra en la Figura 52a, el cual por su contenido de Mg permite asociarlo de manera directa con las estructuras presentes antes de la sinterización [123]. También se resalta en esta zona el alto contenido de Fe y Ca, en donde existió una difusión de estos elementos durante la reacción de la hastingtonita y de la oligoclasa presentes en la materia prima RA (ver Figura 22). Además, de la posible difusión del Fe a partir de los feldespatos y filosilicatos, para que la formación de la hematita se vea favorecida por el tratamiento térmico realizado [55]. También en la Tabla 17 se puede observar un elevado contenido de Ca en esta muestra y este puede relacionarse con una partícula que se encuentra señalada en la Figura 52a que pueda tratarse posiblemente de una partícula de anortoclasa, especie cristalina que ha sido identificada y se muestra en la Figura 34c.

La Figura 52b muestra la zona seleccionada para realizar el análisis elemental para un prototipo sinterizado a 1050 °C, en este caso se seleccionan partículas que previamente presentaban una morfología laminar relacionadas posiblemente con las estructuras de filosilicatos descompuestos y la composición elemental es descrita en la Tabla 17 y que permite identificar a un aluminosilicato con contenidos K y Mg que de nuevo es posible relacionar estos contenidos con la clorita. Además, se presentan porcentajes considerables de Fe que se vinculan con la formación de sus óxidos respectivos como es el caso de la hematita [145].

Para la muestra de 1100 °C se realizó una evaluación elemental en una zona más amplia como se muestra en la Figura 52c, los resultados se pueden observar de nuevo la Tabla 17, donde se sigue presentando contenidos de Fe perteneciente a la hematita y porcentajes mayoritarios que se relacionan en este caso con la formación de mullita y el porcentaje de K puede relacionarse a estructuras de filosilicatos como la clorita o la moscovita ya descompuestos [150]. El Ti también puede provenir de filosilicatos que componen la materia prima. En la literatura se menciona que el Ti puede ingresar en este tipo de estructuras mediante mecanismos de intercambio iónico reemplazando así átomos presentes de manera natural en estos compuestos [20].

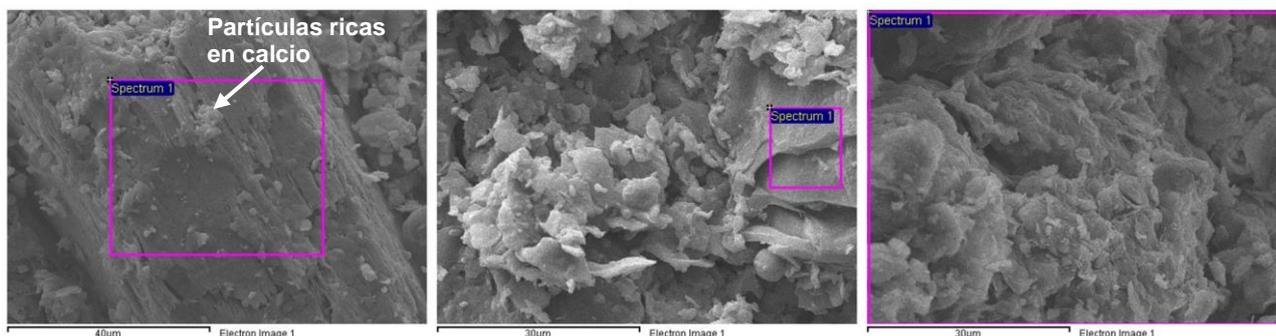


Figura 52. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RA 40% sinterizados: a) 980 °C, b) 1050 °C y c) 1100 °C.

Tabla 17. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 52.

Elem.	AP-RA 40 % 980 °C (a)		AP-RA 40 % 1050 °C (b)		AP-RA 40 % 1100 °C (c)	
	% en Peso		% en Peso		% en Peso	
	X	σ	X	σ	X	σ
O	24,69	0,71	39,26	0,80	38,27	1,50
Mg	6,62	0,26	2,07	0,30	0,75	0,20
Al	20,24	0,29	21,43	0,50	15,56	0,70
Si	32,62	0,48	27,85	0,60	35,55	1,10
K	--	--	2,05	0,20	1,47	0,30
Ti	--	--	--	--	2,44	0,50
Fe	6,52	0,46	7,35	0,50	6,71	0,80
Ca	9,31	0,26	--	--	--	--

5.2.4 Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RA 40 %

En la Tabla 18 se muestran los resultados de color para los prototipos de AP-RA 40 % sinterizados a diferentes temperaturas, en este caso es evidente que la diferencia de color ($\Delta E_{76ab}(AP)$) presentada por dichos prototipos respecto a las muestras AP sinterizadas a las mismas temperaturas; siendo estas diferencias consideradas como “grandes” a 950 °C y “muy grandes” a temperaturas superiores a los 980 °C. Por otro lado, la Tabla 18 y la Tabla 22 evidencian también las diferencias generadas por la temperatura de sinterización entre los prototipos de AP-RA 40 %, en ellas se puede identificar la disminución del parámetro L* más marcado que los presentados por el sistema RC (ver Tabla 18), lo cual puede estar influenciado por los fenómenos de sinterización y el menor porcentaje de caolinita que presenta en las muestras del sistema AP-RA 40 %.

También, se puede observar el incremento de los parámetros a* y b*. En este caso se generan unos cambios de color muy significativos y con una tendencia a la formación de colores naranjas, producto de una posible mayor cantidad de micropartículas de óxidos de Fe generadas a partir de la difusión de este elemento a altas temperaturas, que en general favorece la aparición de tonalidades en los prototipos con una mayor tendencia al rojo y al marrón. Generalmente los óxidos de Fe se forman de manera posterior a la descomposición de diversos filosilicatos y la facilidad de migración de los átomos de Fe que salen de estructuras ya deshidroxiladas [19], [55]. Lo anterior se ve representado con los resultados de cuantificación de fases cristalinas (ver la Tabla 16). Cabe mencionar que la muestra AP-RA 40 % presenta la mayor transformación y disminución de cuarzo en función del aumento de la temperatura, como se describe en la Tabla 16. Además, para estas muestras se encuentra la formación de mayores porcentajes de mullita que los reportados para los otros sistemas RC y RF.

Tabla 18. Resultados del color CIEL *a*b* para los prototipos AP-RA 40% sinterizados a diferentes temperaturas.

Muestra	L*	a*	b*	ΔE_{76ab} (AP)	ΔE_{76ab} (RA40% 950)	Color en RGB
AP (950 °C)	70,45±0,74	6,45±0,24	14,57±0,82	---	---	Naranja grisáceo
AP (980 °C)	75,30±0,53	6,52±0,26	14,67±0,83	4,85	---	Naranja grisáceo
AP (1050 °C)	79,39±0,25	6,55±0,17	14,31±0,41	8,94	---	Naranja muy suave
AP (1100 °C)	74,03±0,97	7,26±0,36	19,02±0,42	5,77	---	Naranja ligeramente desaturada
RA 40% (950 °C)	69,58±1,35	12,85±0,89	20,85±0,45	9,01	---	Naranja ligeramente desaturada
RA 40% (980 °C)	68,25±0,48	13,25±0,24	21,62±0,27	11,97	1,59	Naranja ligeramente desaturada
RA 40% (1050 °C)	61,50±1,35	20,95±0,71	27,84±0,95	26,65	13,41	Naranja ligeramente desaturada
RA 40% (1100 °C)	55,79±0,91	19,80±0,31	26,03±0,35	23,22	16,29	Naranja ligeramente desaturada

5.2.5 Análisis estadístico del efecto de la temperatura y el porcentaje de RA en sobre las propiedades de los prototipos de ladrillos elaborados

A continuación, se realiza una descripción de los métodos para realizar un análisis estadístico, donde se estudia la variación de algunas propiedades presentadas por los prototipos en función de la temperatura.

5.2.5.1 Análisis estadístico en función de las propiedades físicas del sistema AP-RA

Para los prototipos de ladrillos con la mezcla AP-RA se realizaron los mismos procedimientos estadísticos descritos en el ítem 5.1.5. para los elementos del sistema RC. La Tabla 19 muestra los resultados de la reducción de dimensión para las propiedades de H%, P% y D. En este caso se observa que el componente 1 presenta un porcentaje de varianza de 86,545 %, con el componente 2 la varianza acumulada alcanza valores de 95,848 %. Sin embargo, de manera similar a lo descrito anteriormente en el ítem 5.1.5.1, se considera que el componente 1 describe de manera adecuada toda la información de las variables H%, %P y D. En la literatura pertinente de estadística multivariada se recomienda emplear la menor cantidad de componentes con un mínimo de 80 % de variabilidad de los datos analizados [146]. Sin mencionar que esto simplifica el análisis de

varianza a realizar, siendo la única variable de respuesta, el componente denominado COM F RA [151].

La Ecuación (5) define el valor del componente COMP F RA, en función de las propiedades físicas de interés, las cuales presentan de nuevo coeficientes con un orden de magnitud similar; teniendo proporcionalidad negativa con D y positiva para H% y P%, de manera muy similar a lo encontrado en el ítem 5.1.5.1.

Tabla 19. Tabla de variabilidad obtenida de la reducción de dimensiones por componentes principales para los prototipos del sistema AP-RA.

Componente	Porcentaje de Varianza	Varianza acumulada (%)
1	86,545	86,545
2	9,303	95,848
3	4,152	100,000

$$COMP F RA = 0,591577 * H\% + 0,55923 * P\% - 0,580775 * D \quad (5)$$

Como el objetivo de este procedimiento es determinar el efecto de los factores % RA en peso y la temperatura sobre el componente COMP F RA se realizó de nuevo un análisis de varianza (ANOVA). La Tabla 20 permite identificar que la mayoría de las fuentes de variabilidad presentan un efecto significativo, ya que los Valores P de estas son inferiores al 0,05; a excepción del efecto cuadrático de la temperatura (BB). La Ecuación (6) presenta el modelo de regresión establecido para este diseño y el ajuste del modelo con los datos iniciales se encuentra representado por un R² (ajus.) = 90,0141 % [130].

Por otra parte, el diagrama de Pareto para este modelo se observa en la Figura 53; tanto el %RA y la temperatura superan de manera importante la línea vertical azul que representa el umbral de significancia, también es necesario mencionar que se presenta un efecto de interacción entre estas dos propiedades (AB), el cual es significativo; al igual que el presentado por la fuente de variación del % RA de segundo grado, lo que quiere decir que la adicción de este residuo aumenta el H% y P% y disminuye la D de los prototipos estudiados.

Tabla 20. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el componente COMP F RA de los prototipos del sistema RA.

Fuente	Suma de Cuadrados	Valor-P
A: %RA	73,4716	0,0000
B: Temperatura	52,4682	0,0000
AA	4,00223	0,0002
AB	2,73711	0,0020
BB	0,00171991	0,9354
Error total	14,0005	
Total (corr.)	153,184	

$$COM F RA = 8,13333 + 0,0949178 * \%RA - 0,00657476 * T + 0,000229798 * \%RA^2 - 0,0000884832 * \%RA * T - 0,00000242691 * T^2 \quad (6)$$

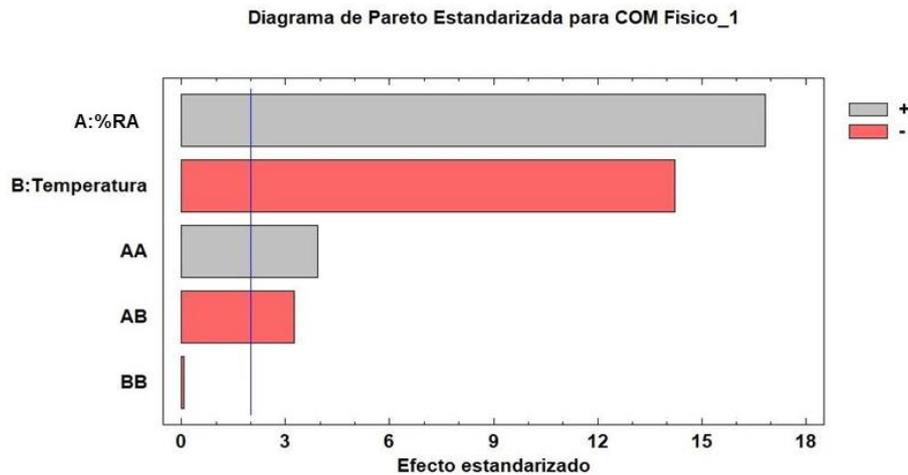


Figura 53. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el COM.F RA para los prototipos del sistema AP-RA.

La superficie de respuesta generada por el modelo de regresión para el componente COM F RA se presenta en la Figura 54a, donde es posible identificar que se presenta un incremento de este factor con la incorporación de RA, lo cual puede indicar un aumento de la porosidad del prototipo acompañada con una disminución de la magnitud de la densidad. También, se evidencia que al incrementar la temperatura el componente adquiere valores negativos, lo cual se puede relacionar con posibles fenómenos de densificación causada por una mayor cantidad de energía disponible para que interactúen las partículas de cada uno de los prototipos y con ello se disminuye la porosidad aparente de los mismos. Además, en la Figura 54b se presenta la gráfica de contornos para esta superficie de respuesta estimada y en este caso a diferencia de lo encontrado en la Figura 48a, para el sistema AP-RC, las líneas donde es constante el valor del COM F RA tienen una orientación distinta debido a que si se presenta un efecto considerable del % de RA.

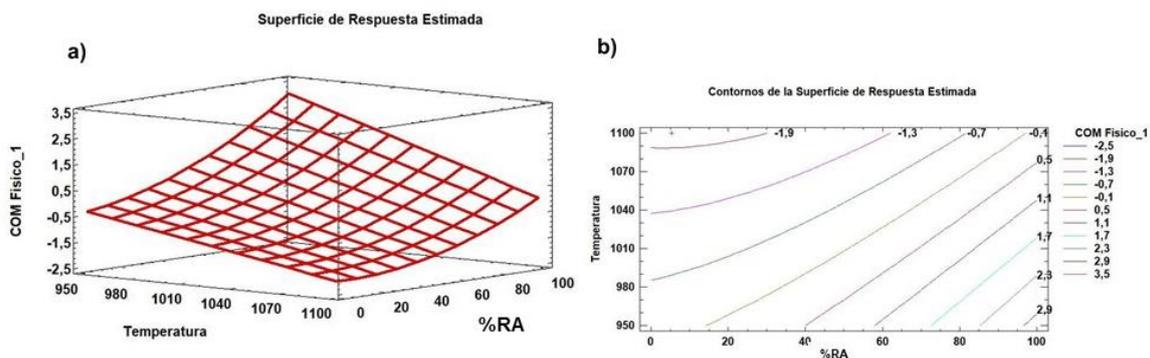


Figura 54. Resultados del modelo estadístico para el COMP-F RA para los prototipos del sistema RA a) Superficie de respuesta y b) contorno generado.

5.2.5.2 Análisis estadístico en función del módulo de ruptura.

En el caso del módulo de ruptura (MOR) de los prototipos del sistema AP-RA también se analizó como variable respuesta siguiendo los establecimientos descritos en el ítem 2.5.1 y los resultados del análisis de varianza se presentan en la Tabla 21, en esta se identifica un efecto estadísticamente significativo de los dos factores de estudio A: % RA y B: Temperatura, así como de la interacción entre ellos (AB). El efecto del % RA en peso de segundo grado, es la única fuente de variación que presenta un Valor-P superior a 0,05,

indicando que este no presenta un efecto significativo sobre la resistencia a la flexión de los prototipos.

La suma de cuadrados indica que el cambio de la temperatura representa la mayor variación del módulo de ruptura debido al alto valor obtenido por este, como se detalla en la Tabla 21. La Ecuación (7) que describe el módulo de ruptura en función del % en peso de RA y la temperatura y este presenta un valor del coeficiente de correlación R^2 (ajus) del 86,5335 %, siendo un parámetro considerado como adecuado siguiendo lo descrito en el ítem 5.1.5.2.

Para terminar, el diagrama Pareto que se presenta en la Figura 55, complementa los resultados descritos en la Tabla 21 para la suma de cuadrados, donde se observa que el mayor efecto lo presenta el factor de la temperatura (B), siendo también significativo el efecto de la interacción entre la temperatura (AB) y el % RA (A) ya que estos presentan un efecto estandarizado que superan el umbral de significancia establecido con línea azul.

Tabla 21. Resultados de análisis de varianza (ANOVA) para el módulo de ruptura de los prototipos del sistema AP-RA.

