

R o b e r t o H e v i a

MATERIAS PRIMAS NO CONVENCIONALES
EN CERÁMICA

Editado por:
Fundación EMPREMIN
www.empremin.org.ar

© **De la presente edición:** Fundación EMPREMIN

© **De los textos, figuras e imágenes:** Roberto Hevia

ISBN N°

Diseño de tapa: Ana Hevia

Impresión: LDM Gráfica

Reservados todos los derechos. Ninguna parte de esta publicación puede reproducirse o utilizarse de ninguna forma, ni por ningún medio, sea gráfico, electrónico o mecánico, incluidos el registro, la grabación en cinta o el almacenamiento en sistemas informáticos, sin licencia escrita del editor.

PROLOGO

La Fundación EMPREMIN ha cumplido en los últimos años con una tarea de transferencia de conocimientos adquiridos con la experimentación de métodos de producción a la opinión pública y, en particular, a potenciales productores de sustancias minerales puras o beneficiadas. Esta tarea es hoy parte del Plan Minero Nacional llevado adelante por la Secretaría de Minería de la Nación, conducida por el Ing. Jorge Mayoral, quien definió a la minería como una “fuente de producción dinámica, generadora y potenciadora de desarrollo y empleo en las regiones más postergadas del país”. Integrada a este concepto la Fundación pretende alcanzar el objetivo primordial de una institución científica del Estado de brindar el conocimiento de nuevas tecnologías en forma gratuita, con el objeto de promover la actividad industrial. No está de más decir la importancia social que esta promoción puede generar.

El libro que hoy presentamos aborda un tema de singular importancia en razón de la amplia utilización de los materiales cerámicos, producidos a partir de sustancias básicas como el cuarzo, la arcilla y los feldespatos. Estos recursos minerales, como todos los recursos naturales, no son inagotables, y a medida que se extiende su aplicación resultan más costosos e inaccesibles. El trabajo desarrollado por el Lic. Roberto Hevia y colaboradores en el CIDEMAT-INTEMIN ha buscado mediante la experimentación analítica cuidadosa la forma de reemplazar, al menos parcialmente, a las mencionadas sustancias por otros materiales que en muchos casos se originan como residuos desechables de la actividad industrial. Esta sustitución, además de su clara connotación de economicidad, representa un aporte a la necesidad de preservar los recursos naturales promoviendo su explotación racional.

Por los motivos expuestos nos complace presentar esta obra a los productores de la industria cerámica y a todos aquellos que puedan utilizarla para crear nuevas alternativas productivas.

Roberto C. Miró
Presidente
Fundación EMPREMIN

AGRADECIMIENTOS

El autor deja constancia de su agradecimiento a Alfredo Inocencio por su colaboración en la preparación de las figuras, al Lic. Juan C. Herrero por sus observaciones y sugerencias en los aspectos geológicos, a la Fundación Empremin por la edición del libro y a Ana Hevia por el diseño de tapa.

Contenidos

1. INTRODUCCIÓN	11
2. ESTUDIOS REALIZADOS EN EL CIDEMAT CON MINERALES	
ALTERNATIVOS	13
BASALTO	13
Generalidades	13
Caracterización	14
Desarrollos tecnológicos	15
Basalto como componente de una masa cerámica	15
Basalto como componente de un esmalte cerámico	16
Basalto como un material vitrocerámico	19
Conclusiones	20
DIATOMITA	21
Generalidades	21
Caracterización	22
Desarrollo tecnológico	23
Conclusiones	24
TOBAS	25
Generalidades	25
Caracterización	25
Desarrollo tecnológico	26
Desarrollo de pastas cerámicas	26
Caracterización de una roca tobácea de la provincia de Mendoza	28
Conclusiones	31
LATERITA	32
Generalidades	32
Caracterización	32
Desarrollo tecnológico	34
Conclusiones	35
OBSIDIANA	35
Generalidades	35
Caracterización	35
Conclusiones	37
CENIZA VOLCÁNICA	38
Generalidades	38
Caracterización	38
Desarrollo tecnológico	39
Conclusiones	41

3. ESTUDIOS REALIZADOS EN EL CIDEMAT CON PRODUCTOS	
MINERALES SECUNDARIOS, RESIDUOS INDUSTRIALES Y AGRÍCOLAS .	43
SUBPRODUCTO DE PERLITA	43
Generalidades	43
Caracterización	44
Desarrollo tecnológico	45
1. Desarrollo de pastas	45
2. Desarrollo de fritas y esmaltes	49
Conclusiones	50
CENIZA DE CARBÓN	50
Generalidades	50
Caracterización	50
Desarrollo tecnológico	51
Conclusiones	53
CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ	53
Generalidades	53
Caracterización	54
Desarrollo tecnológico	55
Fabricación de un material cerámico: gres	55
Conclusiones	58
SÍNTESIS DE WOLLASTONITA	58
Generalidades	58
Desarrollo tecnológico	59
Conclusiones	61
DESARROLLO DE CRISTOBALITA	61
Generalidades	61
Desarrollo tecnológico	62
Conclusiones	64
APROVECHAMIENTO DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA CERÁMICA . .	64
Generalidades	64
Caracterización	64
Desarrollo tecnológico	66
1. Desarrollo de pastas con el residuo PD como	
único componente árido	66
2. Desarrollo de pastas con el agregado de residuo PD y basalto,	
como componentes áridos y reactivos de la composición	67
Conclusiones	70
4. CONCLUSIONES GENERALES	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

INTRODUCCIÓN

1

Desde los tiempos más remotos el hombre utilizó la alfarería destinada a la fabricación de vasijas, y generó la primera aplicación de una transformación química. Si bien se fueron logrando avances técnicos, particularmente en el control del fuego, estas conquistas técnicas fueron a lo largo de muchos años oficios domésticos

En etapas posteriores, la cerámica alcanzó un gran desarrollo, y ya en los tiempos modernos, se fueron adoptando criterios científicos, se incorporaron a las arcillas otros minerales, y así se abrieron nuevas perspectivas y posibilidades.

A lo largo de los tiempos, el hombre ha usado las materias primas disponibles, como por ejemplo: arcillas de diferente tipo, y de modo menos generalizado, caolines, feldespatos, calizas, talcos, cuarzos, dolomitas, y otros, sin preocuparse seriamente por el agotamiento de las mismas. Sin embargo aún cuando todavía la mayor parte de las explotaciones se realiza sin tener en cuenta esto, en nuestro siglo cada día se toma mayor conciencia de que estos insumos no son renovables y que se debería proceder con nuevos criterios de economía y planificación.

La sobreexplotación de los yacimientos, el peligro de agotamiento de materias primas no renovables, los intensivos procesos de fabricación y la consiguiente acumulación creciente de residuos, son algunos de los aspectos que producen un alto impacto ambiental y que crean una situación muy difícil que reclama no sólo cambios en las formas de trabajar y producir, sino principalmente una nueva conciencia empresarial y social.

En este contexto, la búsqueda de formas de producción sustentable, constituye un paso adelante para iniciar la resolución de un problema que nos aqueja a todos.

Esto ha impulsado a nuestros científicos y tecnólogos a la búsqueda de alternativas de reemplazo en lo que a materias primas tradicionales se refiere, a fin de ampliar el abanico de posibilidades, dar respuestas adecuadas a las nuevas necesidades científico-tecnológicas y racionalizar el uso del patrimonio mineral que hoy, más que nunca sabemos que es agotable.

El aprovechamiento racional de esta riqueza natural exige tener presente dos aspectos fundamentales:

- a. La explotación racional de los yacimientos, precedida de un estudio exhaustivo de cada situación, a fin de evitar el agotamiento prematuro de los mismos causado por metodologías extractivas facilistas, carentes de los más elementales principios de la ingeniería minera.
- b. La profundización de los conocimientos físico-químicos de las materias primas usadas en la actualidad, de otras de uso no convencional y también de residuos industriales, que pueden constituir alternativas muy valiosas, pues además estimulan en muchos casos, el desarrollo de industrias regionales.

De esta forma se intenta optimizar el aprovechamiento de las materias primas no renovables, complementándolas con otras no convencionales y con la reutilización de residuos agrícolas e industriales que hoy no se aprovechan.

Nuestro país, que posee una incalculable riqueza mineral escasamente aprovechada hasta nuestros días, cuenta también con una amplia gama de recursos no convencionales tales como: lateritas, basaltos, tobas, perlitas, cenizas y lavas volcánicas, diatomitas, piedra pómez y otros.

La descripción de las características de estas materias primas y su aprovechamiento en la industria cerámica es un objetivo permanente del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT), del Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN).

También merecen ser mencionadas algunas experiencias realizadas en dicho Centro, con algunos residuos agrícolas e industriales, y de la industria cerámica (descarte de piezas de bizcocho, de esmalte, etc.).

En esta publicación realizada con el aporte de la Fundación EMPREMIN, como Unidad de Vinculación Tecnológica con el SEGEMAR, se recogen las experiencias realizadas en el CIDEMAT del SEGEMAR- INTEMIN. Los datos presentados fueron actualizados, con la intención de brindar apoyo a los profesionales y a las industrias del sector.

Las materias primas que se incluyen en este trabajo son:

Minerales no tradicionales: basalto, toba, diatomita, obsidiana, laterita y ceniza volcánica.

Residuos agrícolas e industriales: perlita, ceniza de carbón, ceniza de cáscara de arroz, residuo de la industria cerámica.

ESTUDIOS REALIZADOS EN EL CIDEMAT CON MINERALES ALTERNATIVOS

BASALTO - DIATOMITA - TOBA - LATERITA - OBSIDIANA

2

BASALTO

GENERALIDADES

Según Livius, el primer basalto conocido proviene de Etiopía, y su nombre deriva de “Basal”, que significa, en la lengua de ese país, piedra con mucho hierro.

El basalto es una roca magmática de carácter básico, con una amplia gama de óxidos en su composición mineralógica, que se encuentra en todo el planeta, caracterizado no solo por sus diferentes colores, desde beige claro hasta marrón negruzco, sino también por su morfología cristalina, dada por las condiciones de enfriamiento. En efecto se lo encuentra en fases: vítrea y cristalina con texturas porfíricas, vitrofíricas, holocritalinas hasta holoialinas. Estructuralmente las rocas basálticas se encuentran ya como amplios mantos de lava, ya que por su relativa baja viscosidad pueden fluir en el terreno y ocupar paleocausas. En el terreno pueden estar asociados con depósitos piroclásticos congénitos. También se encuentran como filones capa, diques u otros tipos de intrusivos hipoabisales.

Los basaltos que se depositan en lechos acuosos suelen formar lavas en almohadilla. Algunos suelen presentar abundantes poros de salida de la fase gaseosa durante el enfriamiento.

La composición mineralógica de los basaltos, está representada por minerales típicos como: olivinos, augita, plagioclasas, hornblenda, nefelina, biotita, magnetita y otros. La característica común es el gran contenido de hierro que incide en el color de la roca. También es destacable que los basaltos no tienen cuarzo libre porque es una roca pobre de sílice

En nuestro país se encuentran importantes depósitos de basalto que están ampliamente distribuidos en el tiempo y en el espacio, siendo más importante las acumulaciones Mesozoicas y Cenozoicas. Se los encuentra en la región mesopotámica (provincias de Misiones, Corrientes y Entre Ríos) y en las regiones de Puna, Cordillera Principal y Precordillera y la Meseta Patagónica.

CARACTERIZACIÓN

Para el desarrollo de diferentes materiales cerámicos se eligió un basalto de la región mesopotámica (Provincia de Corrientes), cuya caracterización se presenta a continuación.

Química

En la siguiente tabla N° 1 se expresa la composición porcentual en óxidos de la roca basáltica. Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 1: Análisis químico de basalto

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	48,0	14,9	17,7	3,4	7,5	3,2	2,0	1,7	0,8

Mineralógica

El análisis por difracción de rayos X, se realizó en un equipo Philips, tubo Cu/Ni, fitro KV40,mA20, velocidad de barrido 1°/min.

Tabla N° 2: Análisis difractométrico

COMPONENTES PRINCIPALES	COMPONENTES SECUNDARIOS
OLIVINA, PLAGIOCLASA, ANORTITA, OLIGOCLASA, BIOTITA	NEFELINA

La microestructura del basalto, está integrada por diferentes especies cristalinas y una fase vítrea importante.

Tecnológica

Los cuerpos basálticos son de color marrón (que se torna negro por fusión), tienen dureza 8 en la escala Mohs y una densidad 2,7 g/cm³.

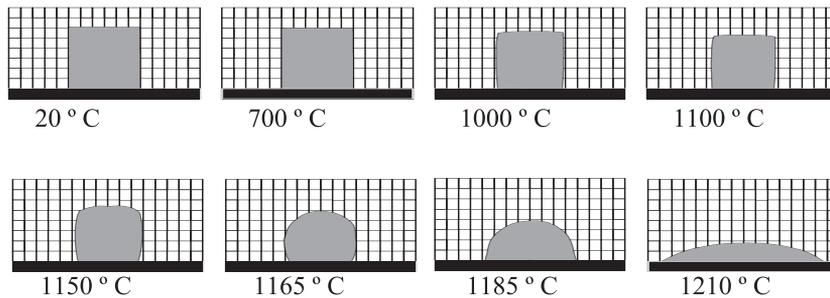
Una suspensión al 10% en agua, del mineral molido a malla 230, tiene un pH = 9,1.

Para conocer las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez del basalto se realizó un estudio en un microscopio de calentamiento, expuesto en la figura N° 1, donde se observa en forma secuencial, que el estado de ablandamiento, fusión y fluidez están muy próximos, siendo las temperaturas respectivas: 1150°C, 1185°C y 1210°C.

El resultado de este estudio pone en evidencia que el basalto tiene un rango de cocción corto, debido a la baja viscosidad de los líquidos que se forman durante este proceso.

En general las rocas magmáticas de carácter básico, en las cuales existen contenidos elevados de FeO, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, Fe₂O₃ y bajos contenidos de SiO₂ y Al₂O₃, dan fundidos de viscosidad moderadamente baja a temperaturas que oscilan entre los 1180° y los 1280°C.

Figura N° 1: Microscopía de calentamiento



DESARROLLOS TECNOLÓGICOS

EL BASALTO COMO COMPONENTE DE UNA MASA CERÁMICA

Se desarrollaron los siguientes productos cerámicos utilizando basalto como componente principal:

- Baldosas de gres, con y sin esmalte.
- Gres fino para vajilla “autoesmaltada”.
- Revestimientos externos.

Experiencias de laboratorio:

Debido a que el basalto es una materia prima que carece totalmente de plasticidad, para poder utilizar, las diferentes técnicas de conformado, es indispensable agregar a la pasta, materias primas que aporten la plasticidad necesaria, tales como: arcilla, caolín, y eventualmente bentonita.

El estudio reológico del sistema agua-mezclas basálticas, reveló que la presencia de basalto en dicho sistema no provoca inconvenientes, ya sea que se lo utilice en las barbotinas para colado, como así también en las pastas para torneado.

Se realizaron varias experiencias de colado de piezas con pastas de hasta 55% de basalto y con bajos porcentajes de silicato de sodio y hexametafosfato de sodio. Las coladas no presentaron inconvenientes, no observándose estrías, ni gotas, y el tiempo de formación de pared y el desmolde fueron normales.

También se realizaron experiencias estudiando el comportamiento de diversas pastas por el método de prensado, obteniéndose resultados altamente satisfactorios. El porcentaje de basalto de las mismas varió entre 10 y 80%, obteniéndose baldosas (en algunos casos con absorción cero), con diversos tonos de marrón rojizo, con durezas muy altas (hasta 9 Escala Mohs), con superficies lisas, brillosas, satinadas o mate.

En general se observa que las mezclas con valores menores de 50% de basalto y con componentes de alto punto de fusión, como arcilla, cuarzo, etc., sinterizan completamente entre 1150°C y 1250°C, mientras que las mezclas con alto contenido de basalto sinterizan entre 1100°C y 1150°C.

Con estas mismas pastas, pero calcinadas a temperaturas menores que la de sinteri-

zación completa, se obtuvieron materiales aptos para azulejos con la porosidad conveniente.

Con todas las pastas, pero principalmente aquellas que poseen un alto contenido de basalto, se necesita un control estricto durante la cocción, debido al corto intervalo de sinterización y ablandamiento que poseen. Sin embargo como contrapartida de esta exigencia, los productos obtenidos en estas condiciones, pueden resultar “autoesmaltados” con una superficie lisa y un brillo satinado de aspecto muy agradable, especialmente para la vajilla.

Figura N° 2
Taza torneada



Figura N° 3
Plato torneado / Tazas coladas



Por otra parte, el desarrollo de determinadas mezclas calcinadas a una temperatura adecuada (generalmente superior a la de gresificación), permitió obtener superficies rugosas y resistentes, con un efecto interesante que podría ser aplicado en la decoración arquitectónica tanto interior como exterior

EL BASALTO COMO COMPONENTE DE UN ESMALTE CERÁMICO

Los esmaltes obtenidos con rocas basálticas poseen una marcada tendencia a la cristalización, lo cual es debido a su importante contenido en óxidos de hierro y de metales alcalino-térreos.

Se logran esmaltes con colores que van desde el marrón rojizo al negro, pasando por el marrón oscuro. Las texturas y el color de los mismos son de un alto valor decorativo y, por ello, estos esmaltes son muy apropiados para la fabricación de materiales cerámicos de revestimiento, tanto para paredes exteriores, como para paredes interiores y pisos.

Además de su valor estético, estos esmaltes poseen un elevado módulo de elasticidad, una alta resistencia a la acción de los ácidos y de los álcalis, y un buen comportamiento frente a los cambios bruscos de temperatura.

Experiencias de laboratorio:

Tomando en cuenta la información obtenida de la caracterización (tablas N° 1, 2 y Fig.N° 1), se desarrollaron diversos esmaltes, teniendo como componente principal al basalto, variando el porcentaje del mismo desde 50% hasta 80%. Para ajustar el grado

de vitrificación y el coeficiente de dilatación de los esmaltes, se usaron dos tipos de fritas: una boro-cálcica (A), y otra plúmbico-bórica (B). Como componente plástico para mantener la suspensión del esmalte se utilizó una arcilla plástica y una bentonita.

Tabla N° 3: Composición porcentual de los esmaltes

ESMALTE	EB1 %	EB2 %	EB3 %	EB4 %	EB5 %	EB6 %	EB7 %
BASALTO	50	55	60	65	70	75	80
FRITA (A)	30	25	22	19	16	12	8
FRITA (B)	9	9	8	6	6	5	4
ARCILLA	10	10	9	9	6	6	6
BENTONITA	1	1	1	1	2	2	2

Resultados:

Para evaluar el comportamiento de los diferentes esmaltes a lo largo de un ciclo de cocción, se realizó el estudio de los mismos en el microscopio de calentamiento Leitz.

Tabla N° 4: Microscopía de calentamiento de los esmaltes basálticos

ESMALTE	EB1 °C	EB2 °C	EB3 °C	EB4 °C	EB5 °C	EB6 °C	EB7 °C
PUNTO DE ABLANDAMIENTO	900	920	950	1000	990	1040	1080
PUNTO DE FUSIÓN	970	990	1010	1050	1075	1120	1140
PUNTO. DE FLUIDEZ	1050	1080	1060	1130	1140	1200	1200

Se percibe claramente que el aumento progresivo del porcentaje de basalto en la composición provoca un aumento del punto de fusión y de fluidez respectivamente.

También se observa que el rango de temperaturas entre el punto de fusión y el de fluidez, oscila entre 60 y 90°C. Esta diferencia más o menos amplia, permite la rápida eliminación de los productos de descomposición, obteniéndose cuerpos esmaltados con superficies tersas y espejadas.

Los colores desarrollados pertenecen a la gama del marrón, que se hace más oscuro a medida que se incrementa el contenido de basalto y que puede virar hacia los ocres cuando el hierro reacciona con el calcio.

La resistencia mecánica evaluada a través de la dureza Mohs, se ubica entre 6 y 7 de dicha escala.

El coeficiente de dilatación de los esmaltes se expone en la tabla N° 5.

Los ensayos se realizaron en un equipo Netzsch provisto de un registrador automático. Se trabajó en atmósfera de aire estático y con velocidad de calentamiento igual a 5°C/min.

Los esmaltes presentan una pequeña variación de los coeficientes dilatométricos, en composiciones donde la variación del contenido de la roca basáltica varía desde el 50% hasta el 80%.

