


Beneficios del uso de silicato de sodio y ácido fosfórico en pastas cerámicas: Efecto sobre las emisiones gaseosas en la etapa de cocción

Advantages of the use of sodium silicate and phosphoric acid in ceramic pastes: Effect on gaseous emissions in the firing stage

^aRichard Monroy-Sepúlveda, ^bJonh Freddy Gelves-Díaz, ^cYesid Castro-Duque

 ^a Maestría en ingeniería ambiental, richard.monroy@unilibrecucuta.edu.co, Universidad libre, Cúcuta, Colombia.

 ^b Doctorado en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales, johnf.gelved@unilibrecucuta.edu.co, Universidad libre, Cúcuta, Colombia.

 ^c Maestría en Ingeniería Ambiental, yesidcd@ufps.edu.co, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.

Recibido: Julio 17 de 2019 **Aceptado:** Diciembre 12 de 2019

Forma de citar: R. Monroy-Sepúlveda, J.F Gelves-Díaz, Y. Castro-Duque, "Beneficios del uso de silicato de sodio y ácido fosfórico en pastas cerámicas: Efecto sobre las emisiones gaseosas en la etapa de cocción", *Mundo Fesc* vol. 10, no. 19, pp. 262-271, 2020

Resumen

Un material arcilloso proveniente del área metropolitana de Cúcuta (Colombia) fue mezclado con diferentes concentraciones de silicato de sodio NaSiO_3 y ácido fosfórico H_3PO_4 a fin de obtener una pasta para un proceso cerámico a escala de laboratorio. Las probetas obtenidas fueron conformadas mediante la técnica de extrusión, secadas y posteriormente sometidas al proceso de cocción en horno eléctrico a diferentes temperaturas de trabajo (650 °C, 680 °C, 700°C, 750 °C y 880 °C). Las probetas cocidas se les determinó el porcentaje de absorción de agua acorde con la norma técnica colombiana para tal fin. Los resultados obtenidos dejan ver que el uso de estos aditivos, permiten reducir la temperatura de cocción hasta en 300 °C respecto a la muestra patrón. A partir de este resultado se realizó la estimación de emisiones de dióxido de carbono y dióxido de azufre en la etapa de cocción (balance estequiométrico) tanto para el proceso tradicional como para el modificado con aditivos. Los resultados del estudio indican que el uso de los aditivos permite reducir el consumo de combustible hasta un 33,7% y por ende la cantidad de emisiones gaseosas asociadas a la combustión.

Palabras clave: Pasta cerámica, silicato de sodio, ácido fosfórico, emisiones atmosféricas, hornos

Autor para correspondencia:

*Correo electrónico: richard.monroy@unilibrecucuta.edu.co



Abstract

A clayey material from the metropolitan area of Cúcuta (Colombia) was mixed with different concentrations of sodium silicate NaSiO_3 and phosphoric acid H_3PO_4 in order to obtain a paste for a ceramic process at laboratory scale. The specimens obtained were shaped by the extrusion technique, dried and then subjected to the firing process in an electric kiln at different working temperatures (650 °C, 680 °C, 700 °C, 750 °C and 880 °C). The ceramic samples were subjected to tests to determine the percentage of water absorption according to the Colombian technical standard for this purpose. The results obtained show that the use of these additives allow the firing temperature to be reduced up to 300 °C with respect to the standard sample. Based on this result, carbon dioxide and sulfur emissions were estimated in the firing stage (stoichiometric balance) for both, the traditional process and the modified one with additives. The results of the study indicate that the use of additives allows to reduce fuel consumption up to 33.7% and therefore the amount of gaseous emissions associated with combustion.

Keywords: Ceramic paste, sodium silicate, phosphoric acid, atmospheric emission, kilns

Introducción

La industria cerámica en Norte de Santander (Colombia) se destaca al ser uno de los principales actores de la economía regional. 93% de las empresas del sector ceramista se ubican en el área metropolitana de Cúcuta, debido a la gran disponibilidad de materiales arcillosos de tipo sedimentario que sirven como materia prima en el proceso de fabricación de materiales cerámicos de construcción [1-3].