Fuente	Suma de cuadrados	Valor-P
A: %RA	7,65767	0,0083
B: Temperatura	335,173	0,0000
AA	1,2069	0,2811
AB	13,6585	0,0006
BB	24,369	0,0000
Error total	54,9905	
Total (corr.)	446,162	

$$MOR = 255,146 + 0,181199 * \%RA - 0,54195 * T + 0,000126192 * \%RA^2 - 0,000197658 * \%RA * T + 0,000288881 * T^2 \quad (7)$$

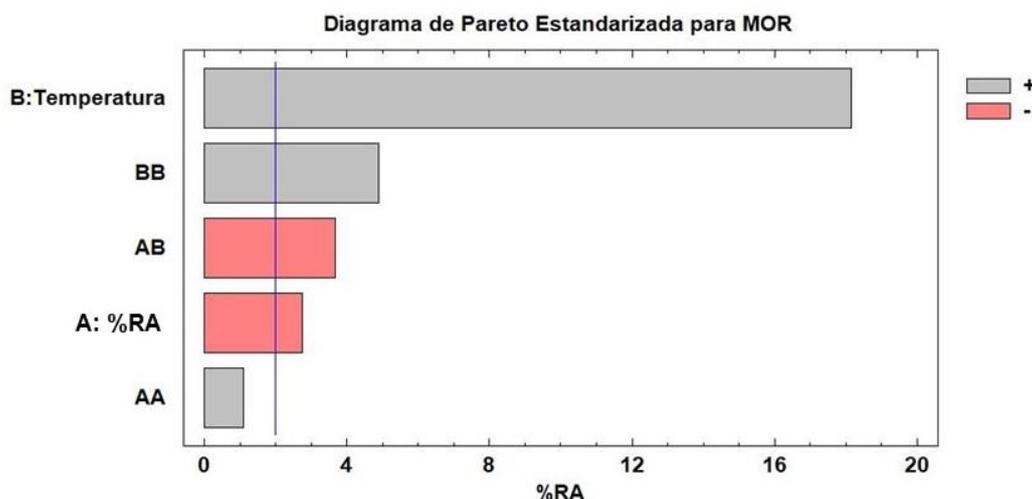


Figura 55. Diagrama de Pareto estandarizado para determinar los efectos de los factores de estudio sobre el módulo de ruptura para los prototipos del sistema AP-RA.

La representación gráfica de la superficie de respuesta obtenida para el módulo de ruptura de los prototipos del sistema AP-RA se muestra en la Figura 56a, en esta se observa de

manera clara como aumenta el valor del módulo de ruptura con un incremento de la temperatura. Por otra parte, se observa que se presenta una tendencia a disminuir la resistencia a la flexión con el aumento del % de RA en peso, este fenómeno se observa de manera más clara a altas temperaturas. Lo anterior es coherente con los signos de los efectos estandarizados observados en la Figura 55.

De igual manera, en la Figura 56b se muestra la gráfica de contornos que complementa la superficie de respuesta estimada para el sistema AP-RA, en esta se describen líneas donde el modelo del análisis de varianza toma valores constantes y en este caso se puede ver que las magnitudes más elevadas del módulo de ruptura se obtienen con bajos porcentajes de RA, como se identifica en la línea que representa a los 8,4 MPa. Sin embargo, se observa que el modelo puede tomar valores de 7,2 MPa a temperaturas de cercanas a 1100 °C y con RA en un 40 % en peso. También se observa que, a temperaturas inferiores a 1010 °C, los valores del módulo de ruptura presentan una tendencia distinta de la magnitud de MOR. Lo anterior, permite concluir que el efecto de la temperatura es muy significativo.

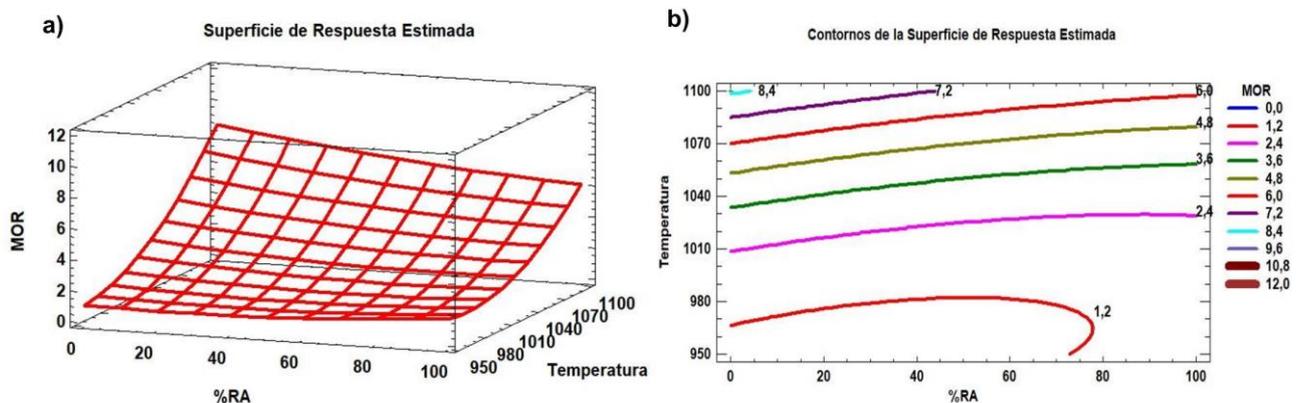


Figura 56. Resultados del modelo para el módulo de ruptura a) Superficie de respuesta estimada y b) contornos de la superficie estimada para los prototipos de AP-RC 40 %.

5.3 ESTUDIO DE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS CON LA MEZCLA AP-RFM 10 % SINTERIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

A continuación, se describirán los resultados obtenidos para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RFm 10 % a diferentes temperaturas, en donde la materia prima RF fue molida hasta presentar tamaños inferiores a los 100 μm (RFm). Cabe resaltar que estos prototipos no fueron sinterizados a temperaturas de 950 °C, debido a que temperaturas de 980 °C, ya presentaban propiedades térmicas inferiores a las requeridas por la norma técnica NTC 4017 (la cual establece los métodos para muestreo y ensayos de unidades de mampostería y otros productos de arcilla) y por tanto carecía de interés. Por lo anterior, no se realizó el análisis estadístico que si se incluyó para los prototipos del sistema AP-RC y AP -RC. Además, al efectuar un procedimiento de molienda, se ingresó un factor de ruido que puede afectar los resultados en las variables obtenidas para estos prototipos.

5.3.1 Efecto de la temperatura sobre las características mineralógicas de los prototipos de ladrillos del sistema AP-RFm 10 %

Las fases cristalinas de los prototipos de AP-RFm 10 % sinterizados a las temperaturas de 1050 y 1100 °C se muestran en la Figura 57 y en la Tabla 22 se relaciona el porcentaje de

cada fase identificada. En estos resultados, se observa que la incorporación de RF no genera la aparición de segundas fases o especies cristalinas diferentes a las encontradas en los prototipos descritos en el capítulo anterior y que fueron sinterizados a 980 °C (ver Figura 34d y la Tabla 8) y las determinadas para los prototipos del sistema RC a diferentes temperaturas (ver Figura 41). Entre los resultados más destacables se encuentra que a temperaturas de sinterización de 1050 °C, se encuentra que la formación de mullita de 18,5 % en los prototipos y temperaturas de 1100 °C, este porcentaje alcanza valores de 28,4 % en peso, notándose el efecto considerable de la temperatura si se compara con 8,7 % de mullita que se identificó en las muestras sinterizadas a 980 °C (ver la Tabla 8). De nuevo se detecta la presencia de albita cálcica en las muestras sinterizadas a 1050.

Por otro lado, en la Figura 57 se observa la albita en las muestras sinterizadas a 1050 °C la cual alcanza un porcentaje de 20,2 % en peso, mientras que a 1100 °C esta no se logra identificar. También se observa que la cristobalita se presenta en muestras sinterizadas a temperaturas de 1100 °C, a la vez que se evidencia una disminución del porcentaje de cuarzo en estas muestras debido a la formación de la mencionada fase [140]. Para terminar, se destaca la presencia de hematita, la cual aumenta en su porcentaje con el incremento de la temperatura como se puede observar en la Tabla 22.

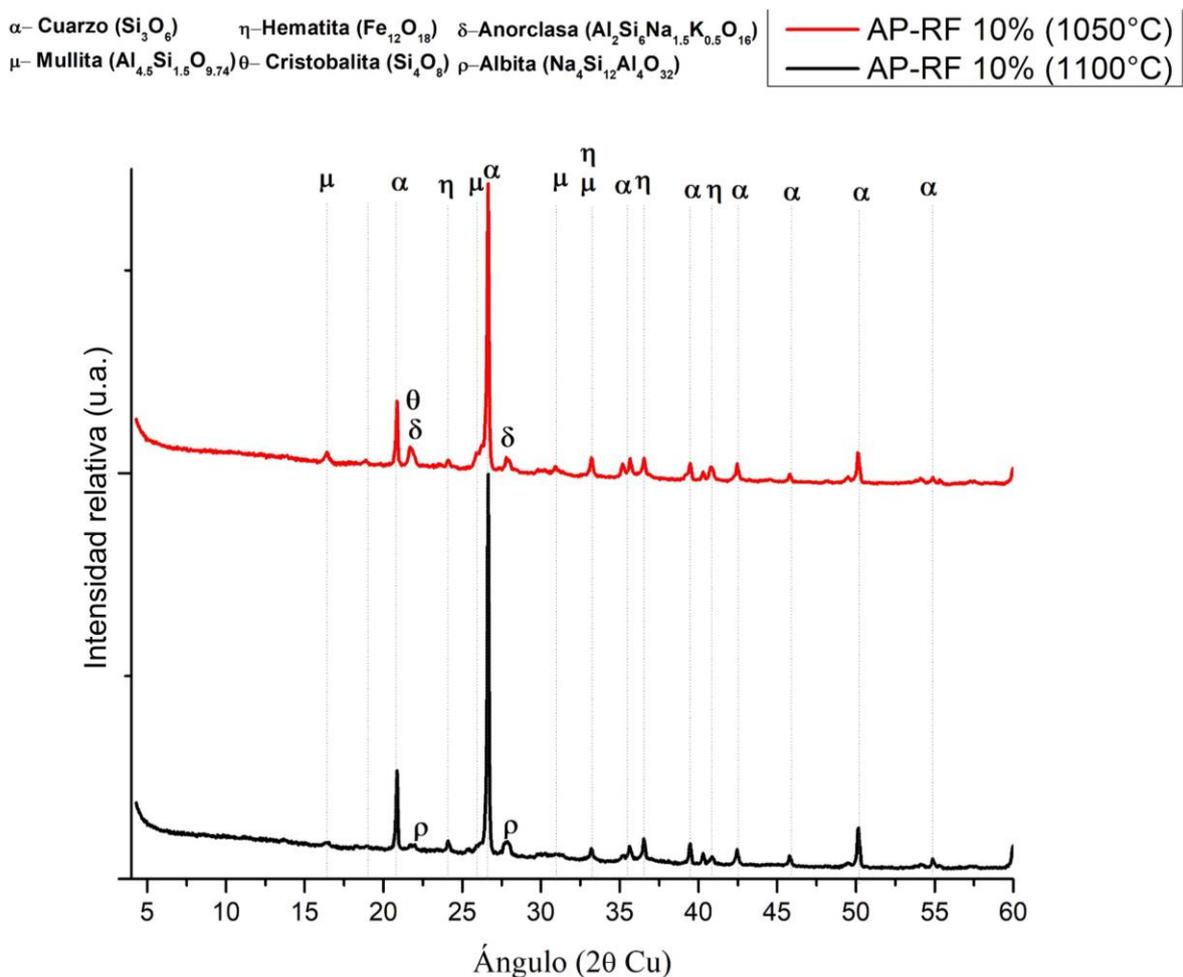


Figura 57. Resultados de las fases cristalinas en función de la temperatura para los prototipos elaborados con la mezcla AP-RFm 10 %.

Tabla 22. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos de AP-RFm 10 %.

Muestras	AP-RFm 10 % (1050°C)	AP-RFm 10 % (1100°C)
Especies mineralógicas		
Cuarzo (%)	58,5	48,4
Mullita (%)	18,5	28,4
Albita (cálcica) (%)	20,2	---
Anortclasa (%)	---	19,0
Hematita (%)	2,7	3,1
Cristobalita (%)	----	1,1
W_R (%)	7,27906	8,78382

5.3.2 Efecto de la temperatura sobre las vibraciones moleculares de los prototipos AP-RF 10%

Los resultados de espectroscopia infrarroja para los prototipos de AP-RFm 10 % se presentan en la Figura 58 para los prototipos sinterizados a 1050 °C y 1100 °C. A manera de análisis es posible identificar las mismas señales vibracionales mencionadas anteriormente en los ítems 5.1.2 y 5.2.2. De nuevo se resalta el cambio en función de la temperatura de la zona vibracional entre 1167 y 891 cm^{-1} , así como la aparición de la señal a 553 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Fe-O, a la vez que las vibraciones típicas del enlace Si-O; como se mencionó anteriormente existen otras vibraciones típicas del enlace Si-O en esta región que no son detalladas y que no aportan información diferente a la ya descrita.

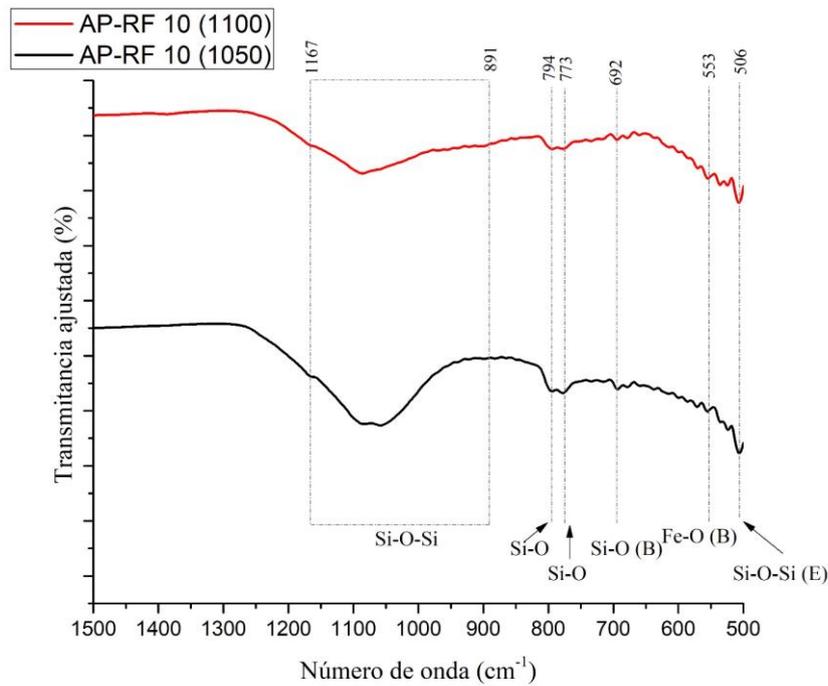


Figura 58. Espectros infrarrojos presentados por los prototipos AP-RFm 10% sinterizados a diferentes temperaturas.

5.3.3 Efecto de la temperatura sobre la microestructura de los prototipos de las mezclas AP-RF 10 %

A continuación, se muestran micrografías representativas de las estructuras encontradas en las zonas de fractura de los prototipos elaborados con AP-RFm 10 % sinterizados a 1050 °C. La Figura 59a muestra la morfología general de las zonas donde se presentan fracturas, así como algunas partículas de gran tamaño que pueden asociarse posiblemente cuarzo u otras especies pertenecientes a la muestra RF. Adicionalmente, en la Figura 59b se muestra otro conjunto de partículas que posiblemente han presentado interacciones y formaciones de cuellos de sinterización [137].

En la Figura 59c se representa una zona ampliada de la Figura 59a en la cual se evidencia la formación de una estructura típica de las muestras sinterizadas y un conjunto de partículas sueltas residuales generadas durante la fractura. Para terminar, la Figura 59d muestra una ampliación de una zona donde se presenta fenómeno de formación de cuellos difusivos entre dos partículas en contacto y también se pueden identificar las porosidades que poseen los prototipos estudiados.

La Figura 60 detalla la micrografía de la muestra sinterizada a 1050 °C y en específico la zona de una partícula a la cual se le ha determinado la composición elemental mediante EED. los resultados de dicha cuantificación se expresan en la Tabla 23 y se destaca la aparición de un aluminosilicato con un considerable contenido de Ca, el cual puede estar relacionado con la albita cálcica presente en la materia prima (ver Figura 23) [144].

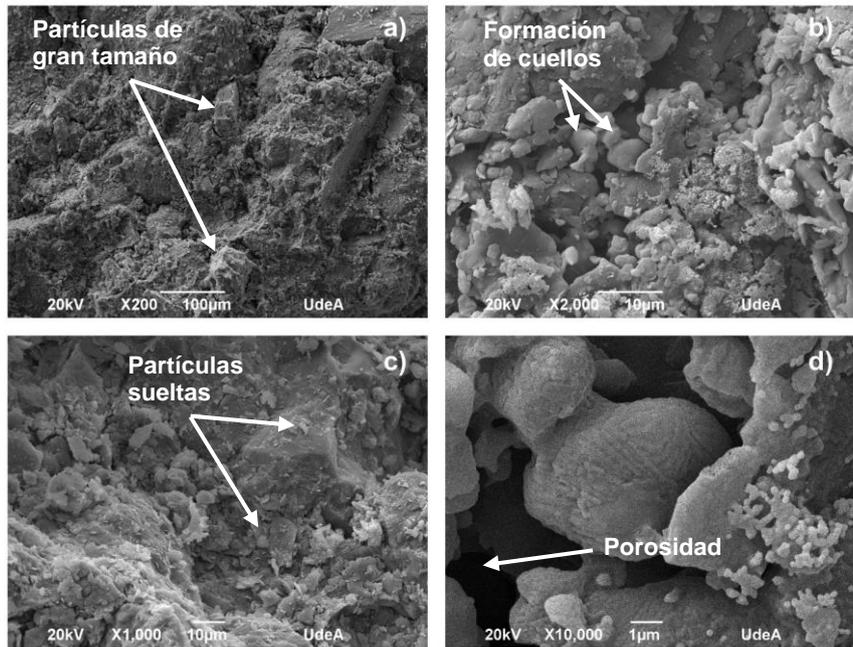


Figura 59. Micrografías de las muestras de AP-RFm 10 % sinterizadas a 1050 °C.