Tabla N° 5. Coeficiente de dilatación

ESMALTE	COEFICIENTE DE DILATACIÓN TÉRMICA (°C-1)
EB1	$6,62 \times 10^{-6}$
EB2	$6,48 \times 10^{-6}$
EB3	$6,30 \times 10^{-6}$
EB4	$6,16 \times 10^{-6}$
EB5	$6,12 \times 10^{-6}$
EB6	$5,97 \times 10^{-6}$
EB7	$5,79 \times 10^{-6}$

Figura N°4: Muestrario de esmaltes basálticos*Figura N° 5: Esmaltes aplicados en botellas de gres*

EL BASALTO COMO UN MATERIAL VITROCERÁMICO

Aquellos sólidos desarrollados a partir de la cristalización controlada de vidrios, realizada a través de un tratamiento térmico programado, cuyo resultado es la nucleación y el desarrollo de fases cristalinas, son los llamados materiales “vitrocerámicos”. Con este nombre, se conocen estos materiales en la Europa continental, mientras que en los Estados Unidos y en Gran Bretaña, se los conoce como “glass-ceramic”

Estos materiales, producto de la devitrificación del cuerpo vítreo, se caracterizan por tener muy buenas propiedades, a menudo son mejores que las de los vidrios que les dieron origen, entre las que se puede destacar:

- Alta resistencia a la abrasión.
- Gran inercia química.
- Baja conductividad eléctrica.
- Buena resistencia mecánica.

Por sus propiedades mecánicas, los materiales vitrocerámicos de basalto tienen gran aplicación en la fabricación de: plaquetas, tubos, boquillas, piezas para tolvas, etc.

Experiencias de laboratorio:

El conocimiento de la aptitud vitrocerámica de cualquier materia prima, es el paso previo para la investigación y desarrollo de estos materiales.

En el CIDEMAT, se estudió la aptitud vitrocerámica de tres muestras de rocas volcánicas procedentes de la provincia de Neuquén, con vistas a estudiar su aplicación en el desarrollo de materiales vitrocerámicos. Para ello se procedió a la caracterización geoquímica, mineralógica, química y térmica de dichas muestras.

En la tabla N° 6 se presenta en forma porcentual, la composición química de las materias primas utilizadas.

El análisis de las muestras se realizó, con la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda. Las muestras se prepararon según la técnica de perla por fusión, con tetraborato de litio.

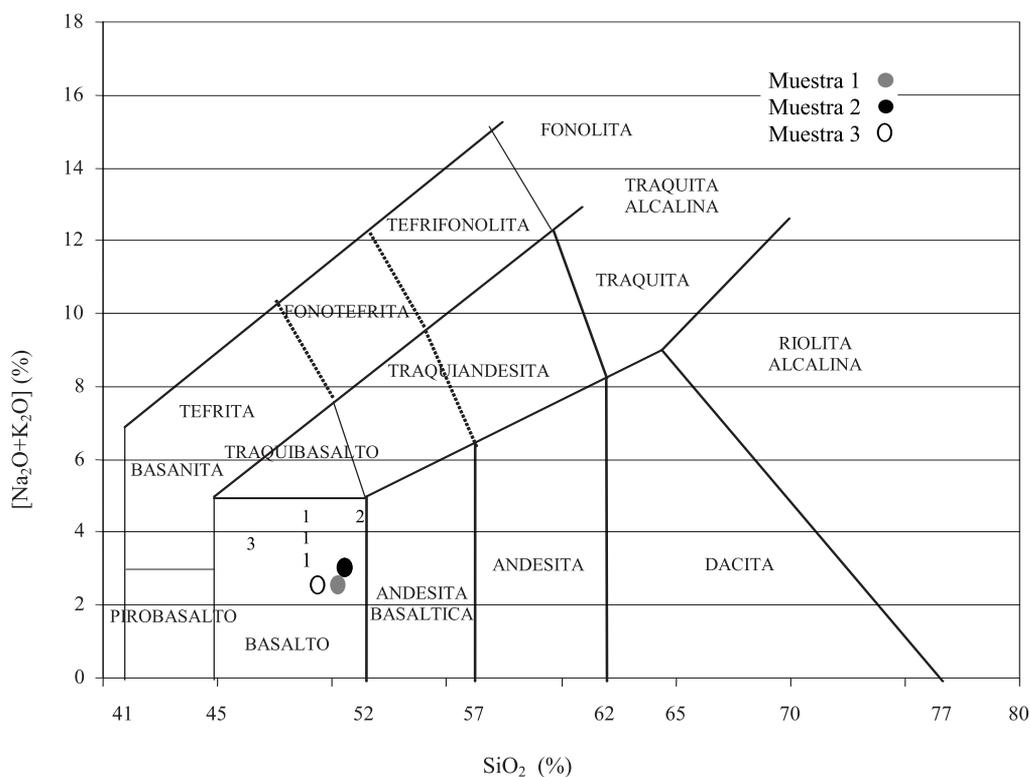
Tabla N° 6: Composición química porcentual de las muestras

ÓXIDOS	MUESTRA	MUESTRA	MUESTRA	ÓXIDOS	MUESTRA	MUESTRA	MUESTRA
	N°1	N°2	N°3		N°1	N°2	N°3
SiO ₂	50.4	50.6	48.9	CaO	7.4	7.2	7.3
Al ₂ O ₃	16.7	16.7	16.0	MgO	5.2	4.2	4.0
Fe ₂ O ₃	13.7	13.2	15.5	BaO	0.05	<0.01	<0.01
TiO ₂	1.7	2.0	2.3	ZnO	0.01	0.01	0.02
MnO	0.22	0.22	0.25	Na ₂ O	1.8	1.6	1.2
CuO	0.07	0.06	0.12	K ₂ O	0.63	1.2	1.3
P ₂ O ₅	0.34	0.54	0.55	SO ₃	0.13	0.04	0.05
Cr ₂ O ₃	0.13	0.04	0.11	Cl-	0.06	0.08	0.08
NiO	0.04	0.04	0.06	PPC	1.58	2.09	2.63

Se destacan los altos porcentajes de óxido férrico y la presencia de dos importantes agentes nucleantes como P_2O_5 y TiO_2 .

De acuerdo a la composición química (tabla N° 6), en particular al contenido de SiO_2 y a la suma de K_2O y Na_2O , se pueden clasificar geoquímicamente las muestras utilizando el diagrama de TAS (figura N° 6).

Figura N° 6: Diagrama de TAS



La presencia en las tres muestras de dióxido de titanio, óxidos de hierro y pentóxido de fósforo, todos ellos de acción nucleante e influyente en el desarrollo cristalino, permite predecir el buen comportamiento de las mismas en el proceso de devitrificación.

CONCLUSIONES

- El basalto se puede utilizar sin inconvenientes, como componente no plástico o árido de las pastas cerámicas, con las técnicas tradicionales de conformado: torneado, colado y prensado.
- El aprovechamiento de este mineral puede llegar hasta un 80% en pastas para prensado y en un 50% en pastas para torneado.

- Se pueden fabricar placas por prensado para: revestimientos interiores y exteriores y también para pisos.
- Se pueden fabricar por torneado, platos y tazas de gres rojo autoesmaltado (fig. N° 2 y 3).
- Se puede fabricar por colado tazas de gres rojo autoesmaltado (fig. N° 3).
- Se pueden desarrollar esmaltes con colores y texturas muy decorativas con formulaciones que utilizan hasta un 80% de basalto (fig. N° 4).
- El basalto de Neuquén posee una buena aptitud vitrocerámica.

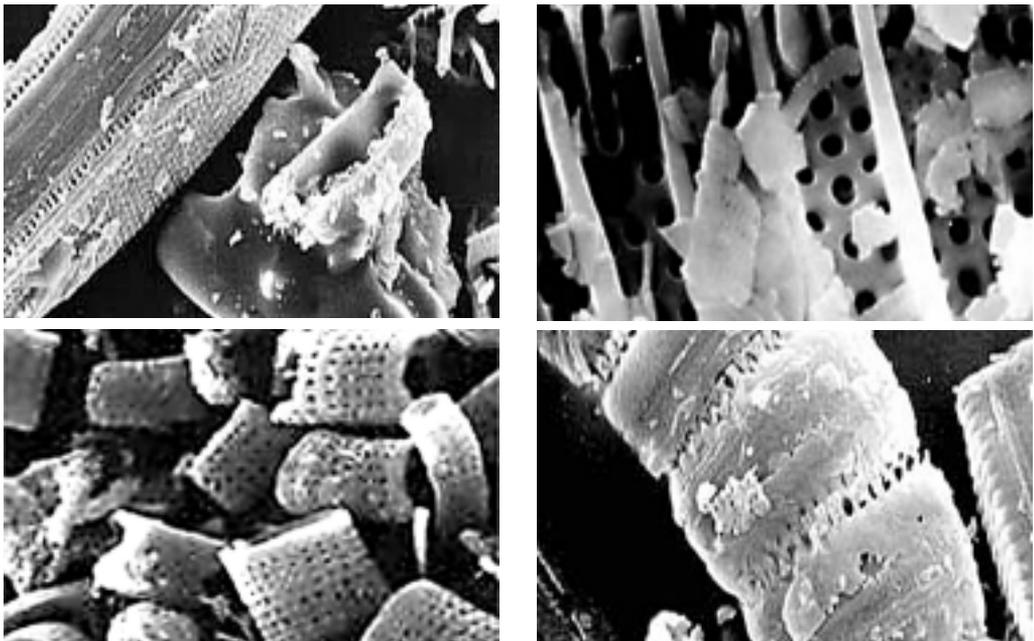
DIATOMITA

GENERALIDADES

Las diatomitas son rocas sedimentarias pulverulentas, resultantes de la acumulación de caparzones silíceos de organismos unicelulares denominados diatomeas. Las diatomeas son algas acuáticas monocelulares de clase Bacillariophyceae, que habitan en la zona fótica de aguas oceánicas o continentales. Es decir que puede haberse depositado en aguas oceánicas o en lagos. Las primeras son de mayor uso comercial; las de agua dulce resultan de reducida aplicación.

Las diatomeas típicas presentan formas circulares (céntricas) o elípticas (pinadas).

Figura N° 7: Diferentes formas de esqueletos silíceos de las diatomeas



Estos organismos, cualesquiera que sea su género y especie, tienen la capacidad de extraer sílice de su hábitat natural, formando una estructura silíceo denominada frústulo, consistente en dos valvas finamente perforadas, que recubre la cara externa del protoplasma en un 10% a un 30% de su superficie.

La diatomita se compone fundamentalmente de sílice amorfa, con pequeñas cantidades de aluminio, hierro y metales alcalinos en forma de óxidos, así como de otros constituyentes menores como el titanio y cantidades variables de materia orgánica, sales solubles, arcillas, carbonatos, etc.. También posee una cantidad apreciable de agua libre, que puede variar de 10% a 60% en peso.

La calidad del mineral crece con el porcentaje de sílice y descende al aumentar el contenido de los diferentes elementos (Fe, Ca, Na, K, Al, etc.), que son los que constituyen las impurezas de la diatomita.

Los yacimientos más importantes se encuentran en las provincias de: Río Negro (principalmente), Neuquén, San Luis, Salta, La Rioja y Catamarca.

En las diatomitas de nuestro país, el hierro se encuentra en estado férrico

CARACTERIZACIÓN

Para la realización de los estudios tecnológicos se seleccionó una diatomita blanca de la provincia de Salta.

En la tabla N° 7 se expresa la composición porcentual en óxidos de la diatomita utilizada en los diferentes ensayos, que será tomada como base para las pastas cerámicas que se han desarrollado.

Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 7: Análisis químico de diatomita

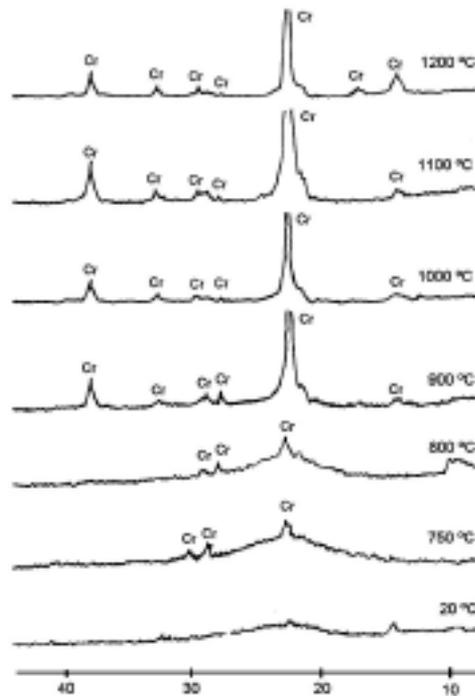
OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	87,0	3,3	0,4	Vest.	0,5	0,5	1,6	0,4	6,2

La blancura se determinó en un fotómetro foto-eléctrico de remisión, de acuerdo con la norma SCAN:3:75. Se obtuvo el siguiente valor: 76,9%.

El resultado de la determinación del área específica es el siguiente: 6,818 m²/g.

El estudio difractométrico realizado con un equipo Philips, con una velocidad de barrido de 1°/min, con una muestra de diatomita natural, y con muestras de la misma calcinadas a diferentes temperaturas, pone en evidencia que a partir de los 900°C se produce una definida cristalización de la sílice amorfa en cristobalita (figura N° 8).

Figura N° 8: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras calcinadas



DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio:

Se desarrollaron pastas de loza con un dosaje creciente desde 5% a 30% de diatoma en reemplazo de una cantidad equivalente de cuarzo.

Las diferentes muestras se prepararon en un molino a bolas, por vía húmeda. El material se secó y fue dosificado posteriormente con agua y luego fue granulado. Con el material así preparado se prensaron probetas cuyas dimensiones son: 4 x 8 x 1 cm, con una presión de 14 Mpa. Posteriormente se calcinaron a diferentes temperaturas que oscilan entre 1150°C – 1300°C.

Se evaluó la variación de propiedades físicas como: contracción total, absorción de agua, porosidad y densidad aparente, en función del agregado progresivo de diatoma en reemplazo de cuarzo en la fórmula. En estas condiciones la contracción total aumenta, mientras que la absorción y la porosidad tiene la misma tendencia, pero solamente hasta 1150°C, con temperaturas mayores de cocción, los álcalis presentes en la diatoma actúan revirtiendo la tendencia.

El coeficiente dilatométrico determinado entre 20°C-900°C, tanto para las diferentes pastas calcinadas a 1200°C, como aquellas sin calcinar, tiende a decrecer con el aumento de diatoma en la composición.

Los valores se obtuvieron (tabla N° 8) realizando un barrido en temperatura sobre las probetas en un dilatómetro marca Netzsch provisto de un registrador automático de la curva de variación de longitud vs. temperatura.

Tabla N° 8: Variación de la dilatación de las muestras

FÓRMULA		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
% DE DIATOMITA		0	5	10	15	20	25	30
Coeficiente Dilatómico $\alpha_{20-900^{\circ}\text{C}} = \times 10^{-6} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	Material crudo	101	8,5	6,8	3,2	2,8	1,6	1,3
	Material calcinado	66	6,0	5,9	5,5	5,5	5,4	5,4

Con el mismo criterio empleado anteriormente se desarrollaron pastas para porcelana. Los resultados obtenidos fueron semejantes a los de la loza.

Para poder establecer diferencias en lo referente a translucencia de las porcelanas obtenidas en este trabajo, se determinó el factor de luminosidad en un espectrómetro de doble haz, obteniéndose los siguientes resultados en la tabla N° 9.

Tabla N° 9: Factor de luminosidad

FÓRMULA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% DE DIATOMITA	0	0	0	20	20	20	20	25	25	17
Factor de luminosidad	3,40	4,78	4,22	4,15	5,15	5,65	3,84	3,02	4,17	3,75

Se aprecia que el reemplazo del cuarzo por diatomita, en algunos casos significa una mejora. En cambio con un exceso de diatomita, en condiciones de cocción no apropiadas, puede resultar negativo.

CONCLUSIONES

Los materiales estudiados presentan desde el punto de vista físico-químico un comportamiento similar con las pastas utilizadas como testigo, pudiéndose detectar algunas diferencias favorables en las propiedades tecnológicas.

En pastas de loza: el agregado de diatomita mejora las propiedades mecánicas del cuerpo cerámico y también se precisa menor temperatura de cocción para lograr la misma microestructura que otra pasta similar sin diatomita.

En pastas de porcelana: se logran las mismas ventajas que con una pasta de loza, más aún se consigue mejorar la translucencia de los cuerpos.

El agregado progresivo de diatomita en la composición de la pasta provoca ciertas alteraciones reológicas ocasionando algunas dificultades en los procesos de colado y torneado. En cambio en el proceso de prensado no se presentan inconvenientes.

TOBAS

GENERALIDADES

Las rocas piroclásticas constituyen un grupo muy extendido en el Mesozoico y Neógeno. Son productos de procesos volcánicos explosivos, con posterior sedimentación en cuencas sub- aéreas o en lechos fluviales, lacustres o marinos.

Las rocas primarias pueden ser atacadas por los agentes de la erosión y ser transportadas a diversas cuencas donde forman nuevos depósitos, temporarios y permanentes.

Estos nuevos depósitos se denominan rocas piroclásticas secundarias, siendo las tobas las más comunes de estas rocas, compuestas principalmente por fragmentos vítreos y minerales cristalinos.

Las tobas son el resultado de la ceniza volcánica consolidada. Las tobas gradúan a tufitas cuando hay participación de otros elementos clásticos incorporados en los procesos secundarios de transporte y sedimentación.

Las tobas y tufitas tienen grados de compactación es muy variados, desde delezna- bles hasta litificado o muy litificado.

Las alteraciones de muchos de estos componentes, principalmente las tobas riolíti- cas, han generado un producto arcilloso (principalmente montmorillonítico).

CARACTERIZACIÓN

Se caracterizaron mineralógicamente y tecnológicamente, diferentes muestras de tobas de las provincias de San Juan, Mendoza, Jujuy, Neuquén, Río Negro y Catamarca.

Finalmente se seleccionó una de las muestras de San Juan, perteneciente a la zona de Barreal. Esta decisión estuvo basada en las buenas características químicas y mine- ralógicas de la toba, además de considerar los bajos costos de explotación, por tratarse de recursos localizables en la superficie y sin escape.

Química

En la tabla N° 10 se expresa la composición porcentual en óxidos de la toba utili- zada en los diferentes ensayos, que será tomada como base para las pastas cerámicas que se han desarrollado.

Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dis- persivo en longitud de onda.

Tabla N° 10: Análisis químico de toba – San Juan

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
%	72,3	14,6	1,1	0,2	0,9	0,5	1,1	5,9	2,8

Se destaca por el bajo contenido de hierro y titanio y el alto tenor de alcalinos (sodio y potasio).

Mineralógica

El análisis por difracción de rayos X, se realizó en un equipo Philips, tubo Cu/Ni, fitro KV40, mA20, velocidad de barrido 1°/min. La muestra se estudió por la técnica de polvo desordenado.

Tabla N° 11: Análisis difractométrico

COMPONENTES PRINCIPALES	COMPONENTES SECUNDARIOS
CUARZO	
FELDESPATO	MONTMORILLONITA

DESARROLLO TECNOLÓGICO

DESARROLLO DE PASTAS CERÁMICAS

Experiencias de laboratorio:

Considerando que esta roca volcánica está compuesta por 90% a 95 % de minerales granulares (feldespato y cuarzo), la función principal que debe cumplir en una pasta cerámica es como árido fundente. No obstante como también puede aportar minerales laminares, aunque en bajos porcentajes, tiene un efecto beneficioso sobre todo en pastas de baja plasticidad.

La loza dura y el gres blanco son materiales cerámicos en los que se utiliza feldespato como componente principal en el desarrollo de la fase vítrea del material. Ambos materiales difieren en la microestructura final. Esta diferencia se manifiesta en la gran cantidad de poros abiertos que existe en la matriz de la loza, en relación a la ausencia de éstos en el gres.

Para el desarrollo de estos materiales se prepararon diferentes formulaciones, de las cuales una corresponde a una composición estandar, que se utilizó como testigo para comparar el comportamiento de las restantes, que tienen un porcentaje progresivo de toba en reemplazo de una cantidad equivalente de feldespato y cuarzo.

Los porcentajes de toba en las fórmulas varían desde 10 % hasta 44%.