A pesar de que los productos cerámicos fabricados en esta región son reconocidos a nivel nacional e internacional, estudios realizados con anterioridad han puesto de manifiesto necesidades en diferentes áreas de la cadena productiva que deben ser atendidas si se quiere sobrevivir dentro del mercado de la industria de la construcción [1,2,4]. Uno de los retos más importantes del sector es el de hacer más eficiente y menos contaminante el proceso de cocción [5,6]. Sobre este último aspecto, el reto de las empresas del sector cerámico de Norte de Santander está encaminado a dar cumplimiento a los parámetros establecidos en la resolución 909 de 2008 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible) para emisiones en fuentes fijas, tarea nada fácil debido a las características propias de la tecnología de producción usadas en la

actualidad [1].

En la actualidad la mayoría de las empresas del gremio emplean hornos discontinuos de llama invertida, con un diseño ajustado para el trabajo con carbón mineral como combustible, sin mayores ajustes de granulometría, baja rigurosidad al momento de la compra del mismo (contenido de cenizas y de azufre) y sin un control adecuado del aire usado para llevar a cabo la cocción (que puede llegar hasta los 1050 °C) [1,6]. Bajo estas características de trabajo en el horno, se genera un mayor consumo de energía (carbón en este caso) así como material particulado (cenizas y hollín). Producto del alto consumo de carbón es de esperarse mayor generación de dióxido de carbono, monóxido de carbono y especies contaminantes como los SO_x (óxidos de azufre) y NO_x (óxidos de nitrógeno), responsables de la lluvia ácida y otros efectos importantes sobre la biosfera [7]. La generación de SO_x en este caso se da por la presencia de azufre mineral y orgánico presente en el carbón mineral o en algunas fases mineralógicas presentes en la pasta cerámica (pirita y yeso especialmente) [8], mientras que en el caso de los NO_x su formación podría estar más influenciada por las altas temperaturas de trabajo en el horno cerámico [9].

Debido a las altas inversiones que se

requieren para cambiar a tecnologías más contemporáneas, los empresarios del sector cerámico regional requieren de otras alternativas que permitan optimizar el proceso de cocción. El uso de aditivos a la combustibles, sistemas de alimentación controlados del combustible o usos de sustancias que reduzcan las temperaturas de cocción han sido propuestos para dar respuesta a estas necesidades [6,10].

El uso de aditivos a la pasta cerámica para reducir la temperatura de cocción fue evaluado en un trabajo previo de uno de los autores de este trabajo [10]. Los resultados obtenidos en dicho trabajo, dejaron ver que es posible disminuir de forma significativa la temperatura de cocción de una pasta cerámica propia de la zona. Sin embargo, no se evaluó los efectos que puede tener este proceso sobre las emisiones atmosféricas generadas durante el proceso de cocción.

Es por ello que el objetivo del presente trabajo estuvo encaminado en establecer las ventajas que tiene el uso de mezclas de silicato de sodio y ácido fosfórico adicionadas a la pasta cerámica sobre la cantidad de emisiones generadas (aproximación por balance de masas, para dióxido de carbono y dióxido de azufre) durante el proceso de cocción en un horno de llama invertida

(colmena), asumiendo condiciones similares a las realizadas en la actualidad por el sector.

Materiales y Métodos

Un material arcilloso proveniente del municipio de Los Patios (Norte de Santander), fue usado como materia prima para la elaboración de las probetas cerámicas. Geológicamente esta mina hace parte del grupo Guayabo, acorde con trabajos previos reportados en la literatura [2]. A nivel mineralógico este material arcilloso es rico en cuarzo, caolinita y moscovita, con presencia de fases minoritarias como la hematita y la anatasa. Químicamente el material presenta un predominio del silicio (60,95% como SiO₂), seguido por el aluminio (21,43% como Al₂O₃), hierro (5,31% como Fe₂O₃) y potasio (1,96% como K₂O). Existen otros elementos en menor concentración como el calcio, magnesio, titanio, sodio y vanadio. El índice de plasticidad del material es del 27% establecido a partir de los límites de Atterberg [10].

Silicato de sodio (Oppac), ácido fosfórico (Merck, solución acuosa al 85%) y el material arcilloso recolectado fueron usados para la formulación de las pastas cerámicas de la tabla I.