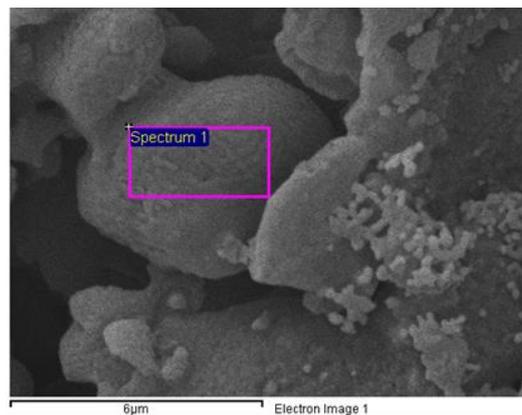


Figura 60. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RFm 10% sinterizados a 1050 °C.

Tabla 23. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 60.

Elem.	AP-RF 10 % 1050 °C (a)	
	% en Peso	
	X	σ
O	23,79	1,89
Mg	--	--
Al	19,81	0,79
Si	32,63	1,06
K	--	--
Ti	--	--
Fe	2,30	0,68
Ca	20,96	0,79

5.3.4 Efecto de la temperatura sobre la coloración de los prototipos AP- RFm 10 %

En la Tabla 24 se muestran los resultados del análisis del color en el sistema CIEL*a*b* para los prototipos de AP-RF 10 % sinterizados a diferentes temperaturas. Inicialmente se comparan los valores presentados por los prototipos AP-RF 10 % con los encontrados para la muestra de control interno AP y se observa una diferencia total del color “grande” con el aumento de la temperatura.

También se observa que las muestras elaboradas con la materia prima RF molida y que fueron sinterizadas a 1050 y 1100 °C, que presentan diferencias totales de color “grandes” respecto a los valores encontrados para las muestras de AP-RF 10 % sinterizadas a 980 °C sin tratamiento de molienda. Lo anterior permite afirmar que existe una importante influencia de la temperatura sobre el color y esto puede relacionarse principalmente a la transformación de una fracción del cuarzo en cristobalita [42] y el aumento del porcentaje de mullita en el prototipo como se observa en la Tabla 22.

Otro factor que puede influir sobre la coloración en el sistema RF es el proceso de reducción del tamaño de partícula de la materia prima empleada para la elaboración de los prototipos con la misma composición, el cual puede generar cambios sobre los resultados del color, principalmente sobre el parámetro de la luminosidad (L*) debido al cambio del índice de refracción de estos elementos.

Los parámetros a* y b* también presentan un incremento asociado a la formación de óxidos de Fe similar a lo presentado por los otros sistemas. Para terminar, no se observa una diferencia de color muy elevada entre los prototipos sinterizados a 1050 y 1100 °C, lo que puede significar que la descomposición de especies como la albita no parecen presentar un efecto importante sobre las características del color (ver Tabla 24).

Tabla 24. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RFm 10 % sinterizados a diferentes temperaturas.

Muestra	L*	a*	b*	ΔE_{76ab} (AP)	ΔE_{76ab} (RF 10% 980)	Color en RGB
AP (950 °C)	70,45±0,74	6,45±0,24	14,57±0,82	---	---	Naranja grisáceo
AP (980 °C)	75,30±0,53	6,52±0,26	14,67±0,83	4,85	---	Naranja grisáceo
AP (1050 °C)	79,39±0,25	6,55±0,17	14,31±0,41	8,94	---	Naranja muy suave
AP (1100 °C)	74,03±0,97	7,26±0,36	19,02±0,42	5,77	---	Naranja ligeramente desaturada
AP-RF 10% (980 °C)	75,65±0,29	5,98±0,07	13,62±0,20	1,23	---	Naranja grisáceo
AP-RFm 10% (1050 °C)	69,71±0,68	10,5±0,22	20,43±0,61	12,11	13,61	Naranja ligeramente desaturada
AP-RFm 10% (1100 °C)	67,7±0,15	9,91±0,29	21,12±0,31	7,18	13,41	Naranja ligeramente desaturada

5.4 ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE LAS EFLORESCENCIAS DE LOS PROTOTIPOS

La Figura 61 muestra los resultados del análisis de eflorescencias de los prototipos descrito en el ítem 2.5.2. Las superficies en contacto con el medio acuoso durante un tiempo de 15 días para los prototipos de los sistemas estudiados se observa en las Figura 61 y se destaca que para todos los prototipos sinterizados a las diferentes temperaturas no se presentan rastros de eflorescencia y formación de sales en la superficie de los prototipos estudiados que sean identificables según los lineamientos de la norma NTC 4017; lo cual puede indicar que posiblemente no se presentan iones de elementos alcalinos o alcalinotérreos que puedan migrar a la superficie del material de manera significativa. Para todos los casos se muestran superficie de iguales características que las muestras secas y sin contacto con el medio, las cuales fueron conservadas para la comparación.

El tiempo de exposición al medio fue de 15 días, siendo este periodo superior al indicado por la norma NTC 4017 que establece un tiempo de 7 días en contacto con el medio acuoso.

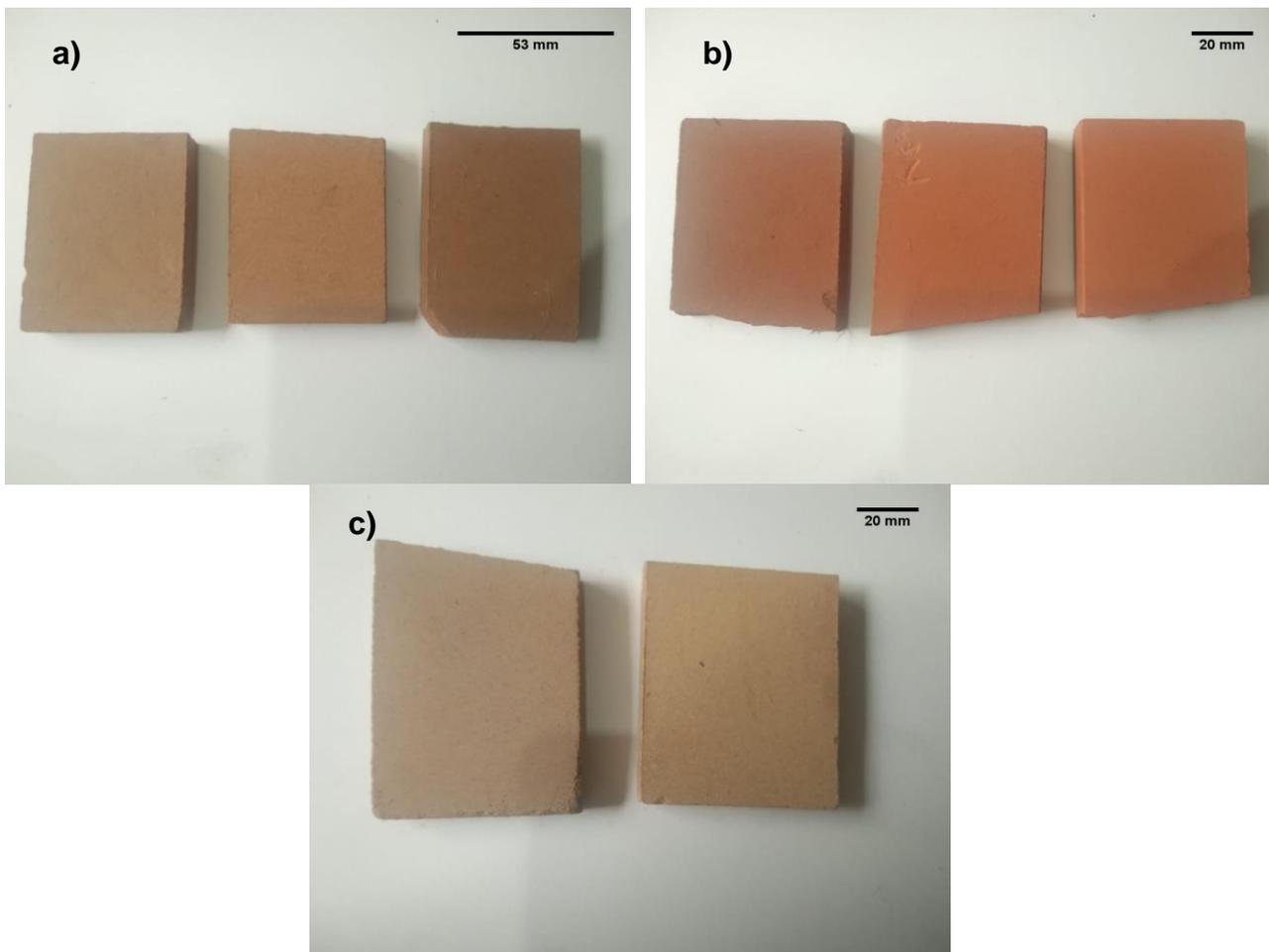


Figura 61. Resultados de la prueba de eflorescencia de los prototipos de las mezclas a) AP-RC 60%, b) AP-RA 50% y c) AP-RFm 10%.

5.5 COMPARACIÓN DIRECTA DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y EL MODULO DE RUPTURA PARA LOS PROTOTIPOS ELABORADOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

La Figura 62 muestra los resultados de las características más importantes compiladas para todos los prototipos seleccionados y estudiados en este capítulo, los cuales son: AP-RC 60 %, AP-RA 40 % y AP-RFm 10 %. En la Figura 62a se observa específicamente los resultados de densidad aparente y el cambio que esta propiedad presenta en función de la temperatura de sinterización. Se identifica que a mayores temperaturas se obtienen materiales con mayores relaciones de masa por volumen, lo cual es un resultado que puede estar relacionado con grados mayores de sinterización y de cohesión entre las partículas de cada prototipo, debido a la incorporación de una mayor cantidad de energía disponible para romper la barrera difusiva necesaria para que se presente este proceso.

Para los prototipos de AP-RC 60 % se presenta un incremento menos significativo de la densidad aparente en el rango de temperaturas de 980 y los 1050 °C, con valores cercanos a los 1,85 g/cm³. Sin embargo, a 1100 °C se obtienen densidades mayores a los 1,9 g/cm³. Para las muestras AP-RA 40 % también se presenta un aumento de la densidad con el incremento de la temperatura, alcanzando valores de densidades superiores a 1,85 g/cm³ en muestras sinterizadas a temperaturas de 1100 °C (ver Figura 62a). Para el caso de los prototipos AP-RFm 10 % a temperaturas de 1050 y 1100 °C se presentan densidades “bulk” de 1,82± 0,04 y 1,84± 0,03 g/cm³ de manera respectiva, cuyas magnitudes son inferiores a los valores presentados por las muestras de control interno (AP) a temperaturas respectivas de sinterización, como se evidencia de nuevo en la Figura 62a.

En el caso del porcentaje de absorción de humedad (ver Figura 62b) se encuentra que los resultados a temperaturas de sinterización superiores a las 980 °C se logró obtener en todos los prototipos valores de absorción de humedad dentro del rango establecido por la norma ASTM C62-17, siendo esta la que establece la especificación estándar para ladrillos de construcción de unidades de mampostería sólida hechas de arcilla y esta norma permite categorizar a este conjunto como elementos de baja meteorización, por lo cual estos prototipos presentarían una posible resistencia mediana a ambientes de alta humedad [86]. También, fue posible determinar que para todas las muestras el porcentaje de absorción de humedad disminuye con el incremento de la temperatura de sinterización, de manera similar a lo encontrado en la literatura [86].

Los prototipos con las mejores características en función de esta propiedad son los elaborados con AP-RC 60 %, los cuales reportan los valores de absorción de humedad más bajos a temperaturas de 1050 y 1100 °C. Las muestras de AP-RFm 10 % presentan los valores con mayores porcentajes de absorción de humedad a las mismas temperaturas estudiadas, aunque estos todavía cumplan el criterio de la norma C62-17.

Los resultados del porcentaje de porosidad aparente para los distritos prototipos en función de la temperatura se muestran en la Figura 62c y en ella se observa una clara tendencia a la disminución del valor promedio para todos los prototipos estudiados con el incremento de la temperatura. En el caso de las muestras de AP-RA 40 % sinterizadas a 950 °C presentan magnitudes de porosidades muy altas si se comparan con lo sugerido por la norma ASTM C373 (ver Figura 62c), siendo esta la que describe las pruebas estándar para la determinación de la absorción de agua y la identificación de propiedades asociadas método de ebullición para baldosas cerámicas y productos de mampostería y de esta norma

se puede considerar como prototipos de buena calidad. Sin embargo, se observa que a mayores temperaturas se reduce de manera considerable la porosidad aparente de las muestras elaboradas con la mezcla AP-RA 40 %. Por su parte las muestras de AP-RC 60 % presentan los porcentajes de porosidad más bajos y que se reducen con el aumento de la temperatura, siendo coherente con los resultados encontrados previamente para la absorción de humedad y la densidad tipo “bulk”.

Finalmente, el porcentaje de porosidad aparente para las muestras elaboradas con AP-RFm 10 % presentan los más altos valores entre todos los prototipos estudiados en este capítulo como se muestra en la Figura 62c. Sin embargo, dichas magnitudes son adecuadas para elaborar elementos de mampostería según la norma ASTM C373. Todos los resultados anteriormente descritos son comparables con la información encontrada en la literatura [86].

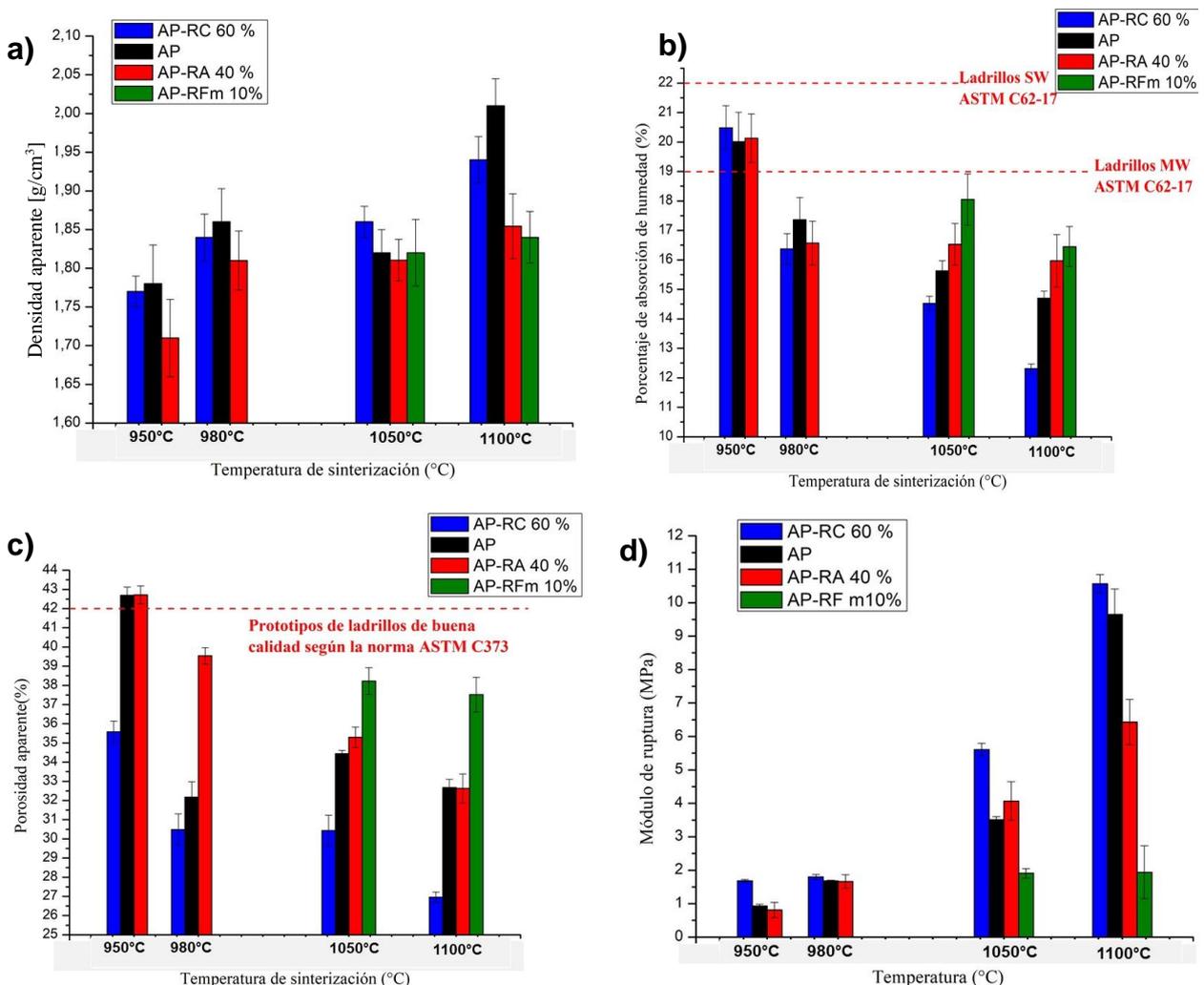


Figura 62. Resultados comparativos para los prototipos estudiados a diferentes temperaturas a) Densidad aparente, b) Porcentaje de absorción de humedad, c) Porcentaje de porosidad aparente d) Módulo de ruptura.