Tabla N° 12: Fórmulas de pastas cerámicas con toba

PASTAS	MATERIAS PRIMAS (%)						
	CUARZO	FELDESPATO	CALCITA	BENTONITA	ARCILLA	CAOLIN	TOBA
LT1	34,0	7,0	1,0	3,0	40,0	15,0	0,0
LT2	35,0	5,0	0,5	0,0	0,0	15,5	44,0
LT3	33,0	6,0	1,0	0,0	40,0	0,0	20,0
LT4	34,5	6,5	0,8	2,0	28,0	15,0	13,2
LT5	34,5	5,5	0,6	1,0	12,0	15,5	30,9
LT6	34,5	6,0	0,7	1,5	20,0	15,0	22,3
LT7	33,5	6,5	1,0	1,7	40,0	7,5	9,8
LT8	33,5	6,5	1,0	0,9	40,0	4,5	13,6
LT9	34,0	5,5	0,5	0,0	20,0	7,7	32,3
LT10	34,0	6,0	0,8	1,0	27,2	10,0	21,0

El desarrollo de las distintas pastas tuvo como objeto lograr el mayor aprovechamiento posible de la toba, como sustituto de feldespato, caolín e incluso de arcilla, tratando como mínimo de mantener las mismas características de la microestructura inicial y final de la pasta testigo (LT1).

Las diferentes muestras se prepararon en un molino a bolas, por vía húmeda. El material se secó hasta un 20% de humedad. En estas condiciones la pasta está en estado plástico y se pueden moldear las probetas, con las que se realizaron los estudios térmicos.

Las propiedades plásticas de las diferentes muestras se estudiaron por el método de Pfefferkorn. El general, todas se comportaron de forma semejante, siendo los valores obtenidos entre el 21% y 25% de agua de plasticidad.

Posteriormente las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas, entre 950°C y 1200°C.

Para conocer las características tecnológicas de los bizcochos se determinó la absorción de agua y la contracción lineal para cada muestra y temperatura de cocción (tablas N° 13 y 14).

Tabla N° 13: Absorción de agua (%)

TEMP. COCC. °C	MUESTRAS %									
	LT1	LT2	LT3	LT4	LT5	LT6	LT7	LT8	LT9	T10
950	22,2	26,0	19,7	21,7	23,5	20,6	20,2	20,4	21,0	19,6
1000	21,8	24,6	19,2	20,5	23,4	20,0	19,8	20,1	20,5	19,5
1050	20,1	19,7	16,4	19,4	20,9	18,4	17,3	16,9	19,5	17,7
1100	16,8	14,7	13,9	15,2	15,2	12,6	13,8	13,9	18,3	13,1
1150	12,6	4,4	5,6	9,5	7,7	5,1	5,8	5,3	13,7	6,4
1200	9,6	0,0	0,0	4,1	0,9	0,0	0,0	0,0	6,3	0,0

Tabla N° 14: Contracción total lineal (%)

TEMP. COCC. °C	MUESTRAS %									
	LT1	LT2	LT3	LT4	LT5	LT6	LT7	LT8	LT9	T10
950	7,5	8,0	7,0	7,0	7,0	7,5	7,5	8,0	6,5	6,0
1000	6,5	8,5	9,0	8,0	6,0	6,5	9,0	9,0	5,5	6,5
1050	9,0	9,5	9,5	9,0	7,0	6,0	10,5	10,0	5,5	7,0
1100	10,0	12,0	11,0	10,0	7,0	8,5	11,0	10,0	6,0	8,5
1150	11,0	15,5	14,5	11,5	13,0	12,5	14,5	13,0	7,5	12,5
1200	11,5	17,0	17,0	13,5	16,0	13,5	16,5	14,5	15,0	13,5

Del análisis de los resultados expuestos en la tabla N° 13, se visualiza claramente que:

- Con excepción de la muestra LT9, el resto de las muestras con toba, cocidas a 1150°C, tienen la absorción de agua de una loza feldespática. La muestra testigo adquiere la misma característica con 50°C más de temperatura máxima de cocción.

- Todas las muestras con toba, excepto la muestra testigo, gresifican a 1200°C de temperatura.

Del análisis de la tabla N° 14, se ve claramente que la contracción aumenta con el aumento de la temperatura de cocción y con el aumento del porcentaje de toba en la muestra.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de reemplazar cuarzo y feldespato por tobas, sin que se produzcan alteraciones significativas en la microestructura final de los cuerpos cerámicos y consecuentemente en las propiedades tecnológicas.

Se pueden fabricar pastas de loza feldespática y gres para vajillas, sanitarios, aisladores eléctricos, etc.

El agregado de toba en una pasta cerámica permite lograr la microestructura deseada con menos temperatura de cocción, es decir con un ahorro energético.

CARACTERIZACIÓN DE UNA ROCA TOBACEA DE LA PROVINCIA DE MENDOZA

En la zona de Agua del Jagüel, ubicada al noroeste de la Cuenca Cuyana o Cuenca Triásica de Mendoza, se encuentran hasta 1000 metros de sedimentos aflorantes, al norte del Cerro Tunduqueral, en las inmediaciones del Cerro Colorado y en la zona de Paramillos. Corresponden a formaciones terminales del Triásico Superior que apoyan directamente sobre el Grupo Choiyoi.

Estas zonas o de sedimentación se encuentran aparentemente aisladas entre sí, por la existencia de altos intracuencales del basamento.

La zona en estudio se extiende desde el Paramillo de Uspallata hasta el borde norte de la Pampa Fría y desde el Cordón de San Bartolo hasta el de Agua del Jagüel.

La zona de donde se extrajo la muestra, denominada Agua de Jagüel, se encuentra dentro de un espeso manto de sedimentitas y vulcanitas que geológicamente se presentan bajo la denominación de “ Grupo Cacheuta”.

En toda esta zona afloran sedimentos compuestos de:

- areniscas tobáceas de grano fino a mediano, de colores crema, amarillo , blancuecinas y algunas rojizas o moradas.
- areniscas de color rojo ladrillo intenso, de grano mediano.
- areniscas de color morado.
- toba riolítica morada, finamente estratificada.

Las alteraciones de muchos de estas unidades, y en particular la de las tobas riolíticas, han generado un producto arcilloso, principalmente montmorillonítico.

Los depósitos de estas alteraciones arcillosas forman bancos relativamente delgados que se ubican en las partes más bajas circundantes a los afloramientos expuestos.

Estudios de caracterización

La muestra utilizada en estado natural es de color blanco tiza con pequeñas zonas manchadas de ocre claro y su textura es pétreo porosa.

La estructura de la roca es compacta, de rotura irregular y presenta una consistencia áspera.

No se observa la presencia de materia orgánica y no se disgrega naturalmente en agua.

Para la realización de todos los ensayos de caracterización se molió la muestra en un molino a bolas de porcelana, hasta una granulometría con un pasante por malla ASTM 325 (45 μm) de 97%-98%.

Análisis químico:

En la tabla N° 15 se expresa la composición porcentual en óxidos. Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 15: Análisis químico

OXIDO %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPC
TOBA	72.6	15.5	0.23	0.15	0.01	0.24	0.14	1.6	7.4	1.97

Difractometría de rayos X:

El ensayo se realizó en un equipo Philips, tubo Cu/Ni, fitro KV40, mA20, velocidad de barrido 1°/min. La muestra se estudió por la técnica de polvo desordenado.

Tabla N° 16: análisis difractométrico

COMPONENTES PRINCIPALES	COMPONENTES SECUNDARIOS
ALBITA, ORTOCLASA, SANIDINA CUARZO	MONTMORILLONITA

Propiedades reológicas:

a. *Fluidificación:* los ensayos se realizaron con un viscosímetro Brookfield RVT. Se utilizó una aguja N° 5 y la velocidad de rotación fue de 10RPM.

Para efectuar la medición se preparó una suspensión de 1.67 g/cm³.

La muestra no deflocula con silicato de sodio, en cambio con hexametáfosfato de sodio se defloculó bien, llegando a una viscosidad mínima de 1040 cps y sin tixotropía, con el agregado de 0,26 % en peso de dispersante.

b. *Plasticidad*: se midió utilizando el método mecánico de la cuchara de Casagrande.

Los valores se expresan en la tabla N° 17 y de ellos se deduce que la plasticidad es baja.

Tabla N° 17 plasticidad de Casagrande

VALOR %	LIMITE LIQUIDO	LIMITE PLASTICO	INDICE DE PLASTICIDAD
TOBA	34.40	24.39	10.01

Reacción con bencidina:

En un vidrio de reloj, se mojó polvo de la muestra con solución alcohólica de bencidina, dando una reacción positiva (débil). Esto confirma la presencia de montmorillonita, pero en porcentajes bajos.

Comportamiento térmico:

Se estudió el comportamiento de la muestra volcánica a lo largo del siguiente ciclo de calentamiento: 20°C – 1.400°C, con una velocidad de calentamiento de 7°C/min.

Se utilizó un microscopio de calentamiento, marca Leitz. Las probetas utilizadas en dicho estudio se fabricaron por prensado de los polvos obtenidos, moliendo la muestra a una granulometría menor de malla ASTM 325.

Los resultados de este estudio se muestran en la figura N° 9 . En la parte superior de la misma se muestra la deformación de la probeta prensada, en la imagen proyectada en el microscopio.

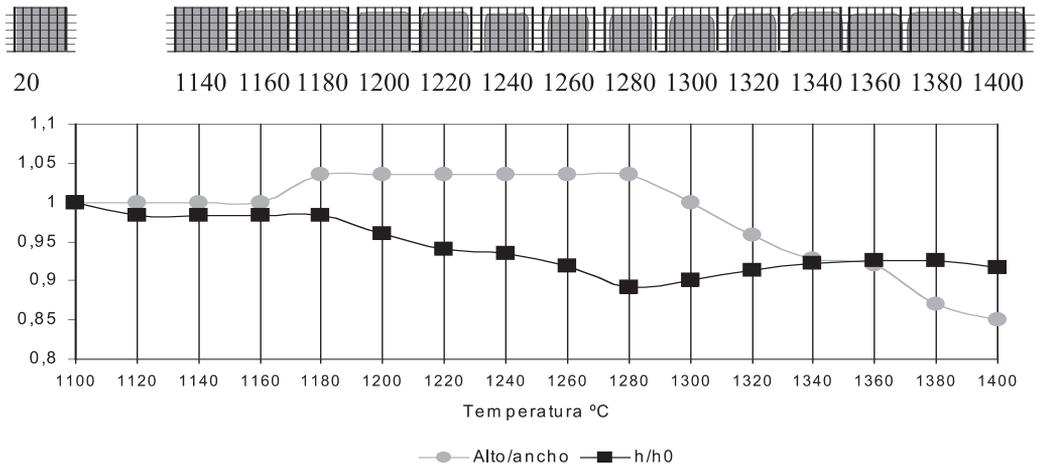
La evaluación se hizo de acuerdo a dos metodologías expresadas gráficamente.

1. Las variaciones debidas a la contracción y a la expansión, no afectan los valores de la relación: $A=h/a$ (h =altura, a =ancho, de la probeta); consecuentemente la curva es representativa del estado de fusión de la muestra. En esta representación, la sinterización inicial o la distorsión de la muestra es expresada con valores menores que 1.0 en general. La pendiente de la curva A da una cierta información sobre la viscosidad del material fundido.
2. Los puntos de la curva B , corresponden a la relación entre la altura de la imagen proyectada de la muestra en el microscopio a la temperatura correspondiente y la altura inicial de la muestra (20°C). Dichos puntos son representativos de la contracción o expansión que sufre la muestra a una temperatura determinada.

El análisis químico (tabla N° 15) pone de manifiesto algunas características destacadas de esta roca volcánica:

- bajo contenido de Fe_2O_3 y TiO_2 (<0.3 %)
- alto tenor de alcalinos ($Na_2O + K_2O = 9%$)

Figura N° 9: Microscopía de alta temperatura



El estudio difractométrico (tabla N°16) ha permitido reconocer la presencia de especies mineralógicas como cuarzo, feldespatos y montmorillonita . Esta última con menor intensidad pero coincidente con el ensayo de reconocimiento realizado con ben-cidina.

Los ensayos reológicos tuvieron un comportamiento acorde con la composición mineralógica:

- El índice de plasticidad bajo (tabla N° 17), se corresponde con el escaso porcentaje de minerales laminares (plásticos).
- La defloculación presenta alguna dificultad, debido a la presencia de montmorillonita y alguna otra sal soluble de alcalino-térreos. No obstante reaccionó muy bien con polifosfatos.

El comportamiento térmico estudiado con un microscopio de calentamiento, puso de manifiesto que esta toba tiene un rango de fusión largo, es decir que los líquidos que se forman en esta etapa son viscosos. Por esta razón sería esperable que si se reemplaza el feldespato en una pasta de gres o de loza por esta toba, el riesgo de deformación de la pieza cerámica será bajo.

CONCLUSIONES

La toba que ha motivado esta investigación puede tener un importante uso en cerámica como árido fundente, ya que más del 90% de su composición mineralógica está integrada por minerales granulares (feldespatos y cuarzo) y además tiene un bajo contenido de hierro y titanio, que amplía el espectro de aprovechamiento en el campo de la cerámica blanca fina, en la fabricación de vajilla de loza dura y porcelana.

Como la toba no es totalmente árida (tabla N° 16 y N° 17), posee un bajo porcentaje de minerales laminares, que aportarán algo de plasticidad a cualquier pasta cuya fórmula integre.

LATERITA

GENERALIDADES

La laterita es una roca residual que puede sufrir o no un proceso sedimentario.

Está formada por una mezcla de diferentes minerales como: bohemita, hidrargilita, diáporo, gel de aluminio, hidróxido de hierro y minerales arcillosos como: caolinita, halloisita, illita, etc. En general se entiende por laterita, un suelo residual integrado por minerales ricos en óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, debido a procesos de alteración meteórica, en climas tropicales húmedos, con hidrólisis, lixiviación y transporte de sílice y bases.

Estos suelos o rocas poseen siempre un color rojo característico debido a la presencia de una elevada cantidad de minerales de hierro.

La palabra “laterita” se debe a F. Buchanan, quién la derivó de la palabra latina “later”, que significa “ladrillo”.

Estos minerales que aparecen en grandes extensiones en todos los continentes se diferencian entre sí por su génesis, esto es por las características de la roca madre y sus condiciones de formación.

Los materiales lateríticos poseen propiedades particulares, según sus condiciones de formación; así, se encuentran lateritas ricas en minerales de hierro y/o de aluminio, las cuales según las circunstancias, pueden aplicarse a propósitos metalúrgicos.

Con el transcurso del tiempo geológico, los basaltos sufrieron la meteorización parcial hasta grandes profundidades, como por ejemplo en la provincia de Misiones, donde se encuentran los yacimientos más importantes formando una capa cuyo espesor alcanza hasta 30 metros sobre el basalto inalterado, lo que indica que la roca madre de dicha laterita es el basalto.

Como la Argentina carece de yacimientos de bauxita propiamente dichos, ya que el proceso de laterización ha sido incompleto, los yacimientos de la provincia de Misiones pueden ser una fuente de recursos para las necesidades locales.

CARACTERIZACIÓN

El material laterítico de Misiones posee naturalmente partículas finas, muestra una buena homogeneidad y se deja dispersar fácilmente en agua.

Química

En la tabla N° 18 se expresa la composición porcentual en óxidos de la laterita utilizada en los diferentes ensayos, que será tomada como base para las pastas cerámicas que se han desarrollado.

Para el análisis de la muestra se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 18: Análisis químico de laterita

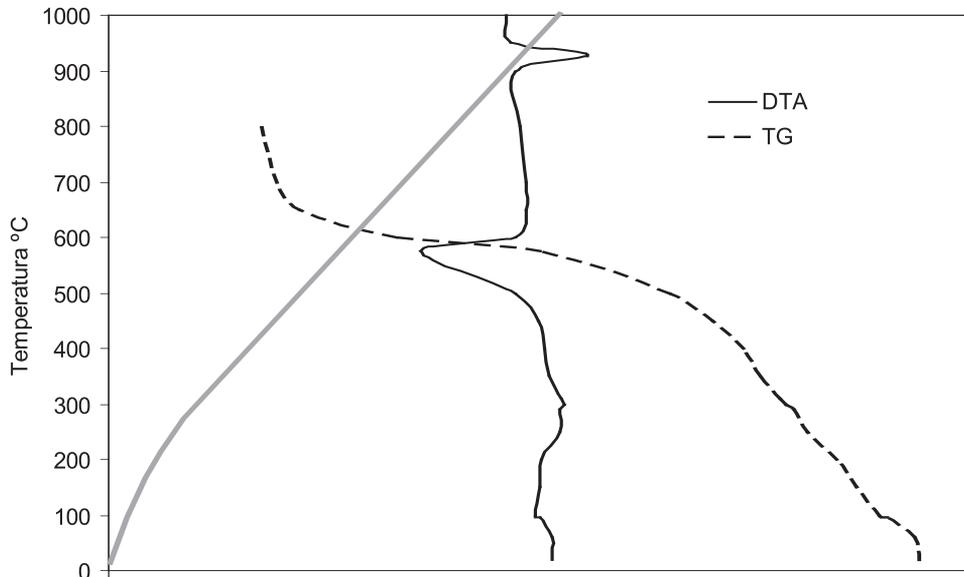
OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PC
%	39,0	26,88	18,7	3,35	0,05	0,49	0,18	0,78	10,5

Mineralógica

El análisis de difracción por rayos X mostró que el material está compuesto por principalmente por: α y β hematita, caolinita, halloisita e ilmenita.

Estos resultados se confirmaron por análisis térmico diferencial, obteniéndose una curva típica de caolinita, según se ve en la figura N° 10.

Figura N° 10: Análisis térmico de la laterita (DTA y TG)



La curva de DTA permite hacer el siguiente análisis:

- El pequeño efecto endotérmico a alrededor de 160°C podría atribuirse a la halloisita, presente en el mineral en pequeña proporción.
- La desviación exotérmica de la curva entre 200 y 400°C puede explicarse por la presencia de materia orgánica.
- El pico endotérmico principal a 560°C, corresponde al rápido desprendimiento de agua cristalina de la caolinita y, eventualmente, también al de la halloisita.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Como esta cantidad extraordinaria de laterita posee un contenido importante de materiales arcillosos y también una gran cantidad de hierro, es propicio su aprovechamiento como materia prima para cerámica roja.

Experiencias de laboratorio

Se prepararon diferentes mezclas con agregados sucesivos de bentonita cerámica, a fin de mejorar las propiedades plásticas de estas pastas y por lo tanto optimizar las posibilidades del material en caso de ser moldeado o prensado.

Las probetas de ensayo se prepararon moliendo la mezcla en un molino a bolas y posteriormente el material pulverizado se humedeció con un 8% de agua y, finalmente se granuló a través de un tamiz malla 16 (ASTM).

El granulado se prensó en pastillas de 25mm de diámetro y 2-3mm de espesor, con presiones de 400 Kg/cm².

Las muestras se calcinaron a 1200 y 1250°C, en un horno eléctrico, en un ciclo de ocho horas.

Los resultados de esta experiencia se expresan en la tabla N° 19.

Tabla N° 19: Pastas para baldosas (% m/m)

MUESTRA	LATERITA %	BENTONITA %	TEMP. °C	CONTRAC- CION %	ABSORCIÓN %	DENS. AP. g/cm ³
1	90	10	1200	11,05	1,8	2,71
2	90	10	1250	12,5	1,6	2,76
3	85	15	1200	12,05	1,2	2,78
4	85	15	1250	12,80	0,6	2,85

También se adicionaron diversos fundentes con el objeto de sinterizar el material calcinado.

Tabla N° 20: Pastas para baldosas y revestimientos (% m/m)

MUESTRA	LATERITA %	MgCO ₃ %	ZnO %	B(OH) ₃ %	BENT. %	TEMP. °C	CONTRAC- CION %	ABSOR- CION %	DENS. AP. g/cm ³
1	98,5	1	0,5	-	-	1200	12,4	2,6	2,79
2	98,5	1	0,5	-	-	1250	12,8	1,9	2,82
3	98,5	1	-	0,5	-	1200	12,85	1,9	2,83
4	98,5	1	-	0,5	-	1250	13	1,3	2,85
5	88,5	1	-	0,5	10	1200	12,85	1,2	2,72
6	88,5	1	-	0,5	10	1250	13,8	0,0	3,05

El análisis de los resultados permite ver que con el agregado del carbonato de magnesio y del ácido bórico, en pequeñas cantidades, se puede alcanzar la sinterización completa.