En el caso del módulo de ruptura se muestra los resultados de todo el conjunto estudiado en la Figura 62d. Para aumentar el detalle se muestra que para todos los prototipos existe un incremento importante del valor medio de la resistencia a la flexión con las temperaturas de sinterización más elevadas. También se resalta la importante diferencia que se presenta

para los prototipos sinterizados a 1050 °C respecto a los elaborados a temperaturas inferiores, como es el caso de los prototipos de AP-RC 60 % y AP-RA 40 % que presentan valores medios de $5,61 \pm 0,19$ y $4,07 \pm 0,58$ MPa de manera respectiva después de sinterizarlos a 1050 °C y estos valores superan a los encontrados para los prototipos de control interno AP ($3,51 \pm 0,09$ MPa), siendo los prototipos del sistema RC los que presentan los módulos de ruptura más elevados a todas las temperaturas, lo cual se puede relacionar a los importantes contenidos de mullita (ver Tabla 10).

Hay que destacar que a 1100 °C se alcanzan altos valores del módulo de ruptura que superan a los 10 MPa y que se pueden comparar con los resultados reportados por *Al-Fakih et al* en 2019 [3], quienes han realizado un estudio donde se compila resultados de esfuerzos de flexión de diferentes prototipos y en el caso de los resultados encontrados en este trabajo son comparables y en muchos casos superiores [3]. En el caso de los prototipos AP-RFm 10% se observa que a 1050 y 1100 °C ya presentan valores que superan el valor mínimo encontrado en la literatura para prototipos de este tipo de materiales (1 MPa) [12], aunque de nuevo siguen siendo los prototipos con las propiedades mecánicas más bajas entre las mezclas seleccionadas.

Vale la pena mencionar que el primer inconveniente que presenta la industria ladrillera se centra en los consumos energéticos necesarios para la elaboración de su producto terminado; por lo cual, en la mayoría de los casos el consumo energético es la mayor limitante, a 950 °C los elementos elaborados en algunos de los casos no cumplen con las exigencias en algunos límites sugeridos las normas técnicas y los valores de la resistencia mecánica a la flexión son inferiores a la mayoría de los valores reportados en la literatura. La temperatura de 980 °C es muy empleada para la sinterización de elementos de mampostería a nivel industrial y en este estudio se han elaborado prototipos con propiedades físicas aceptables pero con módulos de ruptura no muy elevados respecto a la literatura consultada donde se observa un rango de 2,21 a 5,35 MPa [3], [20], [86].

La temperatura de 1050 °C es comúnmente empleada por diferentes investigadores y es reportada en diversos artículos de la temática [3], [20], [86], [87], en particular en este capítulo se obtuvieron propiedades generales y módulos de ruptura de magnitudes muy adecuadas. En cuanto al mejor conjunto de propiedades obtenidas en esta etapa de investigación se obtuvieron empleando una temperatura final de sinterización de 1100 °C. Sin embargo, esta se considera muy elevada ya que en muchos casos los hornos empleados por las ladrilleras no alcanzarán temperaturas como esta y respecto a la temperatura de 1050 °C el cambio en los porcentajes de absorción de humedad y porosidad aparente no son extremos para los prototipos de AP-RC 60%.

Para la elaboración de los prototipos de ladrillos de AP-RC 60 % en el Capítulo 6, se seleccionó la condición de sinterización a 1050 °C como la temperatura más adecuada debido a que permite obtener prototipos de ladrillos de excelentes condiciones y con una condición de ahorro energético.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y ANÁLISIS: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DEL ADITIVO PIGMENTANTE DE BRAUNITA (BRA)

En este capítulo se busca estudiar el efecto de un aditivo pigmentante, con el objetivo de generar un cambio visual, específicamente sobre el color de un prototipo de ladrillo elaborado, este compuesto consiste en un óxido de manganeso, el cual permite obtener coloraciones similares al marrón chocolate [79].

De manera histórica los óxidos de manganeso presentan la versatilidad de generar una gama diversa de colores en función de su estado de oxidación. En específico el mineral de braunita ($Mn_{9,0}Si_{0,6}O_{12}$) se ha identificado como colorante marrón en diversos azulejos existentes en países europeos como España y Portugal desde el siglo X [79] (para mayor información dirigirse al ítem 1.1.6.6).

Por lo anterior en este capítulo inicialmente se realizará una caracterización del mineral de braunita desde el punto de vista químico y mineralógico. Posteriormente se realizan adiciones de 4, 5 y 6 % en peso de la braunita en las mezclas de AP-RC 60 % para emplearlos en la elaboración de prototipos de ladrillos conformados bajo las mismas condiciones de manufactura aplicados en capítulos anteriores y sinterizados a 1050 °C durante 3 h. Los prototipos serán caracterizados con el objetivo de identificar el efecto de la incorporación de la braunita sobre algunas de sus propiedades como es el caso de las fases cristalinas, las características de la microestructura, las propiedades físicas y la resistencia a la flexión. Posteriormente con la mezcla que presentaron las mejores condiciones, se realizaron prototipos cilíndricos mediante extrusión para finalmente determinar la resistencia a la compresión de estos elementos sinterizados a 1050 °C, los cuales fueron comparados con los resultados presentados por prototipos de control interno AP elaborados de igual manera.

6.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y CRISTALINA DEL MINERAL DE BRAUNITA (BRA)

La composición elemental de óxidos que pertenecen al mineral de braunita (Bra) se muestran en la Tabla 25, estos fueron determinados por fluorescencia de rayos X (FRX). Se destaca el elevado porcentaje de MnO de un 71 % en peso, este mineral también está compuesto por un ligero porcentaje de óxido de calcio (2,1%) y alrededor del 26,90 % en peso de óxido de silicio. Las fases cristalinas presentes en esta muestra que fueron determinadas por difracción de rayos X se pueden observar en la Figura 63; entre estas fases la braunita corresponde al 41,1 % en peso. La braunita es un nesosilicato de manganeso de carácter metamórfico que en muchos casos se genera por meteorización [152], también en esta muestra se presenta la fase cristalina de cuarzo en un 58,7 % en

peso, siendo esta frecuente en la mayoría de los minerales en la tierra, finalmente se encuentra la fase hematita con un 0,2 % en peso y no se identificó ninguna fase cristalina que presentara el calcio en su composición química. El parámetro de ajuste de la cuantificación por Rietveld fue de $W_R=8,43435$ %. Tanto la composición elemental y las especies cristalinas de esta muestra son similares a un conjunto de minerales empleados comúnmente para la producción de Mn a nivel comercial [79].

Tabla 25. Resultados del análisis elemental determinado por FRX para Bra.

Óxido	% en peso
SiO ₂	26,90
CaO	2,10
MnO	71,00

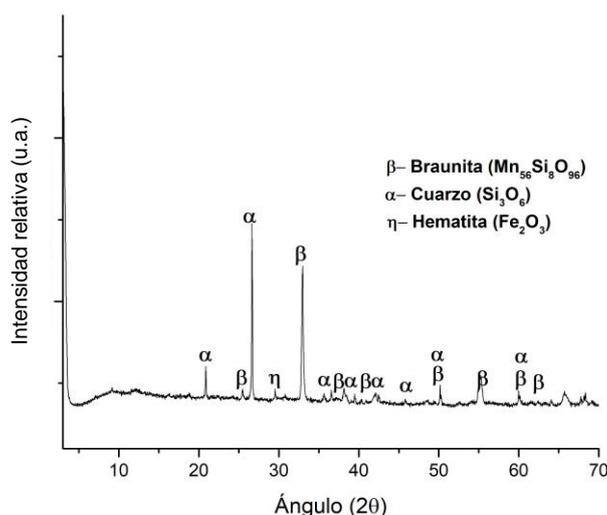


Figura 63. Difractograma para la Bra.

6.2 RESULTADOS DE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS CON LAS INCORPORACIONES DE BRAUNITA (BRA) Y SINTERIZADOS A 1050 °C

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los prototipos de ladrillos que se elaboraron siguiendo los procedimientos que se describieron en la etapa de la metodología en el ítem 2.6.2 y en la Tabla 2. Los valores obtenidos son comparados con los presentados por los prototipos de control interno AP. En el caso de la caracterización de las fases cristalinas y de la microestructura de los prototipos sinterizados, únicamente se estudiaron los elementos con un 6 % de Bra, debido a que se presume que con la mayor concentración de Bra se deben presentar todas las posibles transformaciones y formaciones de especies a alta temperatura incluyendo las que posiblemente puedan presentarse en las muestras con 4 y 5 % de Bra en peso. Además de que existe una limitación de ensayos disponibles para estas muestras.

6.2.1 Resultados de las fases cristalinas de los prototipos AP-RC 60%-Bra sinterizados a 1050 °C

Las fases cristalinas encontradas en los prototipos de AP-RC 60 %-Bra 6 % se muestran en la Figura 64, en donde se identifican las fases cristalinas similares a las encontradas

para los prototipos de AP-RC 60% (ver en la Figura 41 y la Tabla 10), aunque con porcentajes de mullita ligeramente superiores, como se puede comprobar en la Tabla 26, significando esto que la braunita no afecta de manera significativa la formación de fases cristalinas de alta resistencia. Es de destacar los resultados presentados en la Figura 41 aparece un óxido de Mn cristalino y también la presencia de braunita residual, dichas fases se asocian de manera directa a la incorporación del mineral de Bra, también es necesario mencionar que estas fases que incluyen Mn están en porcentaje muy bajo como de nuevo se aprecia en la Tabla 26 [79].

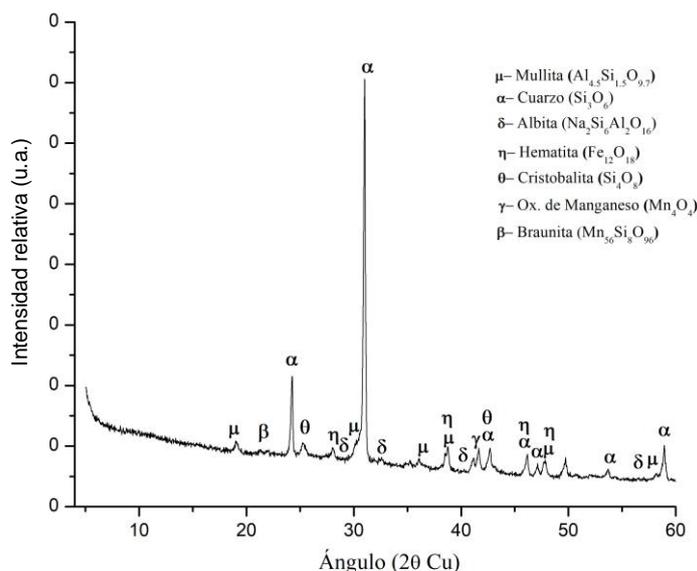


Figura 64. Difractograma del prototipo AP-RC 60 %-Bra 6 %.

Tabla 26. Porcentajes de fases cristalinas determinadas por DRX y cuantificadas a partir del método de Rietveld para los prototipos elaborados a partir de la mezcla AP-RC 60 %-Bra 6%.

Muestra	AP-RC 60 %-Bra 6 % (1050 °C)
Especies mineralógicas	
Cuarzo (%)	57,6
Mullita (%)	31,6
Albita (%)	6,8
Hematita (%)	2,7
Oxido de manganeso	0,2
Braunita	0,4
Cristobalita (%)	0,7
W _R (%)	6,69138

6.2.2 Características microestructurales de los prototipos AP-RC 60%-Bra

Las zonas analizadas de la microestructura general de los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60%-Bra se detallan en la Figura 65. De manera inicial se resalta la formación de superficies de fractura típicas de estos elementos; también se destaca que su

microestructura en aumentos macroscópicos, parece ser bastante homogénea. Igualmente se identifica la presencia de algunas partículas de mayor tamaño que parecen haber interactuado con partículas de menor tamaño, lo cual es evidente en la Figura 65a. Por otra parte en la Figura 65b, que se encuentra a mayores aumentos permite analizar un conjunto de partículas adheridas a la superficie de estudio y además, se pueden observar las microporosidades características del prototipo en la Figura 65c; así como algunas estructuras de tipo laminar que posiblemente fueron bancos de caolinita ya descompuestos por la temperatura [129].

La Figura 66 muestra los resultados del análisis elemental por EED, mediante “mapeo”, donde se evidencia la distribución de elementos en la micrografía de una zona seleccionada; cada cuadro de fondo negro adyacente a esta micrografía central muestra la distribución de cada elemento en el área disponible de un color específico y en este caso se destaca la distribución del Mn, el cual es componente principal del pigmentante de braunita añadido. Dicho elemento parece encontrarse distribuido de manera uniforme en la sección observada; lo cual puede indicar que el proceso de mezclado fue adecuado, inclusive tratándose de elementos con una densidad tan diferente.

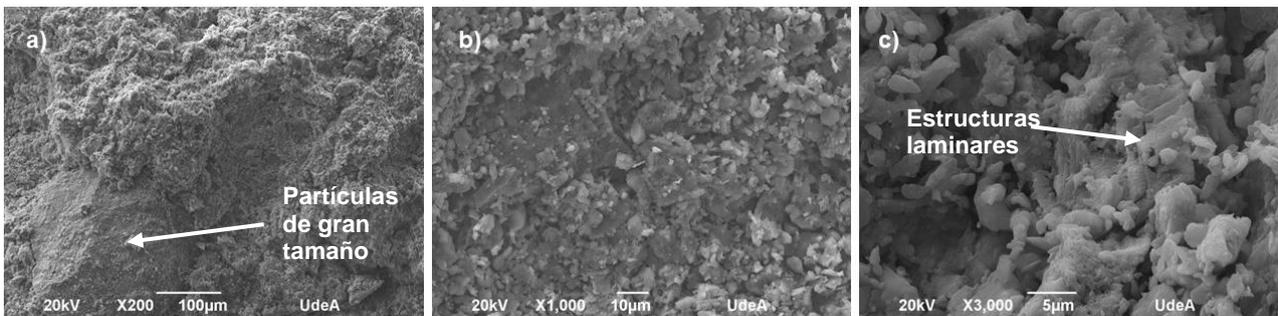


Figura 65. Micrografías MEB de los prototipos de AP-RC 60%-Bra 6% a) a 200X, b) a 1000X y c) a 3000X.

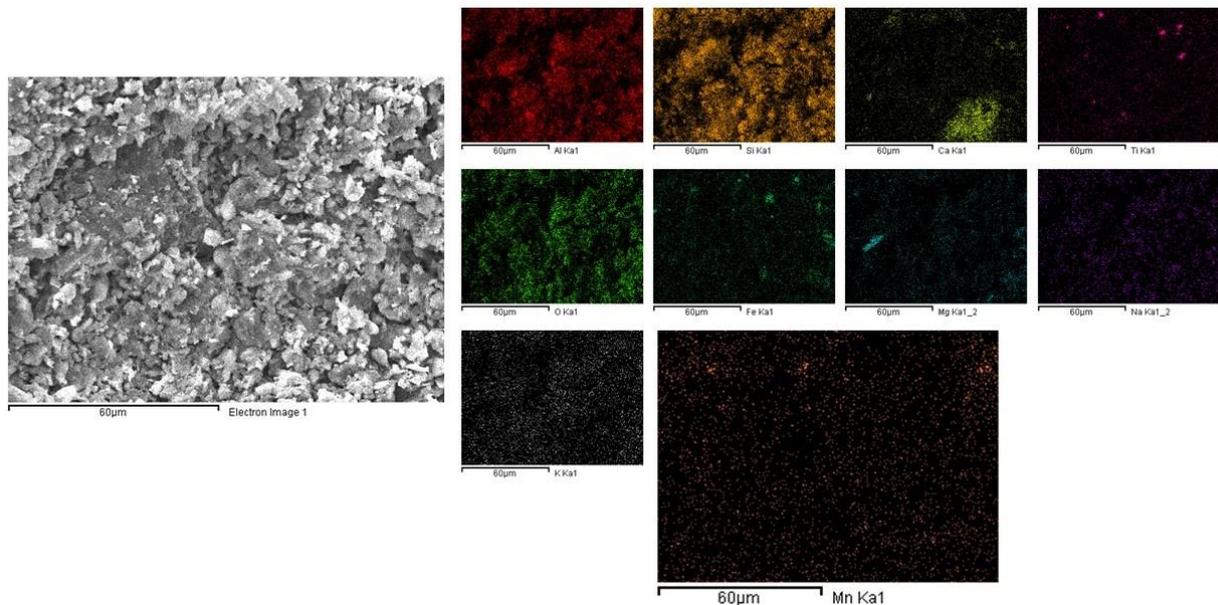


Figura 66. Zona de análisis elemental por “Mapeo” realizado por EED para una zona representativa de los prototipos de AP-RC 60%-Bra 6%.

6.2.3 Resultados de las propiedades físicas de los prototipos AP-RC 60%-Bra

El efecto de la incorporación de la braunita en los prototipos se muestra en la Figura 67a, b y c, para el caso del porcentaje de absorción de humedad, la porosidad aparente y la densidad aparente. Se encuentra que hay un ligero cambio de dichas propiedades causado por la incorporación de Bra respecto a la muestra de AP-RC 60 %. Inicialmente se presentan valores promedios de la absorción de humedad y de la porosidad aparente (Figura 67a y 67b), que parecen ser ligeramente inferiores que para los prototipos que incorporan un 6% de Bra en peso respecto a los elaborados con un 4 y 5 %. Por parte de la densidad aparente no parece presentarse una diferencia apreciable cuando se compararán los prototipos con todas las adiciones de braunita, como se puede ver en la Figura 67c.

Sin embargo, la Tabla 27 expresa los resultados del análisis de varianza realizado a cada propiedad de manera individual y el valor-P encontrado tanto para el porcentaje de absorción de humedad, la porosidad aparente y la densidad indican que no se presenta diferencia estadísticamente significativa entre estas propiedades, debido a que estos valores en todos los casos supera ampliamente el 0,05 %, lo cual significa que los resultados encontrados para las adiciones de un 4, 5 y 6 % de Bra en peso son estadísticamente equivalentes con un 95 % de confiabilidad, esta afirmación también se ve reforzada con distintos análisis reportados en la literatura, donde emplean la misma metodología estadística para identificar las diferencias entre resultados de un tipo distinto de prototipos de ladrillos elaborados con residuos [147].

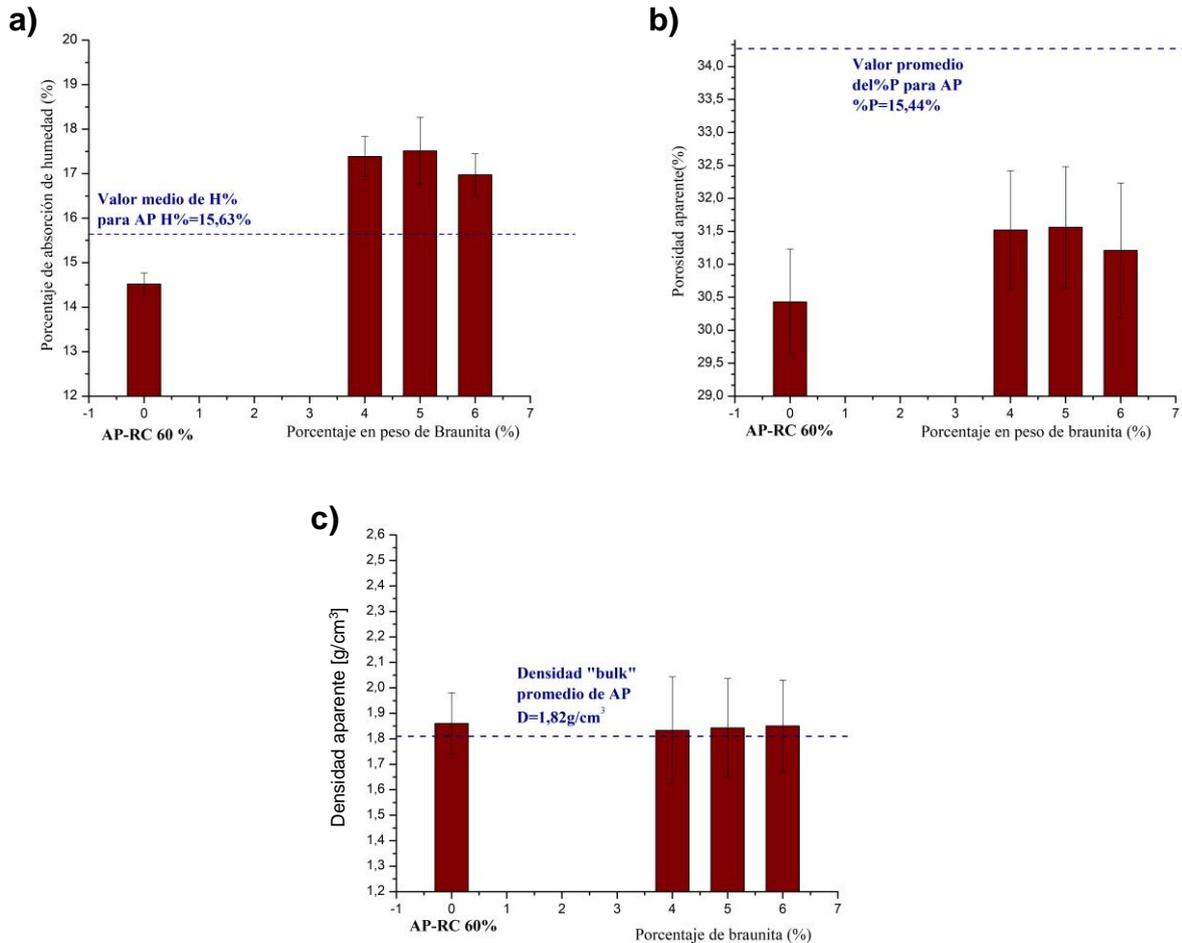


Figura 67. Resultados de las propiedades físicas de los prototipos con la adición de Bra a) porcentaje de absorción de humedad, b) porcentaje de porosidad aparente y c) densidad aparente.

Tabla 27. Resultados del análisis de varianza para los prototipos con 4, 5 y 6 % de Bra.

Propiedad	Absorción de humedad (%)	Porosidad aparente (%)	Densidad aparente (g/cm ³)
Valor-P	0,2538	0,5377	0,7714

6.2.4 Resultados del módulo de ruptura de los prototipos AP-RC 60%-Bra

La Figura 68 muestra los resultados del módulo de ruptura determinado por ensayo de flexión de los prototipos en función del porcentaje de braunita, las magnitudes de estos esfuerzos evidencian que con un 4 y 5 % en peso de Bra, el módulo de ruptura promedio no presenta variaciones muy significativas respecto a la muestra AP. Sin embargo, con un 6 % en peso de Bra parece identificarse un incremento del valor promedio del módulo de ruptura comparado con los prototipos de 4 y 5 % de Bra. Cabe resaltar de manera similar a lo descrito en el ítem anterior la diferencia estadística no es muy alta para este conjunto de muestras analizadas. Lo cual, permite afirmar que la adición de este compuesto pigmentante no modifica de manera significativa las propiedades generales del prototipo.

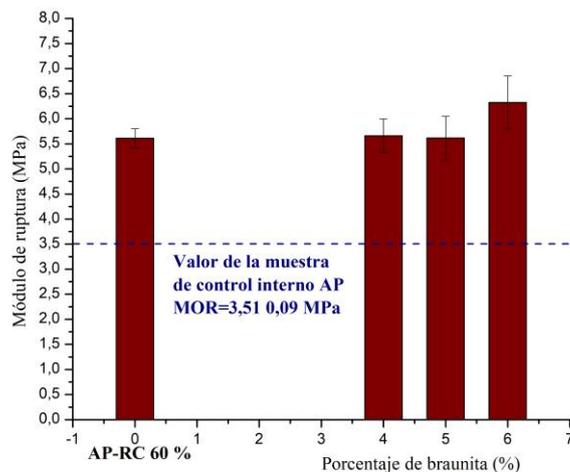


Figura 68. Resultados del ensayo de flexión para los prototipos que presentan incorporaciones de Bra.

6.2.5 Efecto de la incorporación de braunita sobre la coloración de los prototipos AP- RC 60 %

Los resultados de mediciones de color CIEL*a*b* para los de los prototipos del sistema AP-RC 60 % Bra se presentan en la Tabla 28. En esta se observa un importante cambio en los parámetros del color con una tendencia a tonalidades rojas causadas por la incorporación de los diferentes porcentajes en peso de braunita. En específico se nota el aumento del parámetro a*, a la vez que se presenta una reducción del parámetro b*; los cuales se asocian de manera directa a los óxidos de Mn presentes en la mezcla, como también se describió en el ítem 5.1.4 este cambio de coloración puede relacionarse con la formación de óxidos de Fe como es el caso de la hematita. Se resalta que se presenta una diferencia total de color considerada por la literatura como muy grande entre los prototipos de AP-RC 60 % y los que presentan incorporaciones de Bra. Por otro lado, las diferencias totales de color encontrados entre los prototipos con las adiciones del 4, 5 y 6% en peso de Bra son consideradas como “leves” y no son posibles percibir las a nivel visual, lo que causa que desde el punto de vista del color no sea necesario incorporar porcentajes que superen el 4 % en peso de Bra para tener lo que llaman el color “chocolate”.

Tabla 28. Resultados del color CIEL*a*b* para los prototipos AP-RC 60% con diferentes incorporaciones de Bra sinterizados a 1050 °C.

Muestra	L*	a*	b*	ΔE_{76ab} (RC60% 1050)	ΔE_{76ab} (AP)	Color en RGB
AP (1050 °C)	79,39±0,25	6,55±0,17	14,31±0,41	----	---	Naranja muy suave
AP-RC 60% (1050 °C)	64,20±0,96	13,51±0,53	23,86±0,53	---	19,25	Naranja ligeramente desaturada
AP-RC 60%-Bra 4 %(1050 °C)	58,91±0,21	19,69±0,83	9,58±0,68	16,43	24,79	Rojo oscuro ligeramente desaturado
AP-RC 60%-Bra 5 %(1050 °C)	57,21±0,72	21,65±0,54	9,52±0,22	17,91	27,26	Rojo oscuro ligeramente desaturado
AP-RC 60%-Bra 6 %(1050 °C)	57,61±0,65	22,56±0,43	10,32±0,12	17,57	27,32	Rojo ligeramente desaturado

6.3 RESULTADOS DEL ENSAYO DE COMPRESIÓN PARA LOS PROTOTIPOS EXTRUIDOS Y SINTERIZADOS A 1050 °C

La mayoría de los elementos de mampostería empleados como ladrillos de construcción son fabricados mediante el procedimiento de extrusión, esto debido a que este procedimiento permite generar elementos de manera masiva en tiempos cortos. Más detalles sobre el conformado por extrusión se pueden consultar en el ítem 1.1.6.3. Por lo anterior se elaboraron prototipos con residuos de minería en su formulación y se determinó la resistencia mecánica a la compresión, estos resultados fueron comparados con los valores presentados por elementos elaborados con la muestra de comparación interna AP.

Debido a que en el ítem 6.2.4 se encontró que los prototipos elaborados con un 6 % de Bra parecen presentar un ligero aumento del módulo de ruptura, la mezcla de AP-RC 60 %-Bra 6% se seleccionó como la materia prima para elaborar los elementos extruidos previamente mencionados y fueron sinterizados a 1050 °C.

Los prototipos de ladrillos extruidos y sometidos a compresión se observan en la Figura 69. Por otra parte, la Figura 70 contrasta los resultados del ensayo de compresión para los prototipos cilíndricos AP-RC 60 %-Bra 6 % que comparan con los prototipos de control interno AP y a partir de estos resultados se puede afirmar que la incorporación de los residuos RC y de Bra, permitirían elaborar elementos de mampostería extruidos que presentasen una alta resistencia mecánica comparable con elementos de arcilla comercial elaborados por la misma técnica. Además, el valor medio de esta resistencia de los prototipos AP-RC 60%-Bra 6 % es superior a los 23 MPa, siendo esta magnitud comparable con valores presentados en la literatura para prototipos de ladrillos extruidos elaborados con residuos, (ver Figura 13) [3], [15], [20], [153].



Figura 69. Prototipo cilíndrico de la mezcla AP-RC 60%- Bra 6% sometido a ensayo de compresión.

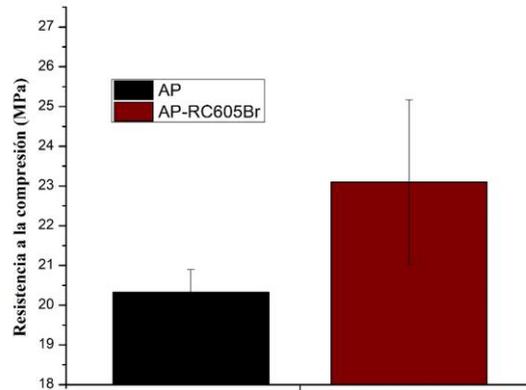


Figura 70. Resultados de resistencia a la compresión de los prototipos extruidos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron prototipos de ladrillos con distintas sustituciones de tres diferentes residuos de minería RC (minería del carbón), RA y RC (minería del oro) y una arcilla de comparación interna AP de uso industrial; los cuales inicialmente fueron caracterizados. Con ellos se conformaron elementos por prensado uniaxial y posteriormente sinterizados a diferentes temperaturas. Los resultados de este trabajo tuvieron como propósito ofrecer alternativas de observación y conocimiento de materias primas de fuentes alternativas que pueden ser empleadas para la elaboración de elementos de mampostería y que estos puedan presentar propiedades que cumplieran con los criterios de las normas técnicas y de la literatura pertinente al tema. Las conclusiones generadas de todos los capítulos se presentan a continuación, separadas en función de los siguientes criterios: Las características de la materia prima, el efecto del porcentaje del residuo estudiado y la temperatura de sinterización; sobre las características generales de los prototipos, así como sobre la incorporación de la braunita como elemento pigmentante.

7.1 CARACTERÍSTICAS DE LA MATERIA PRIMA

Se encontró que los residuos de la minería del carbón (RC) presentan características físicas, morfológicas muy similares a la arcilla de control interno (AP) como es el caso de la distribución del tamaño de partícula, densidad aparente, entre otras. También se resalta desde el punto de vista mineralógico que la caolinita es la fase cristalina predominante en la muestra RC, así como la presencia de las otras fases como son el cuarzo y la moscovita. Los límites de Atterberg encontrados, categorizan esta materia prima como adecuada para moldeado por extrusión, desde el punto de vista teórico; lo que indica que en un futuro sea posible emplear este tipo de conformado, aunque este resultado no es concluyente ya que faltaría realizar pruebas a escala industrial.

En el caso de los residuos de minería de aluvión (RA) se encuentra que entre sus características más relevantes es que este residuo es una arcilla de muy alta plasticidad que presenta la clorita como especie cristalina predominante, así como la presencia de algunas especies familiares de los feldespatos. En cuanto a los residuos de flotación (RF), no presentan propiedades plásticas de manera natural, debido a que su fase cristalina principal es el cuarzo; y debido a esto es posible categorizarlo como un compuesto reductor de plasticidad de una pasta (desgrasante).

A partir de los análisis térmicos se lograron identificar las temperaturas más importantes a las cuales se presentaban las transformaciones de la materia prima, como es el caso de las descomposiciones de los filosilicatos presentes en las materias primas estudiadas, también las pérdidas de peso asociadas a estos fenómenos y para las muestras AP, RC y RA se resaltó la importante pérdida en peso debido a la descomposición de filosilicatos presentes

en esta, en contraste con las otras muestras se identificó para la muestra RF la transformación polimórfica del cuarzo.

7.2 EL EFECTO DE LA ADICIÓN DEL RESIDUO SOBRE LAS PROPIEDADES GENERALES DE LOS PROTOTIPOS SINTERIZADOS A 980 °C

Para los prototipos elaborados por las mezclas del sistema RC se observó que la incorporación de este residuo si presenta un efecto significativo sobre las propiedades generales de un elemento de mampostería que se fabrique en un futuro. En específico se encontró que la incorporación un 60 % residuo en peso genera un importante cambio sobre el módulo de ruptura. Respecto a el color se presentan cambios grandes sobre la coloración de la muestra de referencia AP con la incorporación de RC, lo cual se asocia a las diferentes formaciones de fases cristalinas a alta temperatura como es el caso de la hematina y la disminución del cuarzo presente en las muestras y la formación de la cristobalita.

Se encontró también un efecto importante debido a la incorporación de residuos de aluvi6n (RA), como es el caso en un 40 % en peso son los más adecuados para este sistema, debido a que estos presentan un conjunto de propiedades físicas y de resistencia a la flexi6n más adecuadas para este sistema. También, se destaca que las mezclas que incluyen al residuo RA obtienen las condiciones de plasticidad más elevadas. Además, se resalta el importante efecto que presenta RA sobre la coloraci6n del prototipo sobre las características visuales de la muestra AP, debido a que los cambios del color son considerados como muy grandes principalmente por la facilidad de formaci6n de óxidos de hierro a altas temperaturas de los residuos RA.

Se logró determinar que residuos de flotaci6n RF presentan importantes desventajas al incorporarlos como materia prima para la elaboraci6n de prototipos de ladrillos y estas est6n centradas posiblemente en la baja capacidad de sinterizaci6n de este material y la distribuci6n de tamaños de partícula orientada a tamaños muy grandes del residuo, si se compara con la presentada por la arcilla AP.

7.3 EL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES GENERALES DE LOS PROTOTIPOS ELABORADOS

Se encontró que el efecto más significativo sobre el módulo de ruptura, la porosidad, el porcentaje de absorci6n y la densidad aparente de los prototipos es causado por el incremento de la temperatura y la generaci6n de la mullita; siendo esta una fase cristalina de alto interés para la elaboraci6n de elementos de alta resistencia mecánica. Por otra parte, se encontró que existe una importante relaci6n inversa del módulo de ruptura con la porosidad aparente, viéndose afectado el primero con el incremento de la segunda.

En cuanto a la eflorescencia, el incremento de la temperatura no parece tener una influencia sobre la aparici6n de este fenómeno y/o formaci6n de sales solubles al contacto con medios húmedos, lo cual puede relacionarse con que la mayoría de los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos se encuentran enlazados de manera importante en la estructura de los prototipos obtenidos.