Las plaquetas así preparadas resultaron planas con superficie lisa y de color marrón rojizo oscuro.

CONCLUSIONES

Los valores expuestos en las tablas N° 19 y 20, muestran un resultado optimista en cuanto a la posibilidad de fabricar diferentes productos cerámicos para la construcción: baldosas sinterizadas, azulejos, ladrillos (huecos y macizos) y tejas.

La tecnología más factible a utilizar es el prensado, porque el exceso de materia orgánica afecta las condiciones de extrusión (figura N° 10).

OBSIDIANA

GENERALIDADES

Las rocas vítreas tienen el aspecto del vidrio y únicamente el análisis químico puede relacionarlas con una u otra de las tres grandes familias.

Según su aspecto, se distinguen:

Retinitas o piedra pez: rocas de color oscuro, pardo o verde, ricas en agua (5 a 10%) de brillo graso y resinoso. Son vidrios incompletos en los cuales aparecen diseminadas algunas microlitas, también llamadas cristalitas.

Perlitas: roca compuesta principalmente por vidrio volcánico ácido que contiene un 2% a 7% de agua en estado de adsorción. Suelen ser de colores verdosos o grisáceos de brillo satinado y fractura concoidea. En la Puna hay perlitas de origen piroclástico y constituyen tobas perlíticas.

Obsidianas: vidrios volcánicos de color negro y fractura concoidea, empleados como utensillos en las civilizaciones precolombinas.

La obsidiana es un roca ígnea extrusiva, generalmente de carácter ácido, formada por el enfriamiento rápido de lavas riolíticas. El descenso abrupto de la temperatura de ese tipo de lavas provoca que no se formen estructuras interatómicas bien definidas, es decir, que no se forman cristales y por esa razón se denominan mineraloides (vidrio volcánico).

No en todos los eventos de actividad volcánica se forma obsidiana, es necesario que se de una serie de situaciones para que esto suceda, tales como lava ácida y un enfriamiento rápido de la misma.

CARACTERIZACIÓN

Para la realización del estudio se utilizó una muestra de obsidiana de la provincia de Neuquén.

Química:

El análisis de la muestra se llevó a cabo por fluorescencia de Rayos X dispersivo en longitud de onda, empleando como método de preparación de muestras la fusión automática con tetraborato de litio (como fundente) y utilizando materiales de referencia certificados para su calibración y validación.

Tabla N° 21 : Análisis químico de la obsidiana

OXIDO	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	Na2O	K2O	PC
%	73,7	13,9	1,2	0,24	0,89	0,27	4,91	4,03	0,53

Mineralógica

Se obtuvo un difractograma a partir de una preparación “no orientada” (natural) de la muestra global utilizándose un difractómetro Philips X’Pert MPD con rango de barrido 2θ entre 2° y 70° a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$.

Tabla N° 22: Componentes mineralógicos de la obsidiana

Componente principal	Material amorfo
Componentes accesorios	Feldespatos (*), Halloysita

(*): mineral del grupo respectivo

Tecnológica

Con un microscopio de alta temperatura se determinaron los siguientes parámetros:

- punto de ablandamiento.
- punto de fusión.
- punto de fluidez.

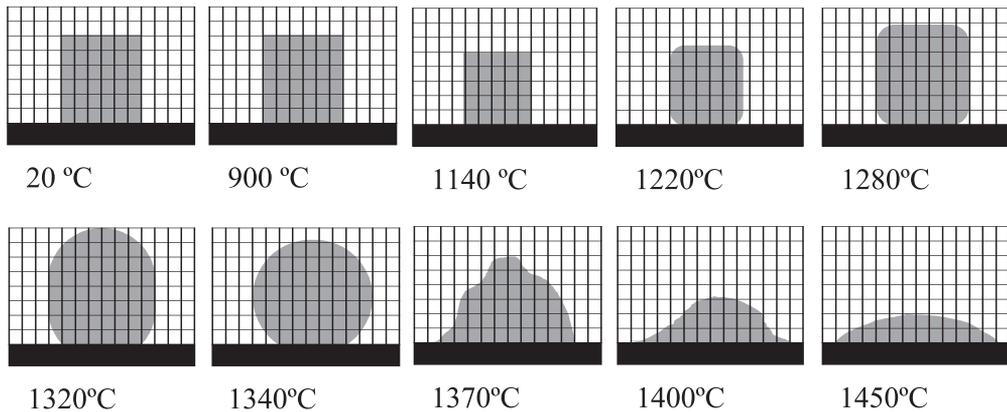
Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- equipo utilizado: microscopio de calentamiento Leitz-Wetzlar IIA (Base).
- soporte: alúmina sinterizada.
- velocidad de calentamiento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- incerteza de la medición de temperatura: $\pm 10^\circ\text{C}$.
- las probetas sometidas a observación se prepararon con material con un tamaño de partícula inferior a 45 micrómetros.

La muestra no presenta alteraciones dimensionales en el rango de temperatura $20-940^\circ\text{C}$.

A partir de 950°C comienza a contraer, hasta llegar a dimensiones constantes a 1140°C .

Figura N° 11: Evolución de la muestra con el incremento de temperatura



A partir de 1220°C comienza a ablandarse, con una marcada expansión en volumen, debida a la formación de gases en su interior, con un máximo en 1320°C.

A partir de 1340°C empieza a perder su forma simétrica, aplastándose lentamente y mostrando la aparición de protuberancias, asociadas a la formación de burbujas, lo que indica también que la viscosidad de los líquidos a esa temperatura está descendiendo.

Entre 1360 y 1380°C las burbujas se hacen notoriamente visibles, quedando la muestra en completa asimetría. Se puede inferir que a 1370°C la muestra está fundida.

Finalmente, entre 1390 y 1400°C la muestra colapsa por el desprendimiento de todos los gases, lo cual parece indicar una fuerte caída de la viscosidad de los líquidos a dichas temperaturas. Su deformación continúa lentamente hasta su estado de fluidez, a 1450°C.

Se detectó un amplio rango de temperatura (150°C), para la transición ablandamiento-fusión, mientras que para la fusión - fluidez (80°C) fue mucho menor, esto se asocia, en general, a la formación de líquidos de alta viscosidad, con posterior descenso brusco de la misma.

CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en las tablas N° 21 y 22, como así también los de la figura N° 11, permiten hacer las siguientes consideraciones:

Uso potencial en vidrios:

- La muestra de obsidiana presenta un alto porcentaje de alúmina que, en principio, la inhabilita para ser utilizada como materia prima (primaria) para la fabricación de vidrio. El porcentaje máximo de óxido de aluminio en el producto terminado (básicamente en envases de vidrio de color) es del orden del 2%. Sin embargo, es posible estudiar y analizar la posible incorporación de este mineral

a alguna fórmula de vidrio (hasta un 10%) y observar cuál es su comportamiento durante la fusión y el conformado.

- El análisis químico presenta cierta similitud con la composición química de los basaltos utilizados para fabricar fibra aislante (lana mineral). Para verificar que este mineral pueda ser utilizado para este propósito, será necesario realizar estudios preliminares (ensayo de fusión, aptitud para el fibrado, etc.).

Uso potencial en esmaltes cerámicos:

- El contenido de hierro y manganeso en la composición de la obsidiana, posibilita el uso de esta materia prima en esmaltes de color amarronados (ej: aisladores eléctricos, vajilla, etc.).
- El contenido de sodio y potasio es lo suficientemente importante como para poder reemplazar albita en alguna composición.

Uso potencial en pastas de gres:

- El contenido de sodio y potasio es lo suficientemente importante como para poder reemplazar feldespatos potásicos en pastas para fabricar caños sanitarios, pisos, porcellanato, etc.

CENIZA VOLCÁNICA

GENERALIDADES

Estos depósitos de ceniza, de origen piroclástico, son de granulometría mediana a fina y tienen un bajo grado de consolidación. La composición puede variar desde una ceniza basáltica hasta una ceniza riolítica, siendo las más comunes éstas últimas.

Son el resultado de la acumulación de lluvia de cenizas o flujos de ceniza, producto de erupciones volcánicas acontecidas en la era terciaria-cuaternaria.

La característica petrográfica de estas cenizas se conforma por la presencia de trizas vítreas en forma mayoritaria, plagioclasa, feldespatos y vidrios volcánicos.

De acuerdo a las características deposicionales (en relieves altos o bajos) y a la acción de los vientos sobre dichos depósitos, se encuentran importantes concentraciones de estos materiales con granulometrías disímiles.

Las regiones principales de acumulación de estos materiales se encuentran en las provincias geológicas de Puna, Cordillera Principal, Precordillera, Cordillera y Meseta Patagónica.

CARACTERIZACIÓN

Las cenizas seleccionadas son de la provincia de Neuquén, las cuales se caracterizan por su baja densidad del polvo.

Química:

El análisis de las muestras (tabla N° 23) se llevó a cabo por fluorescencia de Rayos X empleando como método de preparación de muestras la fusión automática con tetra-borato de litio (como fundente), y utilizando materiales de referencia certificados para su calibración y validación.

Tabla N°23: Análisis químico de las cenizas

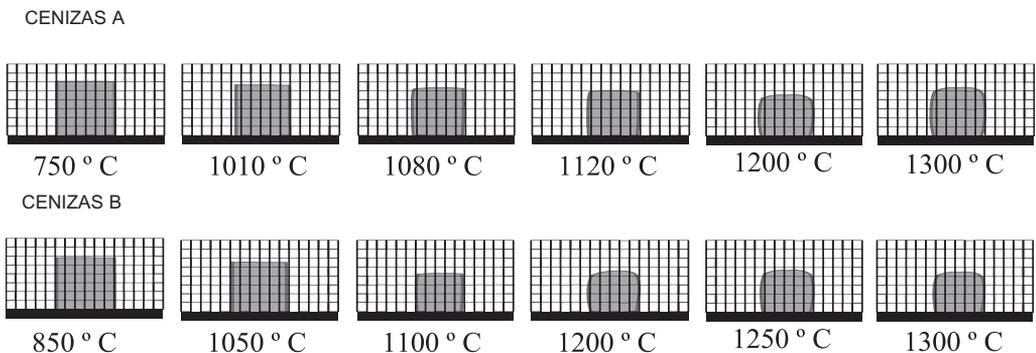
OXIDO %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PC
Ceniza A	71,9	13,4	1,6	0,1	1,8	0,4	3,9	2,8	4,3
Ceniza B	70,9	13,0	1,5	0,2	1,4	0,4	3,0	4,9	4,6

Tecnológica:

Con un microscopio de calentamiento marca Leitz, se estudiaron las cenizas, previamente molidas en seco a un tamaño de partículas aproximadamente de 75 micrómetros.

El comportamiento de las muestras (figura N° 12) se siguió desde 20°C hasta 1300°C, con una velocidad de calentamiento de 7°C/min.

Figura N° 12 : Microscopía de calentamiento de las cenizas



El estudio pone en evidencia, que en las muestras volcánicas no se producen contracciones por debajo de los 950°C.

DESARROLLO TECNOLÓGICO**Experiencias de laboratorio:**

Se prepararon diferentes pastas para fabricar ladrillos de baja densidad, utilizando muestras de arcillas de la provincia de Buenos Aires, a fin de asegurar los niveles de plasticidad y moldeado mínimos necesarios para la conformación de las piezas cerámi-

cas y mantener además las propiedades químicas indispensables para la aparición de vidrios silicáticos a las temperaturas de cocción de 950°C, que son los responsables de conferir la necesaria resistencia mecánica del cuerpo.

El alto porcentaje del hierro tendrá una influencia decisiva en el color quemado del cuerpo cerámico.

Ensayos por prensado:

Se planificó una serie de muestras con un agregado progresivo de ceniza a una pasta constituida por una mezcla de arcillas (tabla N° 24).

Para realizar el estudio se eligió la ceniza A, porque según el análisis químico (tabla N°23), esta posee más óxido de sodio y de hierro.

Tabla N° 24 : Formulaciones de pastas (% m/m)

Materia Prima	FT1	FT2	FT3
Arcilla A	15	11	8
Arcilla B	20	17	7
Arcilla C	35	32	31
Ceniza Volcánica A	30	40	50
Bentonita	-	-	4

Con las pastas granuladas con 7% de humedad, se prensaron plaquetas de 8 x 4 x 1 cm con una presión de 14 MPa.

Las plaquetas secadas en estufa a 100°C, se cocinaron a temperaturas que varían desde 900°C a 1050°C.

La variación de la densidad aparente y de la resistencia a la flexión de las plaquetas cocidas respecto del porcentaje de ceniza agregado a la pasta, se expone en las figuras N°13 y N°14.

Figura N° 13: Variación de la densidad aparente vs. % de ceniza

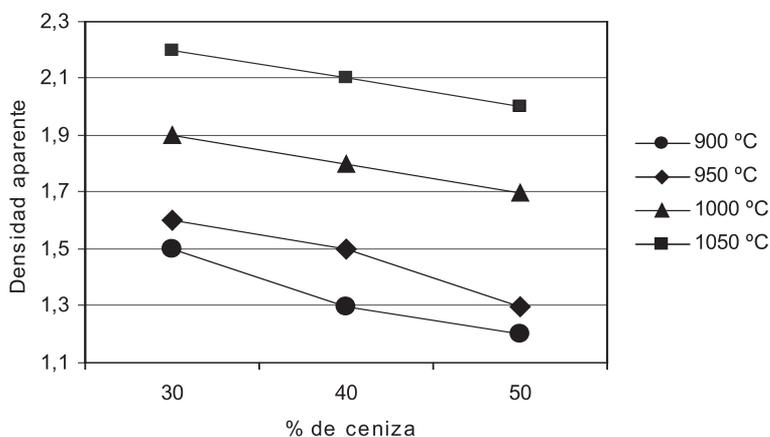
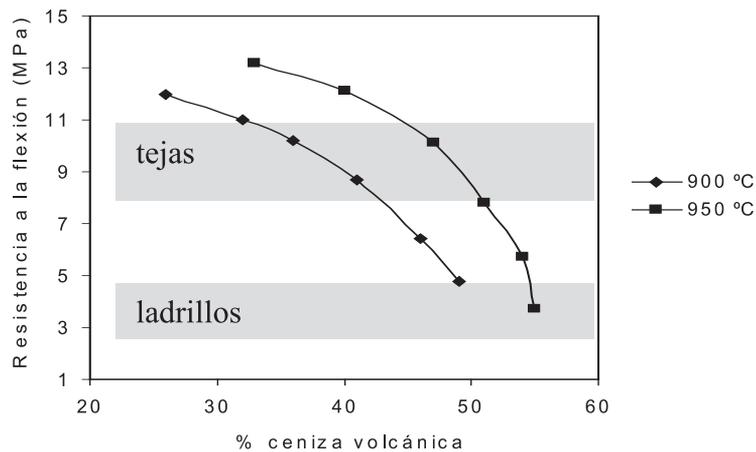


Figura N° 14: Variación de la resistencia a la flexión vs. % de ceniza



El análisis de los gráficos pone en evidencia que con el incremento del material volcánico en la composición cerámica se produce una disminución de la densidad aparente y de la resistencia a la flexión.

La información expuesta en la figura N° 14, permite establecer que el rango porcentual de ceniza recomendable, comparativamente con otros materiales cerámicos para la construcción (tejas, ladrillos, etc.), es de alrededor de un 45%.

CONCLUSIONES

Con pastas preparadas con un agregado de ceniza volcánica del orden de 40-45% y en las condiciones de cocción de la cerámica roja (900°C-950°C), es posible obtener:

- 1.- ladrillos de baja densidad (1,2 a 1,5 g/cm³).
- 2.- ladrillos con una resistencia a la flexión semejante a una teja.

Para ciertos tipos de esmaltes cerámicos, donde la coloración aportada por el hierro no es un impedimento, el aporte de álcalis de algunas cenizas, permite el reemplazo del feldespatos en dichos esmaltes.

ESTUDIOS REALIZADOS EN EL CIDEMAT CON MINERALES SECUNDARIOS, RESIDUOS INDUSTRIALES Y AGRÍCOLAS

SUBPRODUCTO DE PERLITA - CENIZA DE CARBÓN - CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ - RESIDUOS DE LA INDUSTRIA CERÁMICA

3

SUBPRODUCTO DE PERLITA

GENERALIDADES

Las rocas ígneas se clasifican según su composición, su estructura y según el medio geológico en que se produce la solidificación:

- Se denominan rocas plutónicas las que cristalizan a varios kilómetros de profundidad de la superficie terrestre.
- Rocas hipabisales o filonianas solidifican a poca profundidad y penetran en la corteza a través de las fisuras.
- Rocas extrusivas (volcánicas, efusivas), salen de los volcanes hacia la superficie terrestre donde se solidifican.

Las rocas plutónicas solidifican lentamente bajo altas presiones, en tanto las hipabisales lo hacen algo más rápido y las extrusivas lo hacen rápidamente y a más bajas presiones. Las plutónicas y algunas hipabisales son completamente cristalinas.

Las rocas extrusivas además de tener cristales, contienen principalmente vidrio. En algunos casos específicos la roca consiste casi enteramente de vidrio (rocas vítreas). La estructura porfírica aparece comúnmente y es típica de las rocas extrusivas, en las cuales cristales grandes, perfectamente formados (fenocristales), están rodeados por una masa fina granulada, de composición vítrea.

La *perlita* es una roca volcánica ácida con aspecto vítreo, del grupo de las riolitas, en cuya microestructura existen pequeñas bolitas que encierran agua y gas en oclusión, diseminadas en la masa vítrea.

En la República Argentina existen yacimientos de perlita en las provincias de Catamarca, Jujuy, Mendoza, Río Negro, Chubut y Salta, siendo esta última provincia la que posee los yacimientos más productivos del país.

La explotación anual de estos depósitos ronda las 60.000 toneladas, y está dirigida principalmente a la preparación de granulados para la industria siderúrgica, la fabricación de perlita expandida para aislantes térmicos, auxiliares filtrantes, hormigones livianos y uso agrícola.

El proceso de expansión térmica de la perlita, requiere previamente de la trituración y clasificación para obtener un producto de cabeza de 1 a 8 mm, por lo que durante este proceso se descarta una cantidad importante de polvo fino, sin expandir, que se puede considerar como un producto secundario, cuya utilización contribuiría a optimizar dicho proceso (Residuo A). Este residuo aumenta 10 veces su volumen, por lo que no es recomendable para cerámica.

Cuando la perlita se expande en el horno, se produce comúnmente un segundo proceso de reducción de tamaño y clasificación para fabricar diferentes tipos de auxiliares filtrantes y aislantes. Esto significa un nuevo descarte de polvo fino expandido (Residuo B).

CARACTERIZACIÓN

Química:

En la siguiente tabla N° 25 se presenta en forma porcentual, la composición química de la perlita y el feldespato utilizado.

El análisis de las muestras se realizó con la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 25: Composición química de perlita y feldespato

M.PRIMAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ppc
FELDESPATO	67.30	18.80	0.40	0.00	0.45	0.20	2.50	10.03	0.20
PERLITA	75.8	12.24	0.96	0.11	1.28	0.41	3.8	3.47	2.0

Mineralógica:

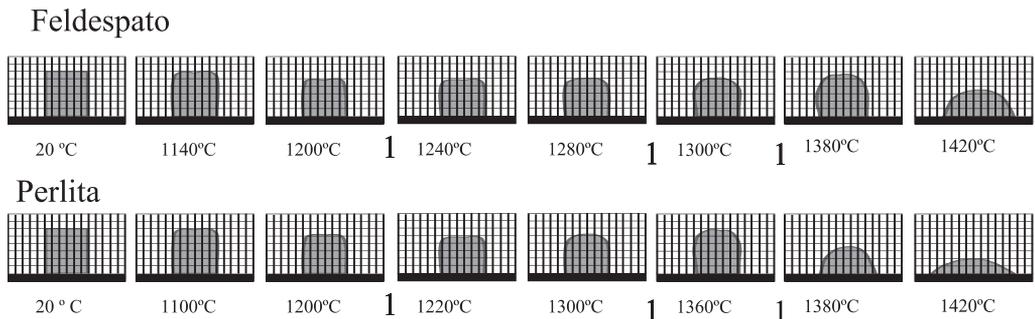
El análisis petrográfico demuestra, en concordancia con el análisis químico, que dicha perlita se trata de un vidrio volcánico hidratado (2% a 5% ppc.), con escasa participación de la fase cristalina, la cual nunca supera el 3-4% del total de la roca. Los escasos cristales que se visualizan corresponden a cuarzo y plagioclasa.