Se identifica a la temperatura de 1050 °C como la más adecuada para la elaboraci6n de los prototipos, ya que a esta temperatura se pueden elaborar elementos de mampostería empleando residuos de minería en su formulaci6n que estos posean propiedades y

características generales adecuadas, todo esto sin representar sobre costos energéticos debido las temperaturas de sinterización necesarias, como es el caso de la condición de sinterización a 1100 °C, la cual es considerada como muy elevada. Los prototipos elaborados con la mezcla AP-RC 60% fueron seleccionados como los de la condición más adecuada, se puede afirmar entonces que es posible sustituir hasta en un 60 % en peso de la materia prima tradicional con estos residuos de la minería del carbón (RC), la cual es proveniente en el suroeste antioqueño.

Se encontró que la coloración de los prototipos con respecto al aumento de la temperatura, el parámetro más afectado fue el de la luminosidad (L^*), ya que todos los elementos se hicieron cada vez más grande la diferencia total del color con el incremento de las temperaturas de sinterización. También, la aparición de la mullita y la anortclasa también favorecen los cambios de color.

7.4 EL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES GENERALES DE LOS PROTOTIPOS CON LAS ADICIONES DEL PIGMENTANTE DE BRAUNITA

Se encontró que la incorporación de la braunita como pigmentante no aumenta de manera significativa los valores de absorción de humedad, la porosidad aparente y la densidad aparente de los elementos. Sin embargo, sí parece encontrarse un ligero incremento en el módulo de ruptura del material. Los prototipos extruidos con la mezcla AP-RC 60%- Bra 6% presentan resistencias a la compresión superiores a las presentadas por los prototipos elaborados con la muestra de comparación interna AP. Se observó un efecto importante sobre la coloración con la adición de la braunita, la cual genera en los prototipos una coloración con tendencia rojiza y esta se debe a los óxidos de Mn cristalinos y a las posibles especies amorfas que se puedan generar durante la sinterización. Se presenta una leve diferencia total del color entre las distintas incorporaciones de Bra en la mezcla. Los colores obtenidos son particulares, pertenecientes a la gama del rojo "ligeramente desaturados", lo cual podría ser un factor diferencial a nivel comercial y de mercadeo y en específico este color se acerca a la coloración marrón chocolate típico de los elementos elaborados con óxidos de Mn.

CAPÍTULO 8

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] É. Lèbre, G. D. Corder, and A. Golev, "Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource," *Miner. Eng.*, vol. 107, pp. 34–42, 2017, doi: 10.1016/j.mineng.2016.12.004.
- [2] M. A. Aramburo and Y. Olaya, "Problemática de los pasivos ambientales mineros en Colombia," *Gestión y Ambient.*, vol. 15, no. 3, pp. 125–133, 2012.
- [3] A. Al-fakih, B. S. Mohammed, M. S. Liew, and E. Nikbakht, "Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks : An update review," *J. Build. Eng.*, vol. 21, no. September 2018, pp. 37–54, 2019, doi: 10.1016/j.jobe.2018.09.023.
- [4] E. Casadiego Quintero, A. G. Gutiérrez Bayona, M. Á. Herrera Lopez, and M. L. Páez Rojas, "Manejo estratégico de la producción de residuos estériles de minería sustentable, utilizando prácticas mineras eco-eficientes en Colombia," *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 8, no. 2, pp. 107–118, 2017, [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6285357>.
- [5] D. L. Medina Guadiana, "Sistema productivo del carbón mineral y sus residuos," Universidad Autónoma de Nuevo León, 1999.
- [6] M. D. P. Triviño-Restrepo and E. Gil-Lancherosa, "Utilización de los residuos de la extracción de carbón y del proceso de coquización junto con desechos plásticos, como alternativa de obtención de materiales.," *Energética*, vol. 46, pp. 85–95, 2015.
- [7] Unidad de Planeación Minero Energética, "Indicadores De La Minería En Colombia," no. 69, p. 127, 2014, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [8] M. A. Galindo Rodriguez, "Diseño de fábrica ladrillera potencializando procesos productivos, ambiente laboral e impacto medioambiental," Pontificia Universidad Javeriana, 2015.
- [9] Z. Zhang, Y. C. Wong, A. Arulrajah, and S. Horpibulsuk, "A review of studies on bricks using alternative materials and approaches," *Constr. Build. Mater.*, vol. 188, pp. 1101–1118, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.152.
- [10] L. Yepes and O. Restrepo, "Estudio De La Coloración De Ladrillo Tradicional Con Adición De Óxidos Y En Monococción," *BOLETÍN ciencias la tierra*, no. 18, pp. 29–38, 2006, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=169517424004>.
- [11] Construdata, "Diagnóstico de la industria ladrillera en el país," 2014, [Online]. Available: <http://www.construdata.com/BancoConocimiento/L/ladrillosdiagnostico/ladrillosdiagnostico.asp>.
- [12] N. Afanador García, A. C. Ibarra Jaime, and C. A. López Durán, "Caracterización de arcillas empleadas en pasta cerámica para la elaboración de ladrillos en la zona de Ocaña , Norte de Santander," *Epsilon*, vol. 20, no. ISSN 1692-1259, pp. 101–119, 2013.
- [13] S. N. Monteiro and C. M. F. Vieira, "On the production of fired clay bricks from waste

- materials: A critical update,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 68, pp. 599–610, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006.
- [14] Y. Chen, Y. Zhang, T. Chen, Y. Zhao, and S. Bao, “Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 2107–2111, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.025.
- [15] L. Zhang, “Production of bricks from waste materials - A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 643–655, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043.
- [16] A. L. Murmu and A. Patel, “Towards sustainable bricks production: An overview,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 165, pp. 112–125, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.038.
- [17] M. Sánchez Silva and L. A. Zapata Valencia, “Impacto ambiental y gestión del riesgo de ladrilleras en la vereda Los Gómez de Itagüí,” *Cuad. Act.*, no. 5, pp. 109–123, 2013, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [18] H. González, *Memoria explicativa del Mapa geológico del Departamento de Antioquia*. Medellín: Instituto de Investigación e información Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear, 2001.
- [19] C. Coletti, G. Cultrone, L. Maritan, and C. Mazzoli, “How to face the new industrial challenge of compatible, sustainable brick production: Study of various types of commercially available bricks,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 124–125, pp. 219–226, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.02.014.
- [20] C. A. García, M. C. García Vaca, and M. L. Vaca Bohórquez, “Resistencia mecánica de ladrillos preparados con mezclas de arcilla y lodos provenientes del tratamiento de aguas residuales,” *Rev. tecnura*, vol. 17, no. 38, pp. 68–81, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2013.4.a05>.
- [21] C. A. García-Ubaque, A. González-Hässig, and M. L. Vaca-Bohórquez, “Ceramic bricks made from municipal solid waste incineration derived clay and ashes: A quality study,” *Ing. e Investig.*, vol. 33, no. 2, pp. 36–41, 2013.
- [22] Icontec, *Ntc 4017: Métodos para muestreo y ensayos de unidades de mampostería y otros productos de arcilla*. Colombia, 2018.
- [23] Mary-Sammy, “Historia de la minería de oro en Colombia,” 2012. <http://mineriaenelbagre.blogspot.com/> (accessed Jun. 18, 2018).
- [24] UPME, “Guía de orientación para el minero sobre el correcto manejo de vertimientos para la minería de metales preciosos y de carbón,” p. 88, 2015.
- [25] C. Londoño-Herrera, J. C. Montoya-García, O. Ordóñez-Carmona, and J. J. Restrepo-Álvarez, “Características de las mineralizaciones vetiformes en el distrito minero Bagre-Nechí, Antioquia,” *Boletín ciencias la tierra*, no. 26, pp. 29–38, 2009.
- [26] S. Echeverry, A. F. Cardenas, O. Ordóñez-Carmona, and O. Muñoz, “Aspectos Estructurales y relaciones de algunos sistemas vetiformes del distrito minero Segovia-Remedios,” *Boletín Ciencias la Tierra*, vol. 26, pp. 19–28, 2009, doi: 10.1177/1052562903252639.
- [27] J. L. Kerguelen Bendeck, “Caracterización y provechamiento de recursos minerales en colas de terrazas aluviales del distrito Bagre-Nechí,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [28] J. M. Molina Escobar, C. I. Coronado Ramirez, and G. Rivera Villamizar, “Aproximación Al Impacto Económico Local De La Minería Aurífera: El Caso De Mineros Sa,” *Boletín Ciencias ...*, pp. 19–28, 2008, [Online]. Available: <http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=2011/CO/CO1005.xml;CO2010G00047>.
- [29] S. de I. minero Colombiano, “Información estadística Minera: Oro,” 2018. https://public.tableau.com/profile/upme#!/vizhome/Oro_1/Historia1 (accessed Oct.

- 23, 2018).
- [30] L. M. Toro, A. de J. Gómez, and R. D. Bedoya, "Condiciones De P-T De Los Esquistos Actinolíticos del Complejo Cajamarca al sureste de Montebello, Antioquia," *Boletín Geol.*, vol. 27, no. 2, pp. 31–41, 2005.
- [31] D. M. Naranjo Gómez, "Flotacion directa de oro nativo grueso, como sustituto de la amalgamación tradicional," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [32] E. Grosse, "El terciario Carbonífero de Antioquia." Dietrich Reimer, Berlin, pp. 26–31, 1926.
- [33] L. H. Sánchez, M. A. Vallejo, C. D. Palacio, and M. Mosquera, "Revisión de la geología estructural del Terciario Carbonífero de Antioquia (TCA) (región Amagá-Venecia-Fredonia), con fines aplicativos a la exploración de gas metano (CBM).," *XVI Congr. Colomb. Petróleo y Gas*, vol. 16, no. 1, p. 10, 2015.
- [34] L. Duitama, C. Espitia, J. Mojica, J. Quintero, and R. F., "Composición Mineralógica Y Química De Las Arcillas Empleadas Para Cerámica Roja En Las Zonas De Medellín , Itagüí Y Amagá," *Rev. Acad. Colomb.*, vol. 28, no. 109, pp. 555–564, 2004, [Online]. Available: http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_28/109/10_555_563.pdf.
- [35] A. Y. Stolboushkin, A. I. Ivanov, and O. A. Fomina, "Use of Coal-mining and processing wastes in production of bricks and fuel for their burning," *Procedia Eng.*, vol. 150, pp. 1496–1502, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.PROENG.2016.07.089.
- [36] UPME, "Información estadística e histórica de producción, regalías, exportaciones e importaciones de minerales en Colombia, Antioquia: El Carbón.," SIMCO, 2018. <https://public.tableau.com/profile/upme#!/vizhome/Carbn/Historia1> (accessed Nov. 23, 2018).
- [37] T. Brick, S. C. Tile, F. Tile, F. Brick, S. M. Units, and L. T. Paving, *ASTM C 43 – 08: Standard Terminology of Structural Clay Products 1*. 2019, pp. 1–4.
- [38] S. Abbas, M. A. Saleem, S. M. S. Kazmi, and M. J. Munir, "Production of sustainable clay bricks using waste fly ash: Mechanical and durability properties," *J. Build. Eng.*, vol. 14, no. November 2016, pp. 7–14, 2017, doi: 10.1016/j.jobe.2017.09.008.
- [39] J. W. P. Campbell and W. Pryce, *Brick: A World History*. Thames & Hudson, 2003.
- [40] A. Reds and L. Stocks, "BRICKS AND BRICKWORK," in *Materials for architects and builders*, 2006, pp. 1–31.
- [41] A. Lyons, *Materials for Architects and Builders*. Elsevier, 2006.
- [42] J. Galindo, A. Muñoz, and M. Caicedo, "Caracterización de los ladrillos constitutivos de un puente histórico en Popayán (Colombia)," *Rev. Ing. e investgacion*, vol. 28, no. 2, pp. 15–21, 2008, [Online]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092008000200002&lang=pt.
- [43] E. López, "Caracterización de las unidades productivas de la industria ladrillera," *Eela*, pp. 1–14, 2011.
- [44] A. Burgos and F. Rueda, "Arcillas Modificadas Caracterizadas Por Microraman Y Difraccion De Rayos X Modified Clay Characterized By Microraman," *Dyna*, pp. 39–44, 2010, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v77n164/a04v77n164.pdf>.
- [45] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, vol. 2. Paisés Bajos, 2006.
- [46] S. Hidalgo, "Caracterización Mineralógica de arcillas," *Biblioteca Digital UNAL*, 2015. bdigital.unal.edu.co/54700/8/sergiohidalgo.p2.pdf%0D (accessed Aug. 20, 2018).
- [47] R. Grim, "Modern concepts of clay materials," *J. Geol.*, vol. 50, no. 3, pp. 225–275, 1942, doi: 10.1086/625050.

- [48] D. Zuluaga Castrillón *et al.*, “Caracterización térmica, química y mineralógica de un tipo de arcilla roja propia de la región andina colombiana, empleada para la producción de ladrillos para construcción,” no. 9, pp. 53–63, 2016, [Online]. Available: <https://aprendeonline.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/326494/20783788>.
- [49] J. Carriazo, R. Molina, and S. Moreno, “Caracterización de dos arcillas colombianas por difracción de rayos x y su relación con aspectos de origen y transformación,” *Boletín Geol.*, vol. 26, pp. 143–148, 2010.
- [50] A. R. Sánchez and M. López Parrondo, “Guía Interactiva de Minerales y Rocas: Filosilicatos,” *Universidad Politécnica de Madrid*, 2012. <http://www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/page.php?q=5e4e6af6cd9> (accessed Oct. 30, 2018).
- [51] S. M. Manent and E. B. Llonch, “Método de diferenciación de Caolinitas y Cloritas,” *Acta geológica hispánica*, vol. 20, no. 3, pp. 245–255, 1985.
- [52] J. D. Santos Amado, P. Y. Malagón Villafrades, and E. M. Córdoba Tuta, “Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barichara, Santander,” *Dyna*, vol. 167, pp. 50–58, 2011.
- [53] N. L. ZEA OSORIO, “Caracterización de las arcillas para la fabricación de ladrillos artesanales,” *Universidad de San Carlos de Guatemala*, 2005.
- [54] C. Rodríguez-Navarro, G. Cultrone, A. Sánchez-Navas, and E. Sebastian, “TEM study of mullite growth after muscovite breakdown,” *Am. Mineral.*, vol. 88, no. 5, pp. 713–724, 2003, doi: 10.2138/am-2003-5-601.
- [55] G. Cultrone, “Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico,” *Universidad de Granada*, 2001.
- [56] F. Sandford and B. Liljegren, “La formación de color en ladrillos rojos y amarillos,” *Trans. Chalmers Univ. Technol.*, no. 282, pp. 40–48, 1964.
- [57] E. Galán and P. Aparicio, *Materias primas para la industria cerámica*, vol. 1. Sevilla: Universidad de Sevilla, 2005.
- [58] A. N. Adazabra, G. Viruthagiri, and N. Shanmugam, “Management of spent shea waste: An instrumental characterization and valorization in clay bricks construction,” *Waste Manag.*, vol. 64, pp. 286–304, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.03.006.
- [59] A. Botis, V. Karayannis, A. Papargyris, G. Papapolymerou, X. Spiliotis, and D. Kasidakis, “Particle size distribution mechanical properties relationship of brick clays,” *Key Eng. Mater.*, vol. 132, pp. 2164–2167, 1997, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136.2164.
- [60] ASTM D4318 – 10, “Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils,” *ASTM Int.*, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1520/D4318.
- [61] G. E. Barnes, “Workability of clay mixtures,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. December 2017, pp. 107–112, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.006.
- [62] E. Polidori and U. Gori, “Classificazione dei terreni argillosi,” *G. di Geol. Appl.*, vol. 2, pp. 249–254, 2005, doi: 10.1474/GGA.2005.
- [63] M. Marsigli and M. Dondi, “Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura,” *L’industria dei laterizi*, no. 46, pp. 214–222, 1997.
- [64] F. A. Andrade, H. A. Al-qureshi, and D. Hotza, “Applied Clay Science Measuring the plasticity of clays: A review,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2010.10.028.
- [65] G. E. BARNES, “The plastic limit and workability of soils,” *University of Manchester*, 2013.