Tecnológica:

Para planificar con mayor certidumbre el reemplazo de feldespato por perlita (Residuo B) en la composición cerámica, se realizó comparativamente un estudio tecnológico de ambos minerales, con un microscopio de alta temperatura marca Leitz. El estudio se realizó con una velocidad de calentamiento de 7°C/min.

En la figura N° 15 se exponen los perfiles observados en el microscopio a lo largo del calentamiento de las muestras.

Figura N° 15: Microscopía de calentamiento



De la observación del gráfico se desprende que la perlita tiene un punto de fusión 40°C más bajo que el del feldespato. Si bien la perlita tiene un porcentaje menor de álcalis que el feldespato (tabla N° 25), hay varias razones que justifican la diferencia:

- Estructura predominantemente amorfa en contraposición con la estructura cristalina del feldespato.
- Porcentaje mayor de alcalinotérreos.
- Mayor proporción de sodio en los alcalinos, que provoca una menor viscosidad de los líquidos que se forman durante el calentamiento.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencia de laboratorio:

El trabajo se realizó utilizando polvo de perlita (Residuo B) de la provincia de Salta, reemplazando cuarzo y principalmente feldespato en una fórmula estándar de gres.

La presente investigación ha sido impulsada por las siguientes razones:

- a. El importante volumen de polvos finos que se originan durante el proceso de expansión de perlita.
- b. La adecuada composición química que poseen las perlitas de Salta, para la formulación de pastas y vidriados cerámicos.

1.- DESARROLLO DE PASTAS:

Para estudiar el aprovechamiento del polvo de perlita en una pasta de gres, se planificó el reemplazo progresivo de feldespato y cuarzo hasta un 45% de la composición.

El incremento gradual de la perlita se manifiesta en las diferentes composiciones que se exponen en formas porcentual, en la tabla N° 26.

Las pastas se prepararon por vía húmeda, en un molino a bolas de porcelana hasta que tuvieran un residuo por malla ASTM 200 de 1% aproximadamente.

Tabla N° 26: Composición de pastas (% m/m)

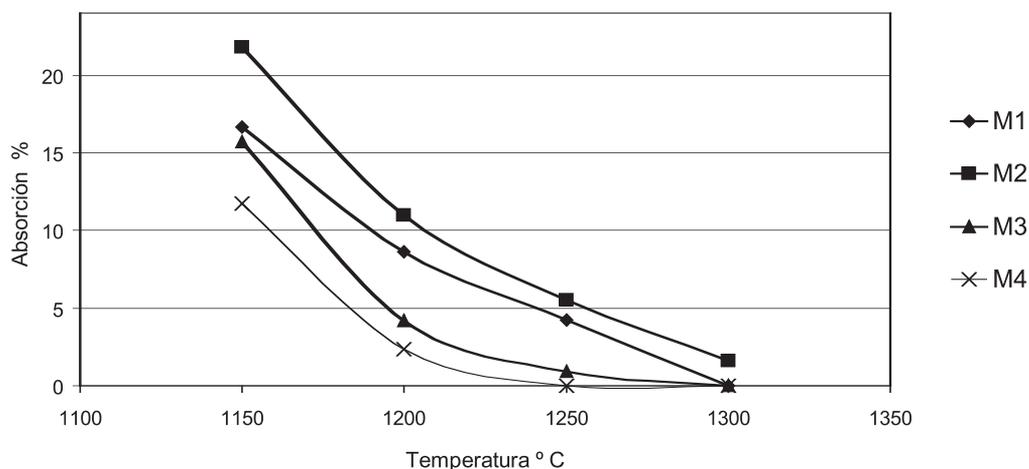
MUESTRAS	MATERIA PRIMAS				
	ARCILLA %	CAOLIN %	CUARZO %	FELDESPATO %	PERLITA %
1	35	20	20	25	-
2	35	20	20	-	25
3	35	20	10	-	35
4	35	20	-	-	45

Para la fabricación de las plaquetas se utilizó la tecnología de prensado. Por ese motivo la pasta proveniente de la molienda se secó y se pulverizó y posteriormente se humectó con un 7-8% de agua en una mezcladora doble.

Se desarrollaron pastas de gres y loza donde se ha reemplazado el feldespato por perlita, obteniéndose bizcochos con una microestructura y propiedades tecnológicas semejantes a las obtenidas utilizando la fórmula tradicional.

En la figura N° 16 se expone la variación de la absorción de agua de las muestras cocinadas a diferentes temperaturas.

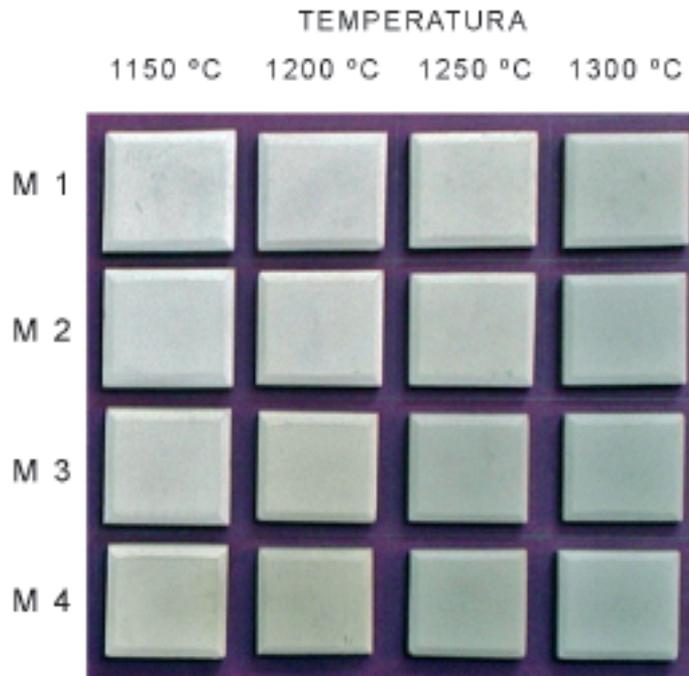
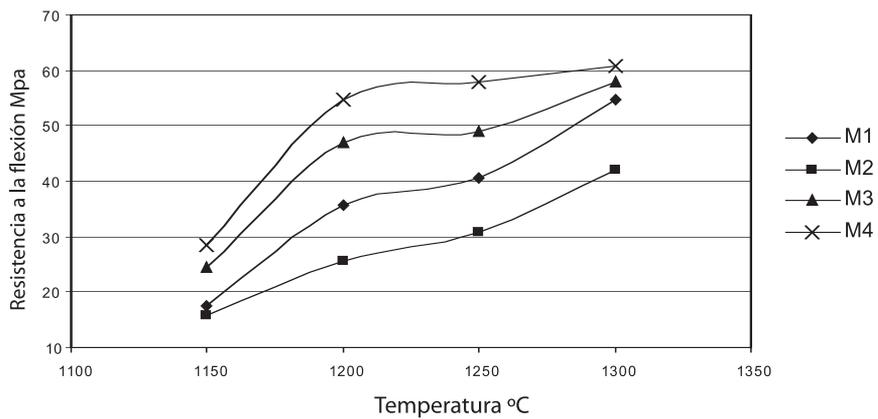
Figura N° 16: Absorción de agua de muestras cocidas



En la siguiente figura N° 17 se exponen las fotos de los cuerpos bizcochados de las cuatro muestras a temperaturas que van desde 1150°C hasta 1300°C.

Propiedades mecánicas de los bizcochos sinterizados:

Las propiedades mecánicas de los diferentes bizcochos se compararon mediante la medición de la resistencia a la flexión de los mismos. Los ensayos se realizaron con un equipo Netzsch de carga automática y los resultados se exponen a continuación en la figura N° 18. Los valores graficados son el promedio de 10 determinaciones.

Figura N° 17: Bizcochos de gres con perlita*Figura N° 18: Resistencia a la flexión (IRAM 11827) vs temperatura*

Propiedades microestructurales:

Con un microscopio electrónico de barrido XL30 ESEM de Philips, se observaron las muestras N°1 (testigo) y N°4 (mayor porcentaje de perlita), previo tratamiento de las mismas con FH (10%). En la figura N°20 (correspondiente a la muestra N°4), se destaca el mayor crecimiento de los cristales de mullita.

Figura N°19 : Microestructura de la muestra N°1

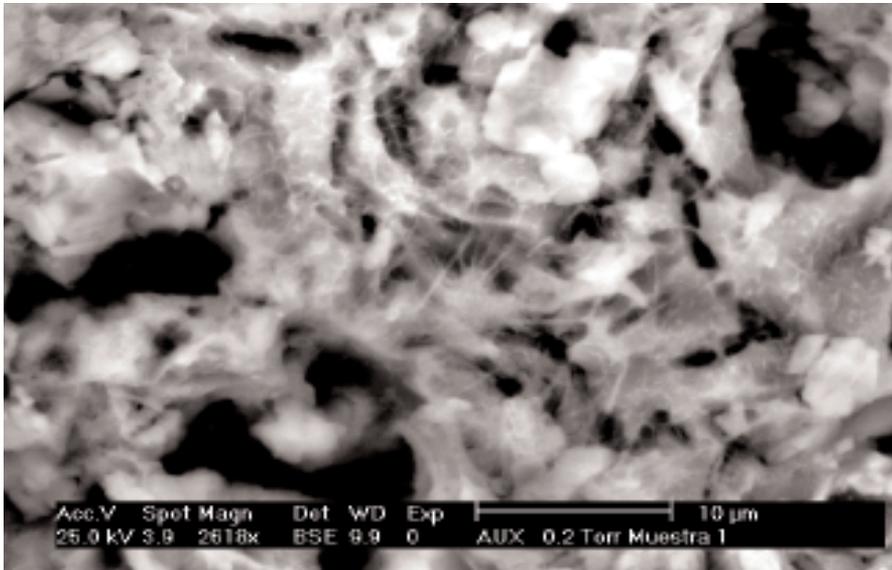
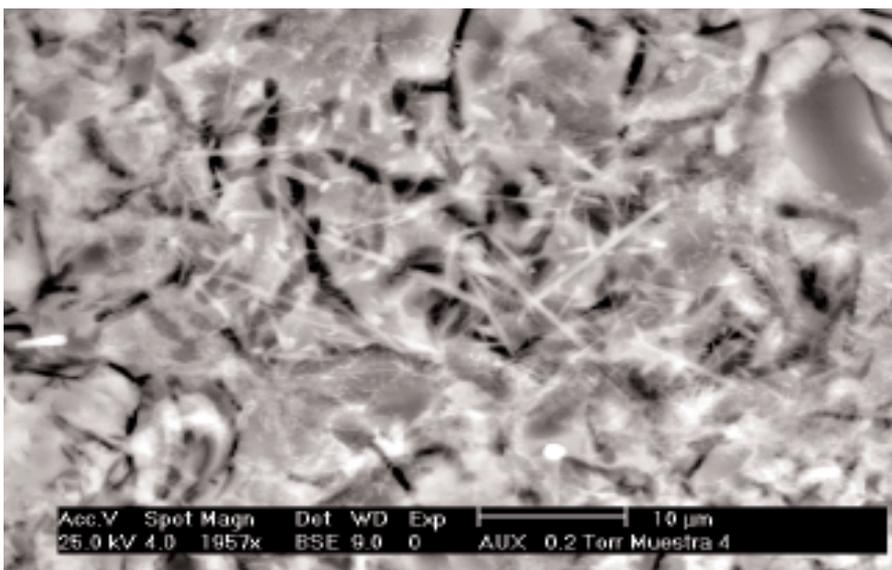


Figura N°20 : Microestructura de la muestra N°4



CONCLUSIONES

Se puede utilizar un producto secundario de perlita, como materia prima fundente en reemplazo de feldespato en pastas de gres (aisladores eléctricos, sanitarios y porcelana hotelera).

Con el agregado de perlita en una pasta, se puede disminuir la temperatura de sinterización y aumentar el módulo de resistencia a la flexión.

El elevado porcentaje de hierro en la composición química de la perlita, (en comparación con el del feldespato), dificulta la utilización de la misma, en pastas de porcelana fina donde se requiere el color blanco en el bizcocho.

2.- DESARROLLO DE FRITAS Y ESMALTES:

La gran mayoría de los esmaltes cerámicos se preparan utilizando fritas como componentes mayoritarios. El fritado o fusión de algunos componentes primarios, es una operación industrial costosa en dinero y energía, que resulta indispensable cuando las materias primas a utilizar son solubles en agua (ácido bórico, soda solway, etc.).

Dado que las perlitas son vidrios hidratados con una composición química adecuada para la formulación de fritas y esmaltes cerámicos, se desarrollaron diversas composiciones con muy buenos resultados de aplicación.

En la tabla N° 27 se expone la composición de fritas económicas desarrolladas haciendo mezclas con ulexita, obsidiana y diatomita.

Tabla N° 27: Composiciones de fritas (% m/m)

MUESTRA	MATERIA PRIMAS					MICROSCOPIA DE CALENTAMIENTO		
	PERLITA	ULEXITA	OBSIDIANA	DIATOMITA	CaCO ₃	PA(°C)	PF(°C)	P.FL.(°C)
1	32.0	48.0	-	-	20.0	850	880	890
2	27.2	40.8	-	15.0	17.0	860	880	900
3	27.2	40.8	15.0	-	17.0	870	890	900
4	30.7	50.0	-	-	19.3	740	840	900
5	26.1	43.1	-	14.4	16.4	820	850	860
6	26.1	43.1	14.4	-	16.4	840	880	950

La preparación de esmaltes cerámicos con rocas volcánicas permite, en algunos casos, la eliminación de la operación de fritado, ya que ésta ha sido hecha anteriormente por la propia naturaleza.

Como ejemplos de esmaltes no fritados pueden citarse los constituidos por mezclas de perlita u obsidiana con ulexita, o mezclas de perlita con otros fundentes insolubles, más el agregado de un 10% aproximadamente de un componente arcilloso para lograr las condiciones de aplicación adecuadas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos (tabla N° 27), permiten afirmar que el uso del polvo de perlita, como subproducto mineral, puede constituir una nueva fuente de recursos regionales para fabricar fritas económicas de bajo punto fusión.

CENIZA DE CARBON

GENERALIDADES

El yacimiento de carbón de Río Turbio, situado al SO. de la provincia de Santa Cruz, pertenece al Paleoceno de la era terciaria y es, por sus reservas, la fuente más importante de este recurso natural denominado “sub-bituminoso A”, cuyas reservas comprobadas alcanzan a 460 millones de toneladas.

Por su alto contenido en materia no combustible se lo debe someter a un proceso de purificación para aprovechar su poder calorífico en la industria y en aplicaciones generales.

Considerando la gran cantidad disponible, su aprovechamiento resulta interesante, por lo menos para la fabricación de ladrillos. Si se tiene en cuenta que la producción de carbón depurado fue estimada en 3.241.000 toneladas y en cifras redondas tiene el 10% de ceniza sobre material seco, resultan por año alrededor de 325.000 toneladas de ceniza, que calculando en base a un ladrillo macizo de 2,5 kilos de promedio, se transforman en 350.000 piezas por día. A esta cantidad de ceniza considerada debe agregársele una cierta cantidad de material plástico, para que sea moldeable tales como: arcilla roja, bentonita o ambas simultáneamente.

CARACTERIZACIÓN

Química:

En la tabla N° 28 se expone el análisis químico de la ceniza, en el que se destaca el contenido de óxidos alcalinos y alcalinos térreos.

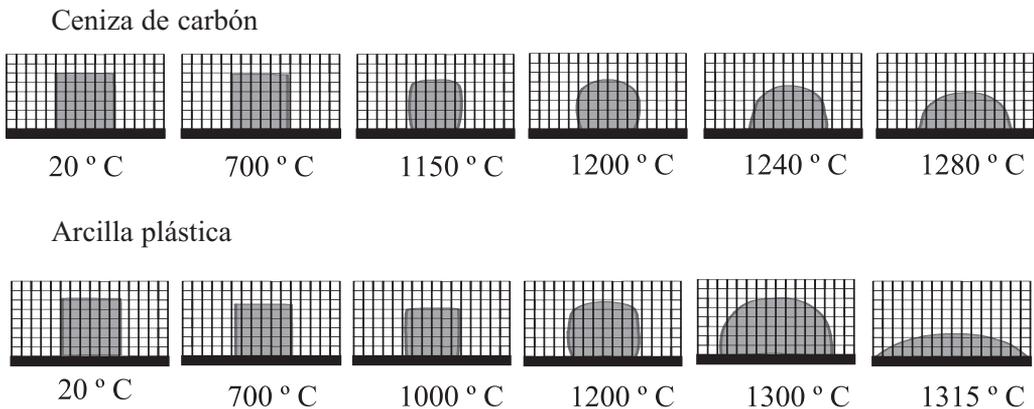
Tabla N° 28: Análisis químico de ceniza de carbón

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PC
%	52.8	27,9	5.9	1,4	6.1	1.4	1.7	0.4	1.7

Tecnológica:

El estudio comparativo del comportamiento de este material, respecto de la arcilla roja utilizada para fabricar las pastas de muestras, se realizó en un microscopio de calentamiento marca Leitz.

Figura N° 21: Microscopía de calentamiento



Ceniza de carbón:

- punto de ablandamiento: 1150°C.
- punto de fusión: 1240°C.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencia de laboratorio:

Debido al comportamiento totalmente magro de la ceniza, se la debe mezclar con alguna arcilla y/o bentonita, para poder aplicar adecuadamente las técnicas de conformado.

Los ensayos orientativos se realizaron con pastas para cerámica de construcción empleando esta ceniza como componente principal y arcilla, minoritariamente, para aportar las propiedades necesarias para el conformado de las piezas. Se prepararon diferentes muestras variando la proporción de los componentes y finalmente calcinado a distintas temperaturas, dentro del rango que normalmente utiliza la industria ladrillera.

Las muestras se prepararon en húmedo con 8% de agua, se granularon y prensaron pastillas con una presión de 20 Mpa.

Las muestras secadas en una estufa a 100°C, se calcinaron a tres temperaturas distintas. En la tabla N° 29, se expone la composición de las diferentes mezclas, las temperaturas de calcinación y el comportamiento físico-químico a partir de la absorción, porosidad aparente, densidad aparente y color de las piezas calcinadas entre 950°C y 1050°C.

Puede verse en la tabla N° 29 que:

- A composición constante, los datos difieren poco con el cambio de temperatura entre 950°C y 1000 °C y es algo más notable esta diferencia en las piezas calcinadas a 1050°C.
- Al aumentar el porcentaje de ceniza en la pasta, aumenta la absorción de agua y disminuye la densidad aparente.

Tabla N° 29: Pastas para ladrillos – Composición y propiedades

Temperatura de cocción	% de la mezcla		Absorción (%)	Densidad ap. g/cm ³	Color	
	arcilla	ceniza				
950°C	25	75	19,7	1,65	Rojo ladrillo	
	30	70	19,14	1,69	“	“
	35	65	18,65	1,73	“	“
	40	60	17,95	1,78	“	“
	45	55	16,52	1,80	“	“
	50	50	14,92	1,85	“	“
1000°C	25	75	19,03	1,67	Rojo ladrillo	
	30	70	18,20	1,75	“	“
	35	65	17,70	1,78	“	“
	40	60	16,38	1,80	“	“
	45	55	15,79	1,82	“	“
	50	50	14,23	1,85	“	“
1050°C	25	75	17,97	1,69	Rojo ladrillo oscuro	
	30	70	16,17	1,78	“	“
	35	65	14,61	1,84	“	“
	40	60	13,58	1,88	“	“
	45	55	13,46	1,89	“	“
	50	50	13,10	1,89	“	“

Si bien desde el punto de vista económico es preferible la producción de ladrillos por el método de extrusión, con las pastas preparadas según la tabla anterior, solamente fue posible el prensado de las plaquetas, debido a lo magro de la pasta. Para trabajar la pasta por moldeo, fue necesario hacer un ajuste en la formulación aumentando el componente plástico de la misma.