- [66] B. Achiaga, R. Barea, and N. Candela, "Determinación del criterio de rotura de Drucker-Prager de compactos en verde de α -SiC," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 55, pp. 114–120, 2016, doi: 10.1016/j.bsecv.2016.02.001.
- [67] A. Istúriz, M. D. Riera, and J. M. Prado, "Estudio experimental del llenado de moldes pulvimetalúrgicos," *Rev. Met.*, vol. 41, no. December, 2005, doi: 10.3989/revmetalm.2005.v41.iExtra.1021.
- [68] M. D. Riera and J. M. Prado, "Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM," *Rev. Met.*, vol. 42, no. 6, pp. 456–462, 2006.
- [69] Y. Zhao, Y. Zhang, T. Chen, Y. Chen, and S. Bao, "Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings," *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 450–455, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.078.
- [70] TheBrickIndustryAssociation, "Manufacturing of Brick," *Tech. Notes Brick Constr.*, vol. 703, pp. 1–7, 2006.
- [71] F. Händle, *Extrusion in Ceramics*. Berlin, Alemania: Springer, 2007.
- [72] W. Velilla Díaz, "Diseño y validación de un modelo de extrusora de arcilla," Universidad del Norte, 2008.
- [73] E. A. Mari, *Los materiales Cerámicos*, First. Buenos Aires, 1998.
- [74] H.-J. Lee, S.-W. Kim, and S.-S. Ryu, "Sintering behavior of aluminum nitride ceramics with MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass additive," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 2, pp. 3–7, 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2015.04.013.
- [75] X. Lingling, G. Wei, W. Tao, and Y. Nanru, "Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio," *Constr. Build. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 243–247, 2005, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2004.05.017.
- [76] E. Gippini, "Mecanismo químico de la formación del color en los ladrillos," *Mater. Construcción*, vol. 16, no. 123, pp. 50–59, 1966.
- [77] J. Attridge, "Brick in every color of the rainbow," *Ceram. Ind.*, vol. 149, no. 1, p. 41, 1999.
- [78] M. Dondi, C. Iglesias, and G. Guarini, "La geología de los caolines y arcillas caolínicas de Chubut y Santa Cruz y su comportamiento cerámico," *XVI Congr. Geológico Argentino*, vol. Actas, no. 1, p. CD-ROM, 2005, [Online]. Available: http://cdi.mecon.gov.ar/cgi-bin/pppp.exe?rec_id=199028&database=pppp&search_type=link&table=all&lang=spa&format_name=SFALL.
- [79] J. Molera, J. Coll, A. Labrador, and T. Pradell, "Manganese brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics," *Appl. Clay Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 86–90, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.05.018.
- [80] B. Tiano, P.; Delgado Rodrigues, J.; De Witte, E.; Vergès-Belmin, V.; Massey, S.; Snethlage, R.; Costa, D.; Cadot-Leroux, L.; Garrod, E.; & Singer, "The conservation of monuments: A new method to evaluate consolidating treatments," *Int. J. Restor. Build. Monum.*, vol. 6(2), pp. 133-150., 2000.
- [81] E. Chalmin, C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini, and M. Menu, "Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure," *Appl. Phys. A*, vol. 83, no. 2, pp. 213–218, 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3510-7.
- [82] A. López and A. R. Di Sarli, "El modelo CIELAB, las fórmulas de diferencia de color y el uso de la norma europea en 12878 en morteros y hormigones coloreados," *Cienc. y Technol. Mater.*, vol. 6, 2016.
- [83] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci, and G. N. Angelopoulos, "Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1657–1663, 2007, doi:

10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.068.

- [84] I. Demir, "An investigation on the production of construction brick with processed waste tea," *Build. Environ.*, vol. 41, no. 9, pp. 1274–1278, 2006, doi: 10.1016/j.buildenv.2005.05.004.
- [85] J. Man, W. Gao, S. Yan, G. Liu, and H. Hao, "Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature," *Constr. Build. Mater.*, vol. 156, pp. 1035–1042, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.021.
- [86] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, and M. Mansori, "Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture fired bricks," *J. Clean. Prod.*, vol. 135, pp. 847–858, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.200.
- [87] M. U. Rehman, M. Ahmad, and K. Rashid, "Influence of fluxing oxides from waste on the production and physico-mechanical properties of fired clay brick: A review," *J. Build. Eng.*, vol. 27, no. September 2019, p. 100965, 2020, doi: 10.1016/j.jobe.2019.100965.
- [88] D. E. Njeumen Nkayem, J. A. Mbey, B. B. Kenne Dikko, and D. Njopwouo, "Preliminary study on the use of corn cob as pore forming agent in lightweight clay bricks: Physical and mechanical features," *J. Build. Eng.*, vol. 5, pp. 254–259, 2016, doi: 10.1016/j.jobe.2016.01.006.
- [89] M. S. El-Mahllawy, "Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 1887–1896, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.007>.
- [90] Y. Chen, Y. Zhang, T. Chen, Y. Zhao, and S. Bao, "Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings," *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 2107–2111, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.025.
- [91] ElEspectador, "Así está el mapa minero del país.," *Infografía*, 2013. <https://www.elespectador.com/noticias/infografia/andanzas-de-carranza-articulo-414064>.
- [92] C. Yang, C. Cui, J. Qin, and X. Cui, "Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings," *Constr. Build. Mater.*, vol. 70, pp. 36–42, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.075.
- [93] M. Sutcu, H. Alptekin, E. Erdogmus, Y. Er, and O. Gencil, "Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 82, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.055.
- [94] P. Sengupta, N. Saikia, and P. C. Borthakur, "Bricks from Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge: Properties and Environmental Characteristics," *J. Environ. Eng.*, vol. 128, no. 11, pp. 253–260, 2002, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128.
- [95] I. Demir, M. S. Baspinar, and M. Orhan, "Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production," *Build. Environ.*, vol. 40, no. 11, pp. 1533–1537, 2005, doi: 10.1016/j.buildenv.2004.11.021.
- [96] D. Eliche-Quesada and J. Leite-Costa, "Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks," *Waste Manag.*, vol. 48, pp. 323–333, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.042.
- [97] A. S. Muhammad, S. K. Syed Minhaj, and A. Safeer, "Clay bricks prepared with sugarcane bagasse and rice husk ash – A sustainable solution," *MATEC Web Conf.*, vol. 120, no. August, 2017, doi: 10.1051/mateconf/201712003001.
- [98] A. Manni, A. El Haddar, I. E. E. A. El Hassani, A. El Bouari, and C. Sadik, "Valorization of coffee waste with Moroccan clay to produce a porous red ceramics (class BIII)," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.03.001.
- [99] S. N. Joglekar, R. A. Kharkar, S. A. Mandavgane, and B. D. Kulkarni, "Sustainability assessment of brick work for low-cost housing: A comparison between waste based

- bricks and burnt clay bricks,” *Sustain. Cities Soc.*, vol. 37, no. November 2017, pp. 396–406, 2018, doi: 10.1016/j.scs.2017.11.025.
- [100] V. Moyo, N. G. Mguni, N. Hlabangana, and G. Danha, “Use of coal fly ash to manufacture a corrosion resistant brick,” *Procedia Manuf.*, vol. 35, pp. 500–512, 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.05.072.
- [101] A. Y. Stolboushkin, A. I. Ivanov, and O. A. Fomina, “Use of coal-mining and processing wastes in production of bricks and fuel for their burning,” *Procedia Eng.*, vol. 150, pp. 1496–1502, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.089.
- [102] V. Z. Abdrakhimov and E. S. Abdrakhimova, “Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials,” *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 788–794, 2017, doi: 10.1134/S2075113317050021.
- [103] Y. Taha, M. Benzaazoua, M. Edahbi, M. Mansori, and R. Hakkou, “Leaching and geochemical behavior of fired bricks containing coal wastes,” *J. Environ. Manage.*, vol. 209, pp. 227–235, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.12.060.
- [104] S. Roy, G. R. Adhikari, and R. N. Gupta, “Use of gold mill tailings in making bricks: a feasibility study,” *Waste Manag. Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 475–482, Oct. 2007, doi: 10.1177/0734242X07076944.
- [105] Y. Kim, Y. Lee, M. Kim, and H. Park, “Preparation of high porosity bricks by utilizing red mud and mine tailing,” *J. Clean. Prod.*, vol. 207, pp. 490–497, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.044.
- [106] J. Veloza, “Viabilidad de la extracción de carbones a cielo abierto. Caso mina La Margarita,” *Dyna*, vol. 73, no. 150, pp. 143–154, 2006.
- [107] M. P. Moreno Quintero, Y. A. Pabón Acevedo, L. Cely Illera, and J. CelyNiño, “Influencia de la molienda húmeda en el comportamiento estructural y mecánico de productos cerámicos conformados por extrusión de una arcilla del Zulia (Norte of Santander, Colombia),” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 8, pp. 190–198, 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.01.001.
- [108] P. Boch and J.-C. Nièpce, *Ceramics Materials. Process, Properties and Applications.*, 1th ed. London, 2007.
- [109] D. C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, 2nd ed. Arizona: Wiley, 2004.
- [110] H. Li, L. Dong, Z. Jiang, X. Yang, and Z. Yang, “Study on utilization of red brick waste powder in the production of cement-based red decorative plaster for walls,” *J. Clean. Prod.*, vol. 133, pp. 1017–1026, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.05.149.
- [111] R. A. Muñoz Meneses, J. A. Muñoz Chaves, P. Mancilla, and J. E. Rodríguez Páez, “Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi- costa pacífica caucana (Colombiana),” *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, vol. 31, pp. 537–544, 2007.
- [112] J. D. Santos Amado and P. Y. Malagón Villafrades, “Estudio de mejoramiento del proceso de fabricación de tejas y ladrillos con las arcillas de la vereda Guayabal del municipio de Barichara (Santander),” *Escuela de Ingeniería metaúrgica y ciencia de materiales*, 2009.
- [113] T. Vázquez-Moreno and M. T. Blanco-Varela, “Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento,” *Mater. Construcción*, vol. 31, no. 182, pp. 31–48, 1981, doi: 10.3989/mc.1981.v31.i182.1007.
- [114] U. P. de Madrid, “Métodos de análisis térmico 1. Introducción,” pp. 1–32, 2010.
- [115] J. E. Mejía, J. O. Bolaños, and J. E. Rodríguez, “Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica,” *Rev. EIA*, no. 18, pp. 91–103, 2012.
- [116] S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, and K. Ufer, “Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 59, pp. 29–39,

2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.12.012.

- [117] Matweb.com, "Property values are typical of naturally occurring Quartz. Actual property values will vary from sample to sample." <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=8715a9d3d1a149babe853b465c79f73e> (accessed Sep. 28, 2016).
- [118] S. Shoval, G. Panczer, and M. Boudeulle, "Study of the occurrence of titanium in kaolinites by micro-Raman spectroscopy," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 30, no. 11, pp. 1699–1705, 2008, doi: 10.1016/j.optmat.2007.11.012.
- [119] J. H. Chesters, *Refractories production and properties*. London, 1973.
- [120] S. B. Mishra, *Amorphous materials : new research*. .
- [121] L. S. Muñoz, J. G. Guinea, and S. L. Andrés, "Caracterización estructural simple de feldspatos alcalinos: metodología de trabajo," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 30, no. 1991, 30 (2): 69-79, 79 Ref, pp. 69–79, 1991.
- [122] M. E. R. Melo and M. H. Rivera, "Estructura de sólidos amorfos," *Ingenierías*, vol. III, no. 9, pp. 7–14, 2000.
- [123] L. A. P. Pereira, "Caracterización de las arcillas de la Oruro, Bolivia para mina San José, fines comerciales," Universitat Politècnica de Catalunya, 2018.
- [124] R. A. García-León, E. Flórez Solano, and C. Acevedo Peñaloza, "Caracterización Térmica De Mezclas De Arcillas Utilizadas En La Fabricación De Productos De Mampostería Para La Construcción," *Rev. Colomb. Tecnol. Av.*, vol. 1, no. 31, 2018, doi: 10.24054/16927257.v31.n31.2018.2760.
- [125] D. Sanz Mangas, E. Ancochea Soto, and M. Huertas Coronel, "Los Anfíboles de los Roques sálicos del Sur de la Isla de Tenerife.," *Macla Rev. la Soc. Española Mineral.*, no. 21, pp. 79–81, 2016.
- [126] M. Földvári, *Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, vol. 56, no. 4. 2011.
- [127] P. B. Arab, T. P. Araújo, and O. J. Pejon, "Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests," *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 133–140, Sep. 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.020>.
- [128] W. Ochen, F. Mutonyi Dujanga, and B. Oruru, "Effect of Quartz Particle Size on Sintering Behavior and Flexural Strength of Porcelain Tiles Made from Raw Materials in Uganda," *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 1, p. 33, 2019, doi: 10.11648/j.am.20190801.15.
- [129] R. Sokolář, L. Keršnerová, and M. Šveda, "The effect of different fluxing agents on the sintering of dry pressed porcelain bodies," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 3, pp. 290–294, 2017, doi: 10.1016/j.jascer.2017.06.001.
- [130] S. L. Correia, D. Hotza, and A. M. Segadães, "Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 6, pp. 917–922, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.10.013.
- [131] Y. Kobayashi, O. Ohira, T. Satoh, and E. Kato, "Effect of quartz on the sintering and bending strength of the porcelain bodies in quartz-feldspar-kaolin system," *J. Ceram. Soc. Japan. Int. ed.*, vol. 102, no. 1, pp. 100–105, 1994, doi: 10.2109/jcersj.102.99.
- [132] M. Subbanna, P. C. Kapur, and Pradip, "Role of powder size, packing, solid loading and dispersion in colloidal processing of ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 4, pp. 401–405, 2002, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00108-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00108-0).
- [133] A. Elgamouz, N. Tijani, I. Shehadi, K. Hasan, and M. Al-Farooq Kawam, "Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support," *Heliyon*, vol. 5, no. 8, p. e02281, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02281.

- [134] A. M. Bernardin and G. Riella, "Difusão em Materiais Cerâmicos: um Estudo Preliminar," *Cerâmica Ind.*, vol. 7, no. 2, pp. 25–30, 2002.
- [135] G. H. M. J. Subashi De Silva and E. Hansamali, "Eco-friendly fired clay bricks incorporated with porcelain ceramic sludge," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, p. 116754, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116754.
- [136] O. Kayali, "High Performance Bricks from Fly Ash," *2005 World Coal Ash*, pp. 1–13, 2005.
- [137] J. Frades de la noval, E. Sánchez Hernández, A. J. Linares Alfonso, A. Casanova Gómez, and N. Solí- Escalona, "Obtención de cerámica estructural por sinterización reactiva con materia prima nacional," vol. 28, no. 1, pp. 431–443, 2016.
- [138] A. X. Moreno, "Obtención tecnológica de mullita a partir de arcillas y caolines refractarios Argentinos, y alúmina calcinada ó alúminas hidratadas," Universidad Nacional de la Plata, 2015.
- [139] M. Schmücker, W. Albers, and H. Schneider, "Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃-A TEM study," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 14, no. 6, pp. 511–515, 1994, doi: 10.1016/0955-2219(94)90121-X.
- [140] A. Terzić, L. Andrić, and V. Mitić, "Mechanically activated coal ash as refractory bauxite shotcrete microfiller: Thermal interactions mechanism investigation," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, Part A, pp. 12055–12065, Sep. 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.045>.
- [141] J. V. Crum, B. J. Riley, and J. D. Vienna, "Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide–Iron Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 10, pp. 2378–2384, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03230.x.
- [142] S. K. Haldar and J. Tišljar, "Basic Mineralogy," in *Introduction to Mineralogy and Petrology*, 2014, pp. 39–79.
- [143] R. Li, Y. Zhou, C. Li, S. Li, and Z. Huang, "Recycling of industrial waste iron tailings in porous bricks with low thermal conductivity," *Constr. Build. Mater.*, vol. 213, pp. 43–50, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.040.
- [144] P. A. Ospina Gómez, "Influencia de la adición o aumento en la cantidad de mullita en la resistencia a la flexión de una pasta de porcelana eléctrica comercial," Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [145] Y. E. Ramírez Calderón, C. A. Nieto Rangel, J. Llop Pla, E. Barrachina Albert, J. S. Valencia Rios, and J. B. Carda Castelló, "Development of ceramic porcelain stoneware pastes by the revalorization of Colombian clays subjected to bleaching process," *Appl. Clay Sci.*, vol. 178, no. October 2018, p. 105128, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105128.
- [146] A. C. Rencher, *Methods of Multivariate Analysis, Second Edition*, vol. 37. 2012.
- [147] B. K. Ngun, H. Mohamad, K. ichi Katsumata, K. Okada, and Z. A. Ahmad, "Using design of mixture experiments to optimize triaxial ceramic tile compositions incorporating Cambodian clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, pp. 97–107, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.11.037.
- [148] B. S. Thomas, R. C. Gupta, and V. John Panicker, "Experimental and modelling studies on high strength concrete containing waste tire rubber," *Sustain. Cities Soc.*, vol. 19, pp. 68–73, 2015, doi: 10.1016/j.scs.2015.07.013.
- [149] E. Custodio-García, M. Acosta-Alejandro, L. I. Acosta-Pérez, C. G. Treviño-Palacios, and D. Mendoza-Anaya, "Microstructural characterization of fired clay bricks in the chontalpa region, Tabasco, Mexico," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 22, no. 3, pp. 298–300, 2007, doi: 10.1080/10426910701190154.
- [150] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, and G. Fantozzi, "Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag," *Bol. la Soc. Esp.*

- Ceram. y Vidr.*, vol. 57, no. 4, pp. 169–177, 2018, doi: 10.1016/j.bsecv.2018.01.001.
- [151] H. Bendjama, K. Gherfi, and D. Idiou, “Condition Monitoring of Casting Process using Multivariate Statistical Method,” no. c, pp. 103–107, 2014.
- [152] A. Demirbaş, “Non-isothermal leaching kinetics of braunite in water saturated with sulphur dioxide,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 26, no. 1, pp. 35–42, 1999, doi: 10.1016/S0921-3449(98)00073-1.
- [153] J. Lu, Y. Li, X. Cong, Y. Hao, and C. Wang, “Influence of different reinforcements on toughening and strengthening of sintered stoneware from modified marble powder,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 159, pp. 99–106, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.099.
- [154] H. Kaminsky, “Demystifying the methylene blue index,” *4th Int. Oil Sands Tailings Conf.*, no. October, 2014.
- [155] A. J. Lutenecker and A. B. Cerato, “Surface Area and Engineering Properties of Fine-Grained Soils,” *Clay Miner.*, no. 1980, 1993.
- [156] S. Savarmand, P. J. Carreau, F. Bertrand, and D. J. E. Vidal, “Models for the rheology of clay-GCC coating colors,” *TAPPI Adv. Coat. Fundam. Symp. Proc.*, no. June, pp. 353–369, 2008.