Para trabajar en estado plástico se preparó una nueva fórmula con la siguiente composición:

Tabla N° 30: Pasta para extrudar (% m/m)

MATERIA PRIMA	%
CENIZA DE CARBÓN	60
ARCILLA	30
BENTONITA CERÁMICA	10

La pasta se preparó con 20% de agua en una mezcladora doble zeta, y con ella se moldearon probetas de 4 x 8 x 1 cm., que se secaron a 100°C en una estufa. Las piezas no mostraron fisuras de secado ni deformaciones y además se pudo apreciar una buena resistencia mecánica en crudo.

Tabla N° 31: Propiedades de los cuerpos calcinados

Temperatura (°C)	Contracción (%)	Absorción (%)	Densidad aparente (g/cm ³)
950°C	3,5	14,0	1,8
1000°C	3,5	13,9	1,8
1050°C	5,0	11,0	1,9

Pastas de gres rojo:

Los ensayos realizados utilizando la fórmula de la tabla N° 30 a la temperatura de cocción de 1200°C, mostraron cuerpos con absorción de agua elevada para un gres.

Para superar esta dificultad se agregaron fundentes a la fórmula. Se sabe que los óxidos de calcio y de magnesio, que son altamente refractarios, actúan como poderosos fundentes cuando se los agrega en pequeñas cantidades. En base a ello se realizó la experiencia de agregar a dicha formulación 1, 2 y 3 % de calcita molida y se obtuvo el resultado que se expone en la tabla N° 32.

Tabla N° 32: Propiedades de los cuerpos calcinados

Temp. °C	CALCITA NATURAL								
	1%			2%			3%		
	Contr. (%)	Absor. (%)	D.ap. g/cm	Contr. (%)	Absor. (%)	D.ap. g/cm	Contr. (%)	Absor. (%)	D.ap. g/cm
1100	5,6	0,45	2,26	6,4	0,8	2,27	6,0	0,36	2,29
1130	6,0	0,22	2,20	5,6	0,21	2,24	6,0	0,18	2,24

Los resultados muestran claramente la influencia del agregado de calcita, que ha permitido obtener cuerpos con sinterización casi completa.

Los productos obtenidos con esta formulación presentan superficies totalmente lisas, formas perfectas, dureza 7-8 en la escala Mohs, color marrón oscuro y gran resistencia al rayado.

CONCLUSIONES

Cerámica roja porosa (ladrillos, tejas, revestimientos): La ceniza de carbón se puede utilizar en una pasta cerámica posibilitando la fabricación de cuerpos más livianos, con una mejor aislación termo-acústica (tabla N° 29).

Gres rojo (caños sanitarios, vajilla, pisos, etc.): La ceniza también se puede utilizar en estas pastas, con el acompañamiento de pequeños porcentajes de calcita, para lograr una mejor sinterización del cuerpo (tabla N° 32).

CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

GENERALIDADES

La producción anual de arroz de la provincia de Entre Ríos y las provincias vecinas es de unas 250.000 tn. Como resultado del procesamiento del arroz queda aproximada-

mente un 25% de cáscara, que es un desecho agrícola, y por lo tanto tiene un uso muy limitado y de bajo rendimiento económico.

La ceniza de cáscara de arroz posee una forma muy activa de sílice - en estado amorfo - que se produce por calcinación de la cáscara entre 500°C y 600° C de la cáscara y que tiene un rendimiento del 25% aproximadamente.

Las impurezas que acompañan a la ceniza son de origen inorgánico ya que la materia orgánica se quema totalmente entre 500°C - 600° C. Principalmente se encuentra calcio como carbonato o formando parte de silicatos poco solubles, y sodio en forma de cloruros y sulfatos.

CARACTERIZACIÓN

Ceniza de cáscara de arroz: se preparó por calcinación durante 5 horas a 550° C de una muestra proveniente del departamento de San Salvador, Entre Ríos.

Tecnológica:

La ceniza se molió posteriormente en un molino a bolas durante 10 horas, hasta llegar a un tamaño de partículas lo suficientemente finas que faciliten las reacciones superficiales.

En la tabla N° 33, se exponen los valores obtenidos en un equipo de análisis de partículas Sedigraph 5100.

Tabla N° 33: Distribución de tamaño de partículas.

DIAMETRO (Micrómetros)	30	20	10	3	2
MASA ACUMULADA PASANTE (%)	95,4	95,3	93,4	92,3	90,1

Química:

En la tabla N° 34 se presenta en forma porcentual la composición química de la ceniza de cáscara de arroz. El análisis de las muestras se realizó con la técnica de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda.

Tabla N° 34 : Análisis químico de la ceniza de cáscara de arroz

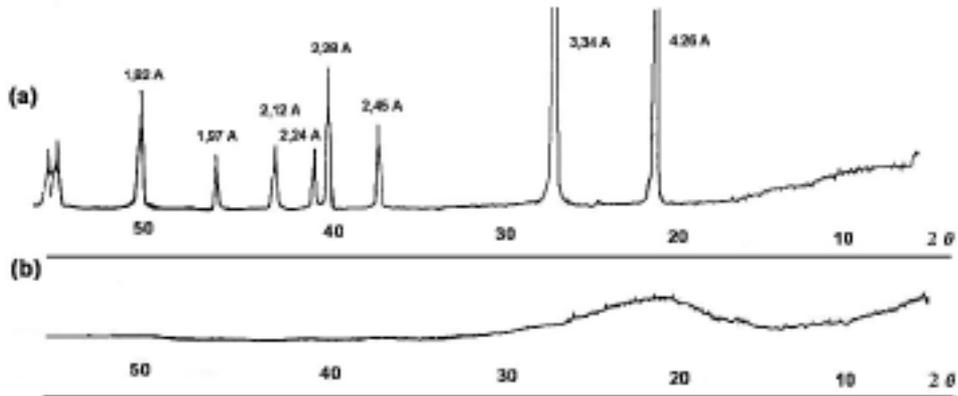
OXIDO	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	Na2O	K2O
%	96,9	0,69	0,05	<0,05	0,84	0,27	0,17	0,74

Del análisis de los resultados, resulta destacable el alto porcentaje de sílice y el muy bajo tenor de hierro.

Mineralógico:

Se obtuvo un difractograma a partir de una preparación “no orientada” (natural) de la muestra global, utilizándose un difractómetro Philips X’Pert MPD con rango de barrido 2θ entre 2° y 70°, a una velocidad de 2°/min.

Figura N° 22: Difractograma de cuarzo (a) y ceniza (b)



El difractograma de rayos X, pone en evidencia:

- La estructura amorfa de la ceniza, por lo que se espera una alta reactividad, particularmente, en reacciones de sinterización en estado sólido.
- Los picos bien definidos de un cuarzo α .

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Teniendo en cuenta entonces que la ceniza de cáscara de arroz es una materia prima que está compuesta principalmente por sílice amorfa se han desarrollado varias líneas de trabajo en cuanto a su aprovechamiento tecnológico:

- Fabricación de un material cerámico: loza y gres.
- Síntesis de wollastonita.
- Fabricación de cristobalita.

FABRICACIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO: GRES

Experiencias de laboratorio:

Preparación de las muestras: se han desarrollado dos fórmulas (tabla N° 35) sobre la base de reemplazar progresivamente cuarzo por ceniza de cáscara de arroz, partiendo de una fórmula clásica para gres (“testigo”) con un contenido de 20% de cuarzo.

Las muestras se prepararon mezclando las materias primas por vía húmeda en un agitador de alta velocidad.

Las placas y las varillas utilizadas para realizar este estudio se fabricaron por colada, preparando las barbotinas de las muestras con igual peso específico y viscosidad,

Tabla N° 35 : Composición de las fórmulas (% m/m)

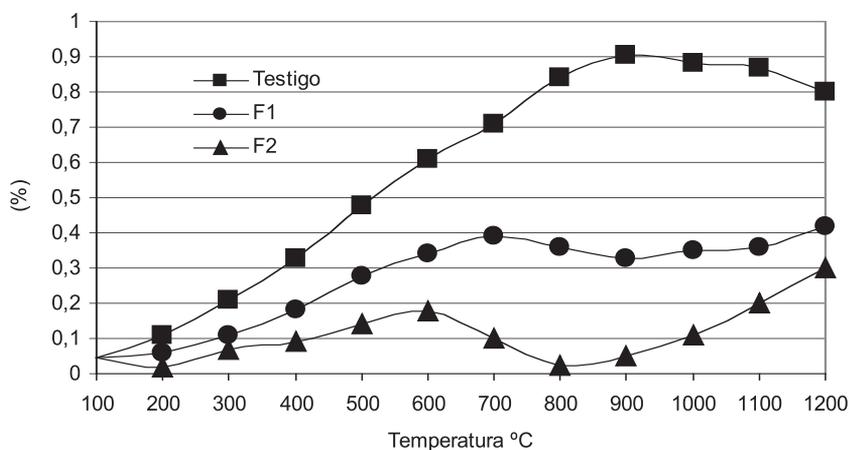
M.Prima	Testigo	F1	F2
Cuarzo #200	20	10	—
Feldespat # 200	25	25	25
Caolín	55	55	55
Ceniza	—	10	20

con el objeto de no introducir variantes en la microestructura provisional que puedan influir en las propiedades de la microestructura final luego de la calcinación. Este último proceso se realizó a diferentes temperaturas, 1140°C, 1180°C, 1220°C y 1260°C, y se estudiaron las siguientes propiedades tecnológicas de los cuerpos cerámicos obtenidos:

- Absorción de agua.
- Densidad aparente.
- Contracción total.
- Resistencia a la flexión.
- Dilatación térmica.

En la figura N° 23 se exponen los valores de la dilatación de las muestras. Se realizó un barrido en temperatura sobre las probetas, en un dilatómetro marca Netzsch, provisto de un registrador automático de la curva de variación de longitud vs. temperatura, aplicando las siguientes condiciones de ensayo: velocidad de calentamiento: 2°C/min; temperatura máxima: 1200°C; atmósfera de trabajo: aire (estática); material del soporte utilizado: óxido de aluminio sinterizado; termocupla utilizada: Pt - Pt/Rh (10%).

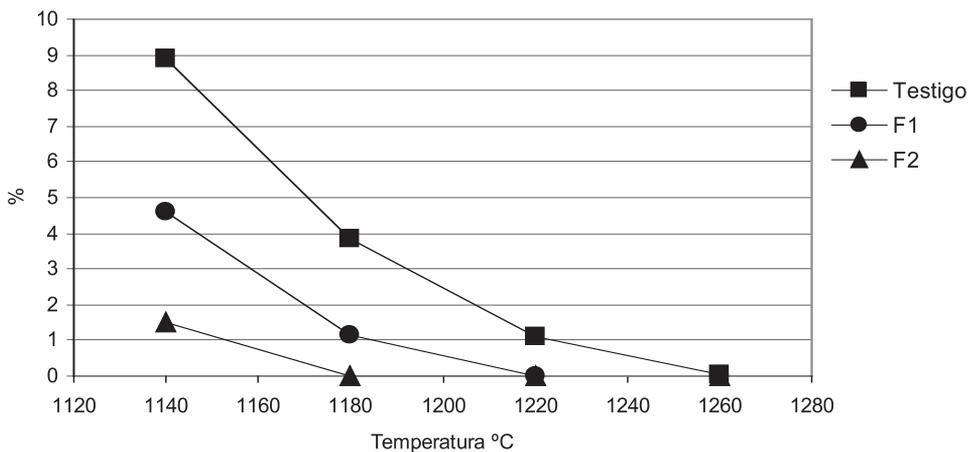
Figura N° 23: Porcentaje de dilatación vs. temperatura.



Del análisis de la figura N° 23, es evidente que el porcentaje de dilatación de F2 es menor que el de F1 y a su vez este es menor al del testigo.

La tendencia a disminuir la dilatación térmica con el aumento de ceniza de cáscara de arroz en la composición, tiene que ver en forma directa con la correspondiente disminución del cuarzo en la misma, y con el hecho de que el cuarzo cristalino tiene un coeficiente dilatométrico muy superior al del cuarzo amorfo. También tiene incidencia el hecho de que como el cuarzo amorfo es más reactivo que el cristalino, las pastas con menos cuarzo cristalino tendrán menos cuarzo residual en la microestructura final y por lo tanto tendrán un menor coeficiente dilatométrico.

Figura N° 24 : Absorción de agua (según norma IRAM 11826) vs. temperatura



Del análisis de la figura N° 24, resulta evidente que la pasta con 20% de ceniza de cáscara de arroz, gresificó a 80°C menos que aquella que contenía solamente cuarzo cristalino.

Figura N° 25 : Contracción lineal total vs. temperatura

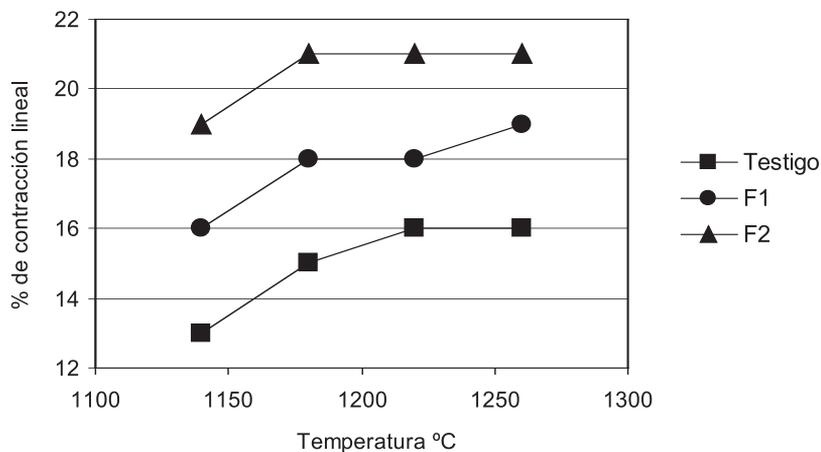
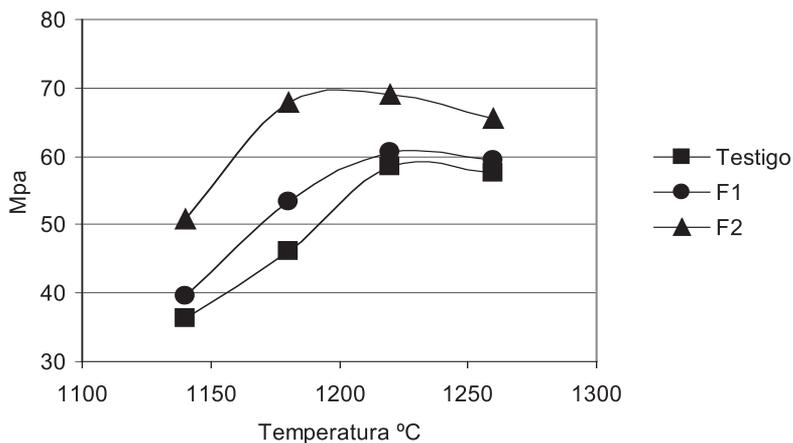


Figura N° 26 : Resistencia a la flexión (según norma IRAM 11827) vs. temperatura (valores promedio sobre 10 determinaciones) :



CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y a la discusión de los mismos presentada en el punto anterior, se puede concluir, que con el reemplazo de cuarzo por ceniza de cáscara de arroz:

- Se produce una disminución importante del porcentaje de dilatación del cuerpo cerámico (figura N° 23).
- Se logra la gresificación del cuerpo cerámico a menor temperatura (figura N° 24).
- Se obtiene un aumento en la resistencia a la flexión (figura 26), debido a que durante el proceso de cocción se desarrollan tempranamente líquidos, en los que se favorece el crecimiento de los cristales de mullita.

SÍNTESIS DE WOLLASTONITA

GENERALIDADES

La wollastonita o metasilicato de calcio es un mineral natural, no metálico, blanco, acicular, con una composición teórica de 48,3% de CaO y 51,7% de SiO₂ y cuya fórmula química es CaSiO₃.

Este mineral se forma principalmente en el área de contacto entre una caliza y un cuerpo ígneo intrusivo, originando un depósito metamórfico de contacto llamado "skarn".

En este caso, la sílice se difunde en la masa calcárea avanzando preferentemente por planos de fractura preexistentes, reaccionando con la roca de caja y dando origen al depósito de wollastonita y a la liberación de CO₂.

Este mineral rara vez se presenta en depósitos de gran pureza, por lo que se suele separar de los minerales asociados (calcita, dióxido) mediante flotación.

Hace 20 años la producción mundial de wollastonita era de 40.000 toneladas métricas por año. La producción mundial actual supera las 400.000 toneladas métricas por año, siendo EE.UU., China, Finlandia e India sus principales productores.

A pesar del fuerte incremento en la producción, la elevada demanda de los países industriales, tales como Alemania, hace que sea económicamente viable la fabricación de wollastonita sintética a partir de materias primas locales.

En nuestro país, la presencia de este mineral es tan esporádica que está plenamente justificada la síntesis de este compuesto dado que los altos precios de la wollastonita natural hacen inviable su importación.

Debido a sus diversas propiedades, la wollastonita es utilizada en distintas áreas:

- Resinas y plásticos: como refuerzo para mejorar la suavidad del producto terminado, para aumentar la resistencia al desgaste, etc.
- Pinturas: para proveer estabilidad química, para reducir la necesidad de pigmentos, para disminuir el volumen de binders utilizados, etc.
- Metalurgia: para obtener una mejor terminación superficial en aceros, etc.
- Materiales cerámicos (aprox. 45% del mercado).

En las industrias de *revestimientos cerámicos* su uso en la composición promueve:

- uniformidad dimensional.
- menor contracción por cocción.
- mejor resistencia mecánica en crudo.
- mayor velocidad de secado.
- menor desprendimiento gaseoso, al reemplazar al CaCO_3 en la composición.

En *loza semivítrea*, preparada a partir de arcilla, cuarzo y feldespato, el reemplazo del 1% al 6% de cuarzo y/o feldespato por wollastonita, provoca una reducción en la contracción por secado y por cocción e incrementa la resistencia mecánica en crudo y cocido.

En *cuerpos vitrificados*, como porcelanas, con el reemplazo del 2% - 5 % de feldespato o cuarzo por wollastonita, se obtienen menores niveles de contracción, tanto en seco como luego de la cocción, como así también una menor temperatura de vitrificación.

En *esmaltes*, el uso de wollastonita en lugar de carbonato de calcio, genera una reducción de las partes volátiles y un aumento en el brillo y la textura superficial de los mismos.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio:

Para la síntesis de wollastonita se han desarrollado varios mecanismos. Tal vez la reacción en estado sólido, entendiendo a ésta como la reacción entre componentes en

estado sólido sin presencia de fase líquida, sea la vía más simple. Para la síntesis se utilizan como materias:

- Como fuente de sílice: ceniza de cáscara de arroz.
- Como fuente de óxido de calcio: calcita.

Ambas materias primas se molieron en seco en un molino a bolas de alta densidad durante 10 horas hasta llegar a un tamaño de partículas lo suficientemente fino que facilite las reacciones en superficie y los procesos de difusión de masa.

En la tabla N° 36 se exponen los valores obtenidos con ambas muestras en un equipo de análisis de partículas Sedigraph.

Tabla N° 36: Análisis de partículas (acumulativo porcentual, menor que)

μm	30	20	10	5	2
ceniza	95,4	95,3	93,4	92,3	90,0
CaCO ₃	98,0	97,3	96,3	81,4	55,3

En base al diagrama de equilibrio SiO₂ - CaO₂ se deduce que, si se desea obtener wollastonita como único producto final de la sinterización, se debe partir de una mezcla con 47,6% de CaO y 52,4% SiO₂ (los porcentajes son m/m) y calcinar a una temperatura menor de 1125°C.

La mezcla se preparó en un molino a bolas, por vía húmeda. La suspensión llevada a sequedad fue dosificada con la cantidad óptima de agua (7%), para granular el polvo mecánicamente y finalmente prensar las plaquetas, con las que posteriormente se realizó un estudio de sinterización, con diferentes programas de cocción.

Las plaquetas se calcinaron en un horno eléctrico, con un programa de calentamiento de 5°C/min y luego permanecieron a la temperatura máxima según las diferentes condiciones de cocción.

En la tabla N° 37 se exponen las condiciones de cocción que consistieron en la calcinación de las muestras hasta una temperatura de 1100°C, variando el tiempo de maduración de las mismas.