CAPÍTULO 9

RESULTADOS ADICIONALES

A continuación, se presentan todo el conjunto de resultados adicionales obtenidos durante toda la experimentación de este trabajo. La mayoría ayuda a complementar y dar información que no se encontraba enmarcada en los objetivos del trabajo, además se destaca el artículo derivado de este trabajo, el cual fue publicado por la “Revista Colombiana de Materiales” en su edición # 15.

9.1 RESULTADOS DE FASES CRISTALINAS DE LOS PROTOTIPOS AP SINTERIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

En este caso en la Figura 71 se muestran los difractogramas obtenidos para los prototipos elaborados con la arcilla AP y sinterizados a diferentes temperaturas. Estos se incluyeron en los resultados adicionales debido a que aparte de ser muy similares a los encontrados en el Capítulo 5, no hacía parte de los objetivos de este trabajo caracterizarlos de manera completa. De manera similar que lo expresado en los ítems 5.1.1 y 5.2.1 para las muestras AP-RC 60% y AP-RA 40%, se identifica un aumento de la intensidad de los picos de la mullita, así como la aparición de la cristobalita a temperaturas de 1100 °C. También, se identifica que la albita se presenta a 950 °C y 1050 °C. A 1100 °C se identifica es la anortclasa. Estos resultados también se relacionaron con lo observado en la Figura 34a para los prototipos sinterizados a 980 °C.

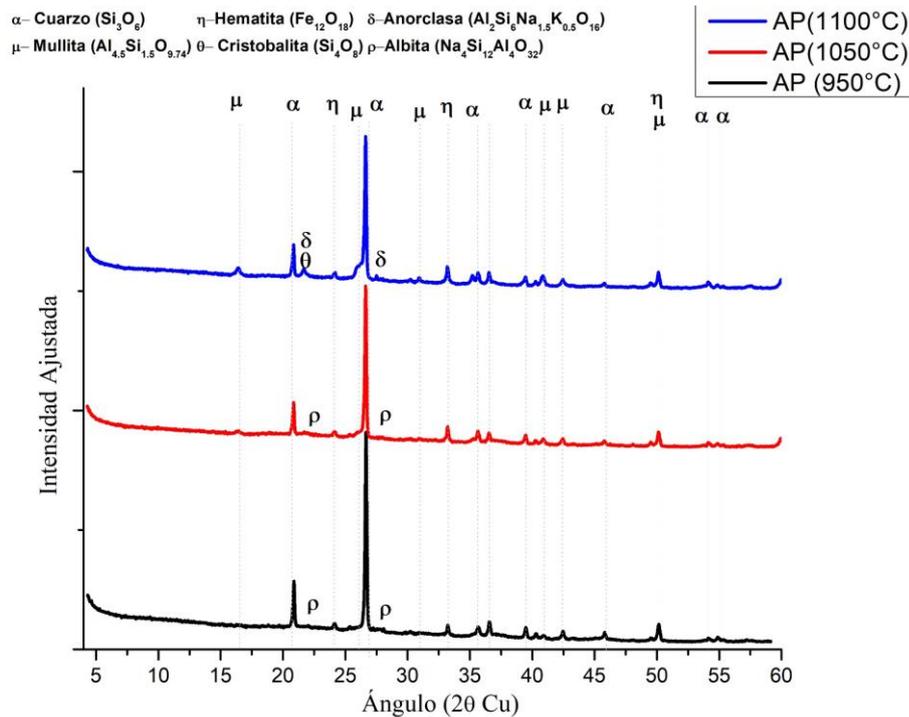


Figura 71. Difractogramas de los prototipos de AP a diferentes temperaturas.

9.2 PRUEBAS DE ÍNDICE DE AZUL DE METILENO PARA DETERMINAR EL AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA DE LAS PASTAS DE AP-RC 60%-BRA 6%

Los elementos de mampostería necesitan presentar características de trabajabilidad plástica para ser conformados por extrusión (para más detalles ver ítem 1.1.6.3), por lo cual en esta sección se realizó la identificación del área de superficie específica siendo esto de vital importancia para entender la cantidad de humedad que puede adsorber una arcilla de interés. Posteriormente, se muestran los resultados de análisis reométricos realizados a la mezcla AP-RC 60%-Bra 6% con el objetivo de comprender el comportamiento de la pasta cuando esta está sometida a esfuerzos de cizalladura, los cuales son típicos en procedimientos extrusión, la cual es la técnica de conformado más empleada para elaborar elementos de mampostería.

Previamente es necesario resaltar que en la industria ladrillera es necesario, para la elaboración de elementos de mampostería, el empleo de rangos humedad entre el 17 y el 30 % en peso, obteniendo así lo que se denomina una pasta y no una suspensión. Lo anterior limita la aplicación del potencial Z para identificar características reométricas del material, por lo cual la aplicación de esta metodología no fue posible en este trabajo. Sin embargo, existe el método de índice de azul de metileno (IAM), el cual permite determinar de manera semicualitativa la capacidad de absorción que presentan las moléculas que componen la materia prima, además también es posible determinar el área superficial específica (ASE) que presenta cada materia prima [154]. Este procedimiento se realizó ejecutando la metodología establecida por ASTM C 837, la cual describe el método estandarizado para la determinación del IAM en arcillas.

Los resultados de la prueba de índice de azul de metileno se muestran en la Tabla 29 y en ella se comparan los valores de la muestra AP-RC 60 %-Bra 6 % y la muestra de control interno AP.

El valor del ASE para la muestra de control AP es de 94,5 m²/g, siendo esta magnitud superior al encontrado para la caolinita, siendo esta la especie predominante en esta la muestra AP (ver Figura 20), la cual según la literatura presenta valores de ASE en el rango de 35-70 m²/g y este aumento se puede atribuir a la presencia de micas en esta materia prima, como es el caso de la illita o la moscovita que reportan rangos de ASE de 65-100 m²/g [155]. El volumen requerido para lograr la saturación de metileno por las partículas de la muestra por la muestra AP es superior al presentado por la mezcla AP-RC 60 %-Bra 6 %, debido a que los filosilicatos presentes son los que aportan una mayor área superficial específica activa que interactúa con los iones de la solución de metileno y la mezcla AP-RC-60 %-Bra 6 % se presenta contenidos de cuarzo mayores (ver Figura 20 y Figura 21), los cuales hacen disminuir la magnitud del área superficial activa y las posibles cargas electrostáticas presentes las muestras analizadas [154]. Adicionalmente, la incorporación de Bra también disminuye de manera significativa el porcentaje de filosilicatos en la muestra AP-RC 60%-Bra6% [154].

Tabla 29. Resultados de índice de azul de metileno para los prototipos AP-RC 60%-Bra 6%.

Muestra	Volumen de Metileno (mL)	IAM	ASE (m ² /g)
AP-RC-60 %-Bra 6 %	5	2,5	52,5
AP	9	4,5	94,5

9.3 ANÁLISIS REOMETRICO DE LA MUESTRA AP-RC 60 % BRA 6 %.

Se realizó un análisis de reométrico con el objetivo de identificar el comportamiento de la pasta bajo esfuerzos de cizalladura, típicos de procedimientos de extrusión. Para ello se empleó un equipo Antor-Paar con una geometría de plato-plato y una separación de 0,4mm, la velocidad de cizalladura se aplicó entre 0,01 hasta 100 s⁻¹ para las muestras analizadas.

Los resultados de las pruebas realizadas a las mezclas de AP-RC 60%-Bra 6% se muestran en las Figura 72a y 72b, las cuales se realizaron en concentraciones de sólidos de 73 y 50 % en peso de manera respectiva, en ambos casos se observa el efecto del incremento de la tasa de cizalladura sobre el esfuerzo cortante máximo aplicado a la muestra analizada y se evidencia que existe un efecto del porcentaje de humedad sobre el esfuerzo máximo que se puede aplicar en la muestra, encontrándose valores de 1,74 Pa para la muestra con concentraciones cercanas al 50 %; cuya magnitud es superior a lo presentado para la muestra en una concentración cercana al 73 % cuyo esfuerzo máximo fue de 1,63 Pa.

La ecuación de Ostwald de Waele ($\tau = k\dot{\gamma}^n$) es la que describe de mejor manera el comportamiento de las dos muestras analizadas como se muestra en la Tabla 30, donde los parámetros K y n representan el índice de consistencia y el índice de fluidez de manera respectiva. Índices de fluidez con valores menores a la unidad son categorizados como fluidos pseudoplásticos, como es el caso de las dos suspensiones analizadas [156]. El valor del índice consistencia representa la viscosidad aparente a bajas tasas de cizalladura (1 s⁻¹) y como era de esperarse se presenta valores más altos para la muestra de mayor concentración de sólidos en peso.

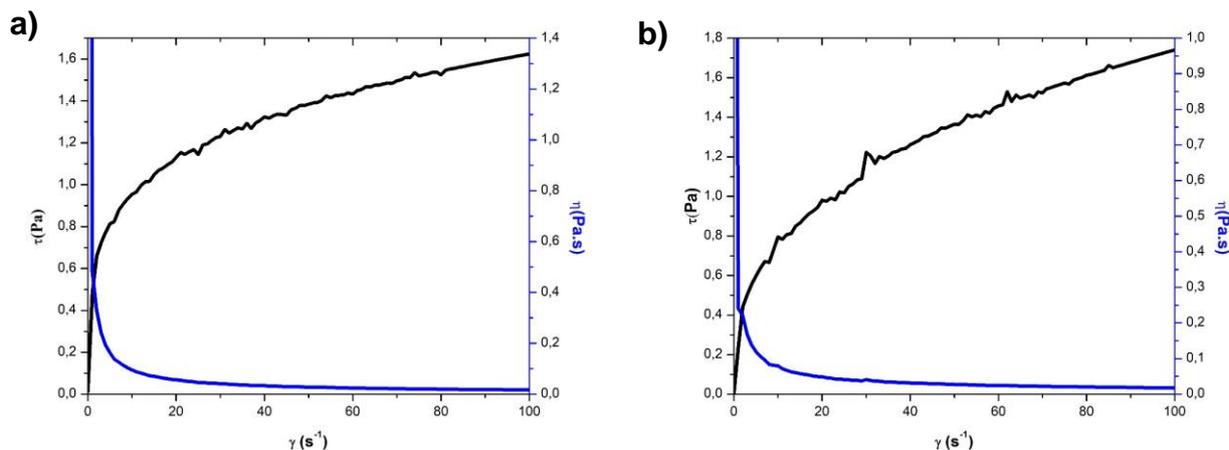


Figura 72. Reogramas de la muestra AP-RC60%-Bra 6% a) pasta concentrada al 73% y a) pasta concentrada al 50%.

Tabla 30. Resultados generales de la reometría para las dos muestras (porcentajes en peso).

Muestra	$\tau_{\max}(\text{Pa})$	K	n	R ²
AP-RC60-Bra6 (73%)	1,63	0,545	0,2383	0,989
AP-RC60-Bra6 (50%)	1,74	0,315	0,3147	0,990

9.4 MICROGRAFÍAS MEB PARA LOS PROTOTIPOS DE LADRILLOS AP-RC 60 Bra 6 SINTERIZADOS A 1050 °C

La Figura 73 muestra las características microestructurales de las superficies de fractura de prototipos elaborados con AP-RC 60 % Bra 6 % sinterizados a 1050 °C. Los cuales fueron atacados con HF al 2% en volumen durante 10 minutos de inmersión, y que son observadas bajo el microscopio electrónico, con el objetivo de eliminar algunos contenidos de fase amorfa e identificar de mejor manera la morfología de las especies cristalinas presentes en la muestra [139].

En la Figura 73a se observa la formación de posibles cristales con la morfología típica de mullita primaria generada a partir de la caolinita y debido a los procedimientos de sinterización [150]. Por otro lado, en la Figura 73b se observan partículas de silicatos de gran tamaño que posiblemente asociados al cuarzo. Adicionalmente, en Figura 73c se presentan lo que parecen ser previamente bancos de filosilicatos presentes en la muestra en los cuales se observa una recrystalización y crecimiento de uno posibles cristales de mullita, cabe mencionar que también estas partículas pueden tratarse de feldespatos que todavía no se han presentado descomposición como es el caso de la albita [55].

Los porcentajes elementales determinados por EED realizados a unas zonas específicas del material referenciadas en la Figura 74 se muestran en la Tabla 31. En la Figura 74a se resalta una partícula a la cual se le realizó el análisis composicional y en la Tabla 31 que se trata de un aluminio silicato de un porcentaje similar de Al y Si, lo cual indica que se trata de una partícula descompuesta de caolinita (ver Figura 21) , también se logran identificar porcentaje de Mn, lo que quiere decir que este elemento se encuentra . También se observa la presencia de Fe asociado a la hematita. Los porcentajes de Ca y Na se pueden asociar

a partículas de albita adyacentes a la analizada. En la Figura 74b se identifica otra partícula analizada, la cual principalmente está compuesta de aluminosilicatos, con contenidos de K y Fe, similares a los presentados por la moscovita, la cual es una especie identificada en la materia prima empleada para elaborar estos prototipos (ver Figura 21).

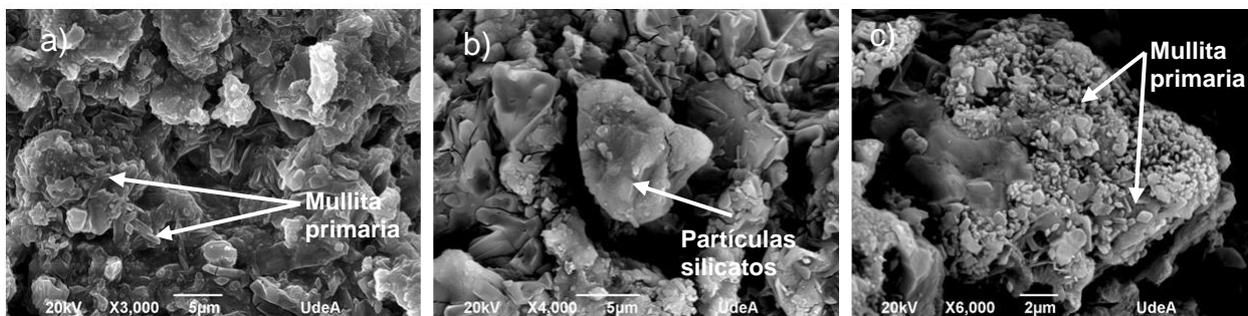


Figura 73. Micrografía de las superficies de fractura de los prototipos de AP-RC 60 % Bra 6 % sinterizada a 1050 °C y atacados con HF 2% durante 10 min, a) Partículas de mullita primaria, b) Partículas de gran tamaño y c) Zona de varias partículas formadas a partir de una de mayor tamaño.

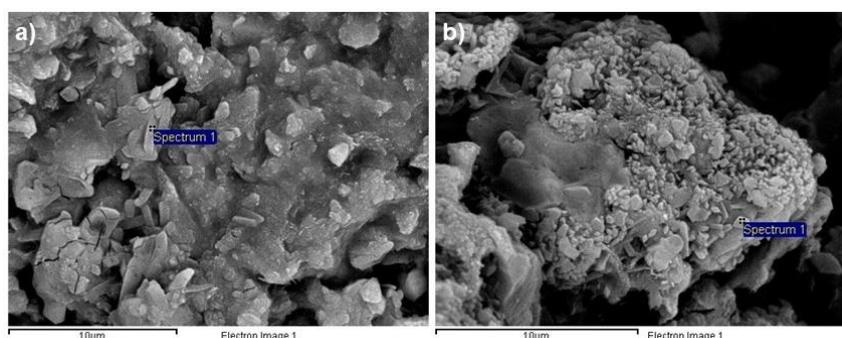


Figura 74. Zonas sometidas a análisis elemental mediante EED para los prototipos AP-RC 60% Bra 6% sinterizados a) y b) diferentes partículas seleccionadas.

Tabla 31. Resultados de análisis elemental EED de las zonas representadas en la Figura 74.

Elem.	AP-RC60%Bra6% 1050 °C (a)		AP-RC60%Bra6% 1050 °C (b)	
	% en Peso		% en Peso	
	X	σ	X	σ
O	30,01	1,01	34,82	1,08
Mg	1,10	0,07	0,84	0,16
Al	18,89	0,17	23,42	0,49
Si	21,93	0,42	17,12	0,42
K	2,08	0,40	5,39	0,22
Ti	1,29	0,17	1,29	0,17
Fe	5,04	0,30	6,13	0,36
Ca	6,19	0,22	1,09	0,20
Na	4,37	0,22	2,38	0,21
Mn	1,61	0,23	2,13	0,27

9.5 ANEXO: ARTÍCULO SOMETIDO AL X CONGRESO DE MATERIALES CIM 2019

Como investigación alternativa a los resultados obtenidos en esta investigación se generó una ponencia y un artículo titulado: “Estudio de prototipos de ladrillos cerámicos elaborados con residuos de la minería del oro”, el cual fue desarrollado por Daniel Zuluaga Castrillón,

Milton Pérez Manco, María Esperanza López Gómez y Mauricio Andrés Correa, este este artículo corresponde al Anexo 1.