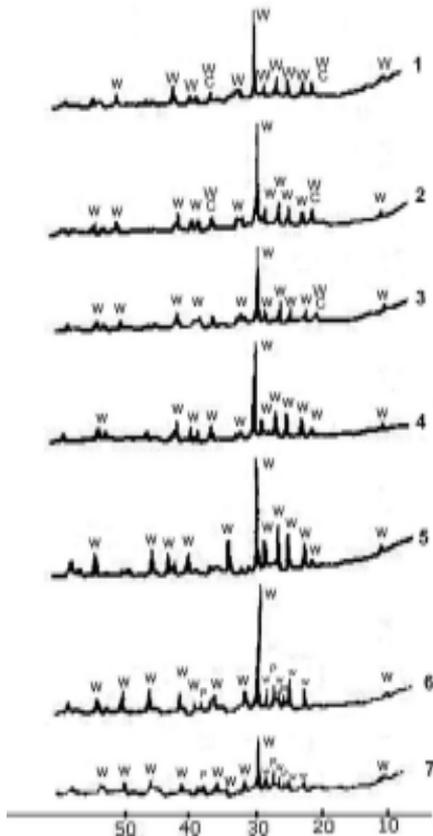
Tabla N° 37: Programa de cocción de las muestras

muestra	1	2	3	4	5	6	7
Temp. (°C)	900	1000	1100	1100	1100	1100	1100
T. mad. (h)	0	0	1	2:30	4:30	20	24

El crecimiento de los cristales desarrollados durante el proceso térmico se evaluó por la técnica de rayos X (DRX)

En el siguiente difractograma (figura N° 27) se pueden observar algunas diferencias en el desarrollo cristalino de la wollastonita, que está vinculado con las diferentes condiciones de cocción.

Figura N° 27:
Difractogramas de las muestras sinterizadas



En las muestras 1, 2 y 3 se perciben mayoritariamente picos de wollastonita y minoritariamente de α - cristobalita. Poniendo en evidencia que una parte de la sílice no alcanzó a reaccionar con el CaO.

En las muestras N° 4 y 5 solamente se perciben picos de wollastonita, ahora mejor desarrollados.

En las muestras 6 y 7 aparecen picos de pseudowollastonita y hay una disminución en el tamaño de los picos de la wollastonita. Lo que significa que al aumentar el tiempo de maduración en una temperatura cercana a la crítica, se favorece la cinética de la reacción ocurriendo la transformación.

CONCLUSIONES

- Partiendo de una mezcla inicial de ceniza de cáscara de arroz y CaCO_3 , es posible obtener $\beta\text{-CaSiO}_3$ (wollastonita) pura, si se trabaja en condiciones y composiciones adecuadas.
- La mejor cristalización de $\beta\text{-CaSiO}_3$ (wollastonita), se obtuvo partiendo de la mezcla estequiométrica y calcinando a 1100°C durante 4:30 horas.

- Si se incrementa mucho el tiempo de calcinación se favorece la transformación en $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (pseudowollastonita).
- La ceniza de cáscara de arroz como materia prima rica en sílice, y debido a su mayor reactividad superficial respecto del cuarzo, tiene potencialmente buenas posibilidades para ser utilizada en la síntesis de diversos silicatos como la wollastonita.

DESARROLLO DE CRISTOBALITA

GENERALIDADES

La cristobalita es una de las formas cristalinas del dióxido de silicio (SiO_2). Los mineralogistas han distinguido 13 variedades de sílice, de las cuales solamente el cuarzo, la sílice fundida y la cristobalita son usados en la industria.

En la producción industrial la cristobalita es obtenida por un tratamiento térmico catalítico de cuarzo de alta pureza. La estructura cristalina modificada es estabilizada por un enfriamiento rápido del producto con una estructura cristalina cúbica.

Las transformaciones ocurren con un incremento de volumen y por lo tanto con una disminución de la densidad (tabla N° 38), por tal motivo es ventajoso usarlo como carga, como así también en suspensiones, porque se reduce la posibilidad de sedimentaciones.

La dureza de la cristobalita es menor respecto del cuarzo, lo que hace posible la producción de pinturas en molinos con bolas de vidrio, sin que se produzca una abrasión importante de las mismas.

Tabla N° 38: Propiedades físicas comparativas entre cuarzo, cristobalita y sílice fundida

	cuarzo	cristobalita	vidrio de sílice
Fórmula química	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Densidad (g/m³)	2.65	2.35	2.2
Cambio de fase (°C)	573	270	
Dilatación térmica			
20-600°C 10-6 x K-1	23	30	0.5
Dureza Mohs	7	6.5	6

Como carga en pinturas la cristobalita incrementa la blancura en un nivel tan alto como el carbonato de calcio además de que, como se obtiene por un proceso térmico, es totalmente estéril y químicamente inerte, por lo que es esperable que estas pinturas no reaccionen con ácidos.

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio

Materia Prima:

Para obtener cristobalita se partió de ceniza de cáscara de arroz muy rica en sílice, cuyo análisis químico se expone en la tabla N° 34. La ceniza se obtuvo por calcinación de la cáscara en un horno rotativo a 600°C durante dos horas .

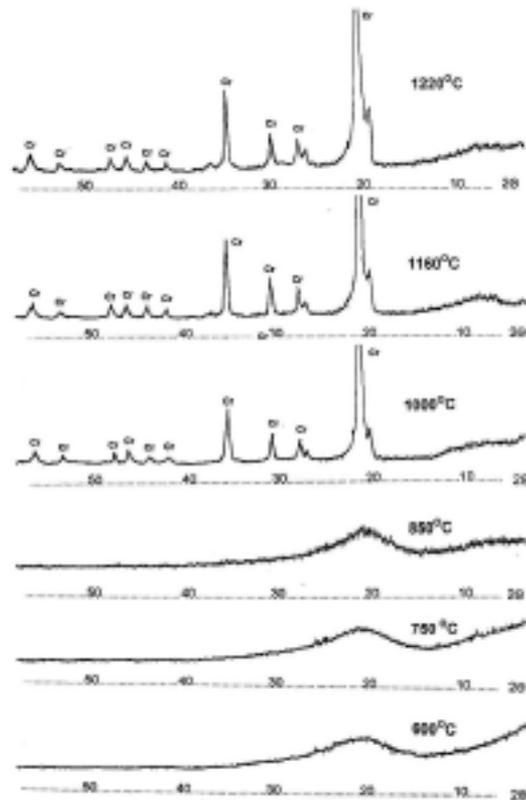
Luego de la calcinación la ceniza se molió en seco, en un molino a bolas de alta densidad durante 10 horas para llegar a un tamaño de partículas lo suficientemente fino que facilite las reacciones superficiales.

El análisis de distribución de partículas se expone en la tabla N° 33.

Metodología:

La ceniza se calcinó a diferentes temperaturas desde 750°C hasta 1220°C, pasando por varias temperaturas intermedias. En cada caso se tomó una pequeña muestra del material calcinado y se analizó con un difractor de rayos X (figura 1) por la técnica de polvo desordenado.

Figura N° 28: Difractogramas de la ceniza calcinada a diferentes temperaturas



Del análisis de los picos obtenidos en los diferentes difractogramas, se ve claramente que recién a temperaturas de calcinación superiores a 900°C-950°C comienzan a desarrollarse los primeros cristales de cristobalita y continúa hasta los 1160°C, donde se llega al crecimiento máximo.

A temperaturas de calcinación mayores los reflejos basales de la cristobalita no presentan un desarrollo superior.

El análisis químico de la ceniza de cáscara de arroz (tabla N° 34), pone en evidencia la presencia de un alto contenido de impurezas de origen inorgánico ya que la materia orgánica se ha quemado totalmente.

Para obtener una cristobalita de mayor pureza, la ceniza se trató con diferentes concentraciones de ácido acético y clorhídrico a temperatura ambiente, durante una hora.

El análisis químico de las muestras de ceniza tratadas con diferentes concentraciones de ácidos y posteriormente calcinadas a 1160°C, se expone a continuación en la tabla N° 39.

El resultado de los análisis químicos realizados, pone en evidencia:

- que la ceniza sin tratamiento ácido posee una cantidad determinada de sales de alcalinos y alcalinotérreos, que podría limitar el uso de la cristobalita que se obtenga a partir de esta materia prima.

Tabla N° 39: Análisis químico de la ceniza tratada químicamente

ÓXIDOS (%)	CENIZA SIN TRAT. ÁCIDO	CENIZA CON TRATAMIENTO ÁCIDO			
		HAc (pH6)	HAc (pH3)	HCl 1M	HCl 6M
SiO ₂	96.90	97.66	98.65	99.28	99.57
Al ₂ O ₃	0.69	0.65	0.43	0.302	0.251
Fe ₂ O ₃	0.050	0.032	0.034	0.030	0.020
TiO ₂	<0.05	<0.05	<0.05	<0.02	<0.02
P ₂ O ₅	0.36	0.13	0.032	0.030	<0.02
CaO	0.84	0.78	0.32	0.18	0.09
MgO	0.27	0.27	0.24	0.06	0.04
Na ₂ O	0.17	0.035	0.032	0.030	0.020
K ₂ O	0.74	0.378	0.310	0.020	0.010

CONCLUSIONES

- De acuerdo con el análisis de los resultados obtenidos en la tabla N° 34 y al estudio del difractograma expuesto en la figura N° 28, podemos concluir que se puede obtener cristobalita a partir de un tratamiento térmico de la cáscara de arroz, con muy buenas posibilidades de aprovechamiento como carga y en refractarios para microinyección.
- También se comprobó que tratando la ceniza con diferentes soluciones ácidas se obtiene sílice con diferentes grados de pureza.
- El desarrollo de cristales de cristobalita durante la calcinación de la ceniza de cáscara de arroz, tiene importantes implicancias tanto en la síntesis de éste mineral, como en la fabricación de gres o porcelana.

APROVECHAMIENTO DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA CERÁMICA

GENERALIDADES

El aprovechamiento de residuos constituye una posibilidad muy interesante si se tiene en cuenta que en los últimos años la cantidad de residuos cerámicos ha aumentado acorde con el crecimiento de la producción, representando para el sector un problema no sólo de tipo ambiental, sino también de tipo económico.

Para aportar en este sentido, se realizó este trabajo en el que se caracteriza un residuo de producción de una planta de fabricación de porcellanato de la provincia de Neuquén, con vistas a su aprovechamiento.

CARACTERIZACIÓN

Química:

En la tabla N° 40 se expone en forma porcentual, el resultado del análisis químico del residuo y de un basalto de Zapala, que ha sido utilizado en forma complementaria.

El análisis se llevó a cabo por fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda, empleando la fusión con tetraborato de litio, para la preparación de la muestra.

Tabla N° 40: Análisis químico (en % m/m)

OXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
Residuo	62,7	16,6	0,9	0,32	1,2	5,8	2,1	1,4	0,02
Basalto	50,4	16,7	13,7	1,7	7,4	5,2	1,8	0,63	0,22

OXIDO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	PbO ₂	BaO	ZnO	SO ₃	Cl-	PPC
Residuo	1,4	0,28	0,15	0,04	0,04	0,26	0,1	0,29	6,18
Basalto	-	0,34	0,09	-	0,05	0,01	0,13	0,06	1,58

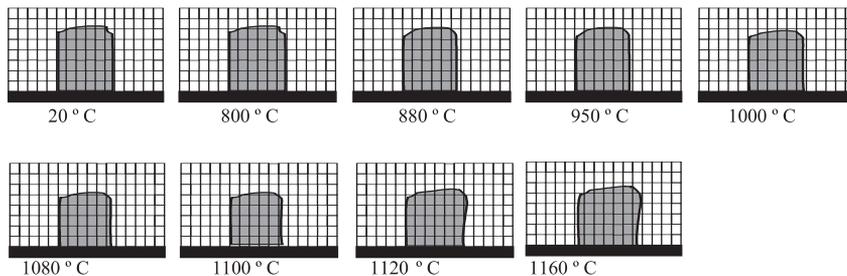
Tecnológica:

La fusibilidad del RESIDUO PD y del BASALTO, se estudió en un microscopio de alta temperatura marca Leitz, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

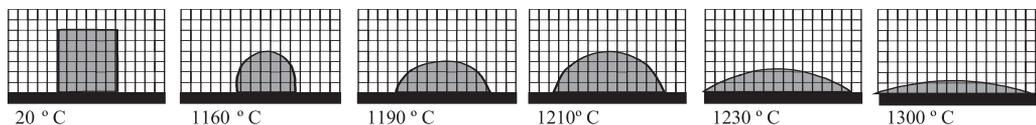
En la figura N° 29, se exponen los perfiles observados en el microscopio a lo largo del calentamiento de las muestras.

Figura N° 29 : Microscopía de calentamiento

Residuo



Basalto



Mineralógica:

La difracción de rayos x se realizó por medio del método de polvo no-orientado, utilizando un difractómetro Phillips X' Pert.

En la tabla N° 41 se exponen los resultados obtenidos del análisis de las reflexiones basales observadas en los difractogramas realizados con las muestras.

Tabla N° 41: Identificación mineralógica por DRX

MATERIAS PRIMAS	COMPONENTE PRINCIPAL	COMPONENTE SECUNDARIO
RESIDUO PD	CUARZO, ALBITA	MICROCLINA, TALCO, CIRCÓN, ILLITA
BASALTO AL	PLAGIOCLASAS, MAGHEMITA	DIÓPSIDO, FORSTERITA

DESARROLLO TECNOLÓGICO

Experiencias de laboratorio

El procesamiento elegido para la fabricación de las plaquetas fue el prensado y teniendo en cuenta que esta metodología no requiere una alta plasticidad de las pastas, éstas se planificaron considerando la posibilidad de usar en la composición una mayor proporción de áridos, para propiciar un mayor aprovechamiento del residuo.

Las pastas se prepararon por vía húmeda en molino a bolas durante una 6 horas aproximadamente. Con este tiempo de molienda, todas las pastas tuvieron un residuo por malla ASTM 200 menor a 1%.

Luego de la molienda las pastas se secaron y se pulverizaron, posteriormente se humectaron exactamente con 7-8% de agua en una mezcladora doble zeta y finalmente el polvo húmedo se granuló con una mezcladora pelletizadora.

El desarrollo de las pastas se realizó en dos etapas:

1. Desarrollo de pastas con el RESIDUO PD como único componente árido.

En la siguiente tabla N° 42 se presenta la composición (en forma porcentual) de las pastas estudiadas, en las que el límite del agregado de residuo (árido), lo impone la necesidad de un mínimo de plasticidad y elasticidad de los gránulos de la pasta y de un mínimo de resistencia mecánica del cuerpo prensado crudo.

Tabla N° 42: Composición de pastas (%m/m)

FÓRMULAS	RESIDUO PD	ARCILLA PLÁSTICA	BENTONITA CERÁMICA
F1R	90	5	5
F2R	85	8	7
F3R	70	25	5
F4R	50	45	5

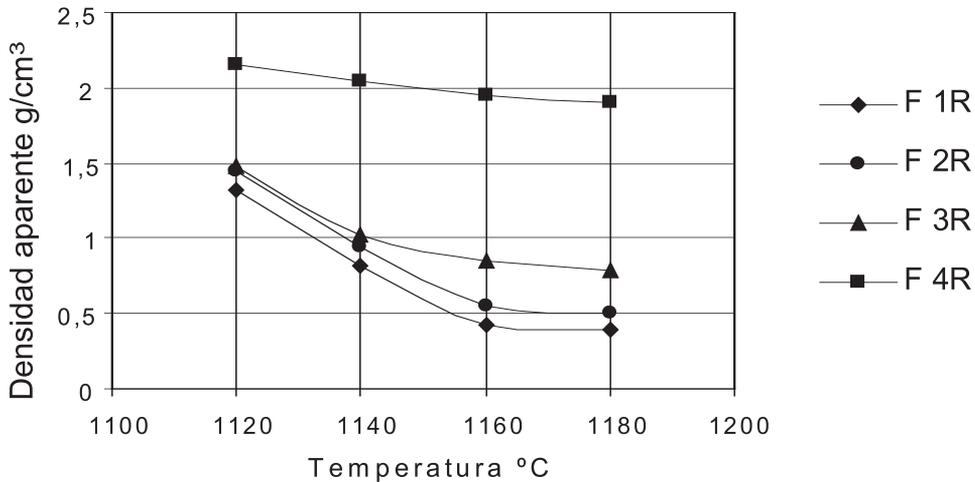
El prensado de las probetas se realizó con una presión de 18MPa.

Las plaquetas prensadas se secaron sin ningún inconveniente y posteriormente se cocinaron a las siguientes temperaturas: 1120°C – 1140°C – 1160°C – 1180°C. La velo-

cidad de calentamiento en todos los casos fue de 7°C por minuto, más un adicional de 30 minutos a la temperatura máxima.

El comportamiento térmico de estas pastas a las diferentes temperaturas de cocción, se comparará en la siguiente figura N° 30, donde se representan las curvas correspondientes a la variación de la densidad aparente.

Figura N° 30: Variación de la densidad aparente de las muestras



Se seleccionó la fórmula F2R, porque tiene el contenido mínimo aceptable de plásticos, con lo que se consigue granular bien la pasta, sin agregados de aditivos plastificantes y lubricantes, y además mantiene las propiedades expansivas de F1R.

2. Desarrollo de pastas con el agregado de RESIDUO PD y BASALTO, como componentes áridos y reactivos de la composición.

Las nuevas formulaciones se presentan en la tabla N° 43.

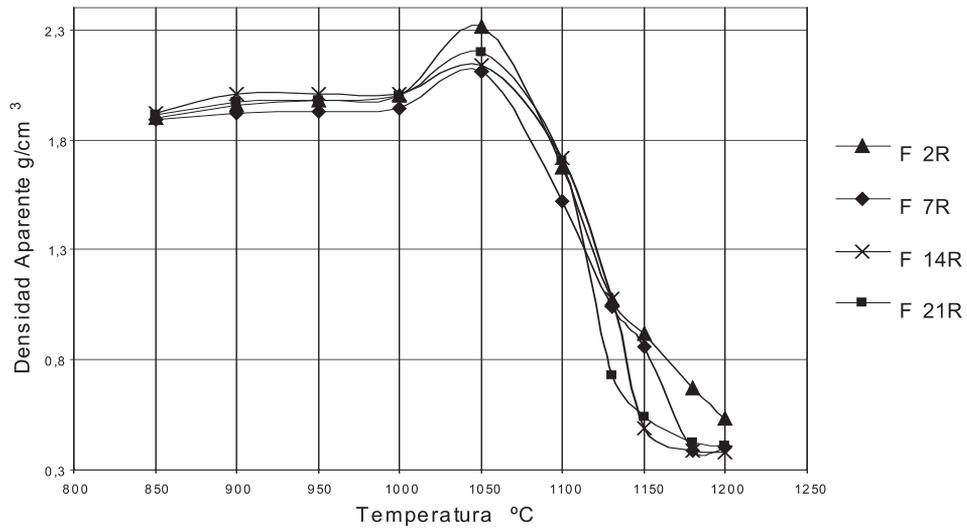
Tabla N° 43: Composición de pastas (% m/m)

FÓRMULAS	RESIDUO PD	BASALTO	BENTONITA
F7R	85	7	8
F14R	78	14	8
F21R	71	21	8

Las pastas se prepararon según lo descrito en el punto "1".

La comparación del comportamiento térmico de estas pastas, se pone de manifiesto en la figura N° 31, donde se aprecia la variación de la densidad aparente, a las diferentes temperaturas de cocción.

Figura N° 31: Variación de la densidad aparente de las muestras



En la figura N° 32 (muestra FR14), se aprecia la verdadera dimensión de la expansión que se desarrolla durante la cocción del cuerpo cerámico.

Figura N° 32: Expansión de la muestra FR14

Fabricación en planta piloto



De acuerdo al análisis de las curvas de densidad aparente, se seleccionaron las muestras: F2R, F7R, F14R y F21R, para que se fabriquen placas para revestimiento de paredes, con equipamiento industrial.

El conformado de los cuerpos se realizó en una prensa Dorst, con una presión de 18 MPa.

La temperatura de cocción elegida para lograr un máximo de volumen relativo con un riesgo mínimo de deformación, respecto de la pieza cruda, ha sido de 1160°C, con un ciclo de calentamiento semejante al utilizado con las pastas desarrolladas en los puntos “1” y “2”.

Para poder evaluar el coeficiente de conductividad térmica de las muestras según los lineamientos de la norma DIN 51046, se moldearon ladrillos de 12cm x 7cm x 3cm y se cocinaron también a 1160°C y con la misma curva de calentamiento.

La determinación de conductividad térmica se realizó a la temperatura de 200°C.

En la tabla N° 44 se exponen los resultados obtenidos.

Tabla N° 44: Coeficiente de conductividad térmica y densidad aparente

	F2R	F7R	F14R	F21R
DENSIDAD APARENTE g/cm	0.40	0.23	0.24	0.28
COEF. COND. TÉRM.				
Kcal.m/h.m.°C	0.168	0.126	0.158	0.150

La característica estética de las cuatro muestras, que está constituida por el color, la textura y el brillo del cuerpo cerámico, se expone en las figuras N° 33, 34, 35 y 36.

Figura N° 33: Muestra F2R

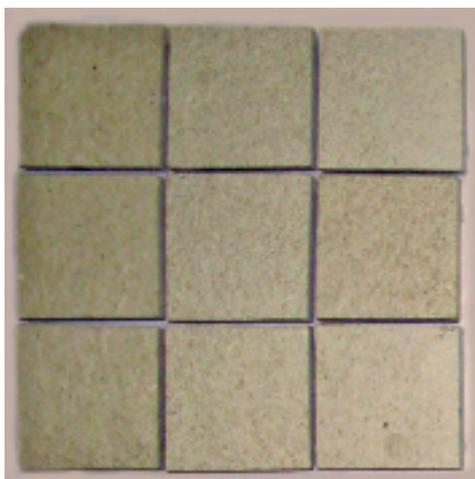


Figura N° 34: Muestra F7R

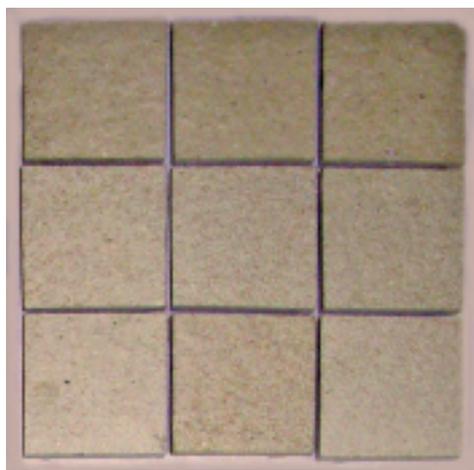


Figura N° 35: Muestra F14R*Figura N° 36: Muestra F21R*

CONCLUSIONES

El RESIDUO PD estudiado, puede tener un uso importante en cerámica, porque tiene condiciones para ser utilizado en composiciones de hasta 85% en la masa, sin afectar las propiedades reológicas y mecánicas de la misma.

Con las composiciones estudiadas se obtuvieron cuerpos cerámicos destacados por su textura, densidad aparente y especialmente por su baja conductividad térmica (figura N° 32 y tabla N° 44).

El agregado de BASALTO a las composiciones, contribuyó a mejorar aún más las propiedades mencionadas en el punto anterior (figuras N° 33, 34, 35 y 36).

Finalmente hay que destacar, que los resultados de este estudio permiten considerar la posibilidad de aplicación industrial de un residuo, y de una materia prima no convencional de la provincia de Neuquén, cuya utilización sería beneficiosa para la economía regional.

CONCLUSIONES GENERALES

4

Para el Centro de Investigación y Desarrollo de Minerales (CIDEMAT) del Instituto de Tecnología Mineral (INTEMIN), constituye un objetivo central el análisis de las materias primas de la industria cerámica, entre otros, con vistas a optimizar y racionalizar su aprovechamiento.

Por esta razón, las actividades de investigación llevadas a cabo han procurado desarrollar materiales aplicando la filosofía de las “3R” (Reducir – Reciclar – Reutilizar). Para lograrlo se ha debido recurrir a la utilización de materias primas no tradicionales y también al aprovechamiento de algunos residuos agrícolas, industriales y urbanos, que ofrecían posibilidades.

De esta forma se buscó asemejar los procesos productivos a los ciclos naturales, a fin de lograr producciones sustentables capaces de dar satisfacción a las crecientes demandas, reduciendo al mismo tiempo el uso de recursos no renovables y de su consiguiente impacto, como también dando lugar a la reutilización de algunos residuos disponibles.

Las experiencias realizadas hasta ahora en el CIDEMAT, permiten obtener algunas conclusiones que se enumeran a continuación:

1.- Es posible ampliar el espectro de posibilidades de la producción cerámica, a través de la utilización de otras materias primas disponibles

En la actualidad y debido primordialmente a la abundancia mineral con que cuenta la Argentina, la industria cerámica ha utilizado una gama limitada de materias primas, que en muchos casos, son obtenidas mediante métodos extractivos que desatienden los principios de la ingeniería minera.

Desde esta perspectiva, la ampliación de la gama de materias primas estimula el aprovechamiento de otras posibilidades valiosas y contribuye a retrasar el agotamiento de las más utilizadas.

2.- La utilización de materia primas no convencionales, contribuye a equilibrar los costos industriales.

Cuanto más amplia es la gama de posibilidades, cualquiera sea el sistema de producción, mayores son las posibilidades de negociar condiciones económicas convenientes, en lo relativo a los insumos necesarios.

3.- Representa también ventajas macroeconómicas.

En la industria cerámica, como en otras, se utilizan numerosos insumos importados que poseen alto valor comercial. En este contexto, poder reemplazar algunos de estos materiales importados por otros de similares propiedades y de mayor abundancia, representa una posibilidad macroeconómica de gran relevancia, que no debe soslayarse ni minusvalorarse.

4.- Consecuencias económico – sociales favorables.

La utilización “in situ” de abundantes materias primas en las diversas regiones, como así también de los residuos agrícolas o industriales, que abundan en cada lugar, constituye un aporte no siempre aprovechado para desarrollar las economías regionales. Por un lado la cercanía de los insumos a las plantas de producción, constituye un aspecto significativo en cuanto a la reducción de costos de flete. Por otro, la abundancia de recursos geológicos o residuales puede constituir un incentivo para la instalación de industrias afines, con el consiguiente aporte para el desarrollo regional.

5.- Ventajas de la industrialización sustentable.

El desarrollo de la cultura industrial y los cambios en los hábitos de consumo han conducido a la degradación acelerada del medio ambiente, lo que constituye un problema central de nuestros días. Esto plantea la necesidad de prever a corto plazo, sistemas productivos más eficientes y sustentables que contribuyan a reducir la cantidad de residuos, a favorecer su reutilización toda vez que sea posible y a controlar el impacto y la contaminación ambiental, y esto comienza a ser posible a partir del aporte de la ciencia de materiales que permite comprender mejor sus ciclos y la relación con el medio ambiente.

Finalmente quisiera destacar, que si bien los estudios aquí presentados están focalizados hacia la búsqueda de soluciones técnicas apropiadas, en realidad la sustentabilidad excede este nivel y requiere necesariamente de una conciencia social inequívoca y firme, que oriente las acciones y establezca condiciones específicas exigentes que la hagan posible.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

BASALTO

- 1.- De la Fuente, C.; Queralt, I.; Martínez, S.; Bosh Figueroa, J. “Mineralogía y composición química de basaltos españoles en relación con sus posibles aplicaciones vitrocerámicas”. Actas del 1º Congreso Iberoamericano de Cer. Vid. y Refrac. Soc. Esp. Cer. Vid., V2, p 751-758 (1983).
- 2.- De la Fuente, C.; Queralt, I.; Martínez, S. “Yacimientos basálticos de Lanzarote y de El Hierro. Posibles aplicaciones en la industria vitrocerámica y petrórgica” Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos . España 89. Faenza Editrice Ibérica S. L. (1990).
- 3.- De la Nuez Pestana, J.; Pérez Arencibia, J. “Caracterización de rocas volcánicas sílicas para la obtención de vidrios y materiales vitrocerámicos” Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos . España 89. Faenza Editrice Ibérica S. L. (1990).
- 4.- Destefanis, H.; Erdmann, E.; Viramonte, E. “Caracterización de materiales de origen volcánico con capacidad de expansión (perlitas) mediante técnicas de espectroscopía de IR”. Revista latinoamericana de ingeniería química aplicada Nº17, (1987).
- 5.- Dvorkin L., Galushko I. “Glazes based on basalts”, Steklo Keramika, 26 (11), 66679- 681 (1969).
- 6.- Raschin, G.; Tschveritkov, S. “Método petroquímico para evaluar materias primas petrórgicas”. Izveztia. Rev. Inv. Geol. Prospec. Nº9, p 71-79 (1964).
- 7.- Rincón, J.M., Callejas, P., Vicente, I. “Caracterización de basaltos canarios como materia prima para la fabricación de fibra de vidrio y materiales vitrocerámicos”. Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos . España 89. Faenza Editrice Ibérica S. L. (1990).

DIATOMITA

- 8.- Barkowicz, R.; Chmielecki, A.; Zacharzewska, A. “Porcelain Translucency – Theoretical Principles and Methods of Measurement”, Sklo Ceram. 28 (9) 239-242 (1977).
- 9.- Gustaw, K.; Krupa, A.; Kleinrok, D. “Use of diatomites in the production of technical porcelain” Szkio Ceram. Ed. Chapman & Hall (1963).
- 10.- Loredó, P.J.; Verdeja, F.; García, I.J.; Sancho, M.J. “Caracterización de las diatomitas de Río Seco – Piura – Perú”, Bol. Soc. Esp. de Ceram. y Vidrio, 38 (5) 403-408 (1998).
- 11.- Luz A.; Sobrino, A.C. “Beneficiamiento de diatomita do Ceará” CETME, (1979).
- 12.- Plafker, G. “Occurrence of Diatomaceous Earth near Kenai, Alaska”. Geological Survey Bulletin 10399-B, Washington (1956).

TOBA

- 13.- Bansaghi, L.; Szilagy, “Application of volcanic tuffs in ceramics glazes. Interceram, 1 (1983), 27-31.
- 14.- Haribut, C. “Manual de mineralogía de Dana”. Ed. Reverte 1974.

- 15.- Khizanishvili, I. "Some physical and chemical properties of glazes based on volcanic rock" *Steklo I Keram.* 27 (11), 1970, 686.
- 16.- Knizek, I. "Development of sewer pipe glazes from volcanic materials". *Ceramic Bulletin*, vol 35, N°10, (1956), 399-401.
- 17.- Knizek, I. "Use of volcanic materials in the manufacture of building brick". *Ceramic Bulletin*, vol 35, N°9, (1956), 363-367.
- 18.- Magini, F. "Ruolo della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine e degli smalti ceramici".- *Cerámica Informazione*, 171, (1980) 391-398.
- 19.- Meilán, D. "Conveniencia de la utilización de las tobas volcánicas en la construcción de viviendas económicas". Tesis Profesional, Fac. de Minas, Univ. Guanajuato, México, 1984.

LATERITA

- 20.- Facincani, E. "Tecnología Cerámica: Los ladrillos, Ed. Faenza Editrice Ibérica, 1992.
- 21.- Sanessi, G. "Il suoli di Misiones" (Argentina). Acad.. Hal. Di Sci. Forestali, Firenze, 1965.

OBSIDIANA

- 22.- Andreeva, V.; Fekeldjiev, G. "Use of nonconventional raw materials in ceramic production", *Ceramics International*, 12 (1986), 229-235.
- 23.- Hevia, R.; Centrito, N.; Novaes, P.; Bernardin, A.; Durán, A. "Introducción a los esmaltes cerámicos". Faenza Editrice Ibérica, 2002.
- 24.- Mari, E. "Los vidrios", Ed. Americalee, 1982
- 25.- Stefanov, S.; Batschwarov, S. "Smalti Ceramici", Faenza Editrice, 1991.

CENIZA VOLCÁNICA

- 26.- Bransagui, J. "Application of volcanic tuffs in ceramic glaze". *Interceram* 1, 1983, 27-31.
- 27.- Ferrandis, V. "La porosidad y su influencia sobre las propiedades técnicas de los productos cerámicos". *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio* (21), N° 4-5, 1982.
- 28.- Viramonte, J.; Alonso, R. "Geología y metalogenia de la Puna". *Estudios Geológicos*, 43 (4-3), 393-407, Madrid (1988).

PERLITA

- 29.- Destéfanis, H.; Erdmann, H.; Viramonte, J. "Characterization of expansive volcanic material (Perlites) by I.R. Spectroscopy and Thermic analysis (TG and DTA)". *Lat. Am. J. Chem Eng. Appl. Chem.* 17: 301-313 (1987).
- 30.- Khizanishvili, G.; Mamaladze, A. "Uses of perlite in domestic porcelain bodies", *Glass and Ceramics*, 23 (1966) 11, 616-617.

- 31.- Khizanishvili,G; Aizengerg,A. "Peerlite in the production of low-voltage electrical porcelain", Glass and Ceramics, vol.24, N°2, 93-94, (1967).
- 32.- Khizanishvili,G; Mamaladze,A. "Physicomechanical and physicomechanical properties of pearlite-containing sanitary-construction semiporcelain articles", Glass and Ceramic, vol27, N°3, 172-174, (1970).
- 33.- Khizanishvili,G; Mamaladze,A. "Mullite formation in porcelain bodies containing perlite". Glass and Ceramic, vol26, N°10, 608-611, (1969).
- 34.- Mc Birney,A.; Murasa,T. "Rheological properties of magmas". Ann.Rev. Earth Planet. Science. 12:337-357. (19984).
- 35.- Mogilski,L. "Use of perlite in the production of electrical porcelain" INTERCERAM, vol 39, N°1, 24-25 , (1990).
- 36.- Onoda,G; Hench,L. "Ceramic processing before firing", Wiley-Interscience Publications, (1978).

CENIZA DE CARBÓN

- 37.- Caligaris,R.; Quaranta,N.; Caligaris,M.; Benavides,E. "Materias primas no tradicionales en la industria cerámica", Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid.,39 (5) 623-626 (2000).
- 38.- Deriberé,M., Esme,A. "La bentonita". Ed. Aguilar 1972.
- 39.- Gippini, E. "Pastas cerámicas", CIDE, Madrid, España, 1979.

CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ

Materiales cerámicos

- 40.- Hibraim,D.; Sallam,E."Suitability of active silica from agricultural waste for improving alumina porcelain". Trans. Journal of British Ceramic Society, 79, 154-157 (19980).
- 41.- Norton,F. "Elements of ceramics", Addison- Wesley Publishing Co., London, 1974.
- 42.- Singer y Singer "Enciclopedia de Cerámica Industrial", Ed. Urmo, 1976.
- 43.- Vittel,C. "Cerámica: pastas y vidriados", Ed. Delta S.A. ,Vevey, Suiza, 1978.

Síntesis de Wollastonita

- 44.- Ibáñez,A.; Sandoval,F. "La wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas". Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid., V32, N°6, 349-361, 1993.
- 45.- Kurczyk,G. Wuhrer,J. "Synthetic wollastonite and its use in ceramic bodies", Interceram, N°2, 119-1124, 1971.
- 46.- Rieger,K. "Wollastonite", Ceramic Bulletin, V70, N°5, 880-890, 1991.
- 47.- Verduch,A. "Etapas iniciales de la reacción entre la cristobalita y el carbonato de calcio", Bol. Soc. Esp. Cer. y Vid., V3, N°6, 1964.

Desarrollo de cristobalita

- 48.- Kirsch Helmut, "Mineralogía aplicada". EUDEBA, marzo/1980.
- 49.- Hofmann,F.A. "The use of cristobalite as a white extender". Quarzwerke GmbH. Frechen.Germany,1990.
- 50.- "Materials Handbook for traditional and advanced ceramic". Ceramic Industry, pag.111-117. enero/1980.
- 51.- "Minerals in paint". Industrial Minerals (12), 1985.
- 52.- Van Aken,L. "The use of cristobalite in the paint industry". Journal of the oil & color chemists' association, febrero/1994.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES REALIZADAS POR EL CIDEMAT SOBRE MATERIAS PRIMAS NO TRADICIONALES EN CERAMICA.

BASALTO

- 1.- Tcheichvilli, L., Hevia, R., "Cerámica de basalto", I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios. Torremolinos, España, jun/1982.
- 2.- Hevia, R., Bustos, M., "Esmaltes cerámicos de basalto", 35º Congreso Brasileño de Cerámica y Iberoamericano de Cerámica, vidrio y Refractarios, Belo Horizonte, Brasil, mayo/1991.

LATERITA

- 3.- Tcheichvilli, L., Caviglia, E. , "La laterita como materia prima para la cerámica de la construcción", Intercceram, N° 2, 1977.

DIATOMITA

- 4.- Hevia, R., "Materias primas no convencionales en la industria cerámica. Aprovechamiento de diatomitas nacionales". Cerámica, 30 (178), octubre 1984.

ROCAS VOLCANICAS:TOBAS

- 5.- "Caracterización de materiales volcánicos para uso cerámico", Hevia, R., Bustos, M. (VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, Bs. As. nov/1998.
- 6.- Hevia, R., Boggio, "Caracterización de rocas volcánicas de la Provincia de Neuquen. estudio de aptitud vitrocerámica". N. Actas del X Congreso ATACER 2000, Bs. As. Argentina 18- 20/nov/2000.
- 7.- Hevia, R., Bustos, M, "Utilización de rocas volcánicas en productos cerámicos", Actas del VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de cerámica, Vidrio y Refractarios. Bs. As. nov/1998.

- 8.- Hevia, R., Boggio, N., Biondolillo, “Caracterización de una roca tobacea de la provincia de Mendoza para uso cerámico” P. Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur, Olavarría, Pcia. de Bs. As., mayo/1998.

CENIZAS VOLCANICAS

- 9.- Hevia, R., Pinto, A., Frade, J., Meilán, D, “Aprovechamiento de cenizas volcánicas en materiales cerámicos para la construcción”, Actas del 38º Congreso Brasileño de Cerámica, Blumenau, SC. Brasil, junio/1994.

PERLITAS

- 10.- Destéfanis, H., Hevia, R, “Caracterización de perlitas de la región noroeste de la República Argentina”, Actas del VIII Congreso Argentino de Cerámica y II Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractario. Nov/88.
- 11.- Hevia, R., Inocencio, A, “Aprovechamiento de un residuo de la industria minera, en la fabricación de pastas de gres”, Actas del X Congreso ATACER 2000, Bs. As. Argentina. 18-20/nov/2000.

CENIZAS DE CARBON

- 12.- Tcheichvilli, L., Bustos, M, “Aprovechamiento de ceniza de carbón en cerámica”, Actas del I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractario, Torremolinos, España, Junio/1982.

CENIZA DE CASCARA DE ARROZ

- 13.- Hevia, R., Hevia, J.P., “Síntesis de wollastonita a partir de ceniza de cáscara de arroz”, Actas del 41º Congreso Brasileño de Cerámica Brasileño de Cerámica, San pablo, Brasil, junio/1997.
- 14.- Hevia, R., Boggio, N., Kadener, M., Incoencio, A., “Materias primas no convencionales en la industria cerámica: Aprovechamiento de ceniza de cáscara de arroz”, Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur, Olavarría, Pcia. de Bs. As., mayo/1998.
- 15.- Hevia, R., Hevia, J.P., “Obtención de cristobalita a partir de ceniza de cáscara de arroz”, Actas del IX Congreso Internacional de Cerámica y III del Mercosur. Olavarría, pcia. Bs. As., mayo/1998.

RESIDUO DE FABRICACIÓN DE PORCELLANATO

- 16.- Hevia, R., Boggio, N., Coseglia, S., “Fabricación de revestimientos aislantes a partir de un residuo cerámico”. Actas del X congreso ATACER 2000, Buenos Aires, Argentina, 18-20/nov/2000

TRABAJOS NO PUBLICADOS

- 17.- Hevia R. y Boggio N., “Obtención de sílice amorfa a partir de ceniza de cáscara de arroz”. (1999-2000)
- 18.- Hevia R. e Inocencio, “Inmovilización de metales pesados existentes en cenizas provenientes de la calcinación de residuos industriales, mediante la fabricación de ladrillos cerámicos, (2002)

- 19.- Hevia R. e Inocencio A., “Fabricación de placas de gres para piso, utilizando piezas de gres sanitario de descarte molidas, como una de las materias primas de la pasta, (2004)
- 20.- Hevia R. e Inocencio A., “Desarrollo de esmaltes de basalto para monococción”, (2003-2004)
- 21.- Hevia R. e Inocencio A., “Aprovechamiento industrial de obsidiana”, (2004)