Tabla I. Pastas cerámicas establecidas para este trabajo

Código	Composición
M1	100% material arcilloso
M2	98% material arcilloso, 0,5% ácido fosfórico, 1,5% silicato de sodio
M3	97% material arcilloso, 1,0% ácido fosfórico, 2,0% silicato de sodio
M4	95,5% material arcilloso, 1,5% ácido fosfórico, 3,0% silicato de sodio

El material arcilloso inicialmente fue sometido a un proceso de reducción de tamaño grano (pasante malla 12 Tyler, de uso común en la industria cerámica regional). El proceso de humectación se realizó de forma manual acorde con los resultados de plasticidad y bajo los lineamientos establecidos Bou y su equipo de trabajo [11]. Una vez realizado este proceso, la masa se dejó en reposo por dos horas. El conformado de las probetas se llevó a cabo en una extrusora manual sin vacío, marca Taller Cerámico, con capacidad para un kilogramo. Posterior a ello se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 6 horas para luego ser llevado a una estufa de secado (marca cerytec) a 110 °C durante un tiempo de 4 horas.

Finalmente se realizó el proceso de cocción en un horno eléctrico tipo túnel marca cerytec modelo CYT-klin empleado cinco diferentes temperaturas máximas de cocción (650 °C, 680 °C, 700°C, 750 °C y 880 °C).

Los cambios en las dimensiones de las probetas fueron analizados mediante la norma ASTM C326-03 [12]. Se usó también la norma NTC 4321-3 para conocer el porcentaje de absorción de agua de las probetas [13]. Con esta información se procedió a realizar la curva de gresificación de los cerámicos elaborados.

Los cálculos de la generación de dióxido de carbono y formación de SOx fueron estimados a partir de balance de masa. El proceso realizado se basó en los seguimientos a un horno de llama invertida (también conocido como horno colmena, ver Figura 2) en una empresa de la región elaborado por Bustos y Guevara [14]. El proceso de cocción se llevó a cabo en un periodo promedio de 60 horas y una temperatura máxima de cocción de 1050°C, con un consumo de carbón mineral cercano a los 20.000 kg. Los residuos del proceso de quema (cenizas) fueron cercanos al 30%; además de los datos anteriores se logró establecer el consumo de carbón en diferentes horas y temperaturas de cocción. Los análisis de muestras de carbones de empresas de la región realizado por Gelves y Betancur [15] estableciendo un valor promedio de 1,8% para el contenido de azufre, 10,3 % para el contenido de cenizas, 48,0% para el contenido de carbono fijo y 37,5% para el contenido de volátiles. Sobre este último componente el trabajo de caracterización de carbones realizado por Guerrero y su equipo de trabajo [16] revela que carbones de la región con características similares al usado por las empresas cerámicas de la zona poseen un contenido de carbono (análisis libre de ceniza y humedad) cercano al 87%. Por otro lado, Sánchez Molina en su trabajo doctoral presenta resultados del

análisis de los residuos de la combustión en horno colmena evidenciando que cerca del 70% de este residuo se puede oxidar a una temperatura superior a 650°C [17]. De igual manera en el mismo trabajo se presenta resultados de la composición química de este residuo, evidenciando que el contenido de azufre es cercano al 0,12%.

Análisis de composición química de diferentes arcillas fue recopilado del trabajo realizado por Álvarez y su equipo de trabajo [18], a fin de establecer los contenidos de azufre presentes en los materiales arcillosos usados por las empresas de la región y su posible relación en la generación de emisiones atmosféricas, la concentración de este compuesto no fue superior al 0,1% (expresado como SO₃) en ninguna de las muestras analizadas. La masa cargada (seca) en el horno colmena se ha fijado en 105.000 kilogramos acorde con los datos reportados por Gelves y Betancur [15], es decir que se podrían llegar a liberar 42 kg de azufre (105 kg como SO₃) a partir de la materia primas.

Resultados y Discusión

Cambios en la contracción de cocción y porcentaje de absorción de agua

En la tabla II se presenta los resultados obtenidos para estas dos variables tecnológicas, de igual forma en la Figura 1 se evidencia el efecto de la presencia del silicato de sodio y ácido fosfórico sobre la temperatura de gresificación de los materiales cerámicos M1 y M3.

Tabla II. Contracción de cocción y porcentaje de absorción de agua de las probetas cocidas

Muestra	Temperatura (°C)	% contracción de cocción (CC)	% de absorción de agua (Abs)
M1	650	1,10	22,3
	680	1,20	21,77
	700	1,35	20,92
	750	2,00	20,18
	880	2,20	18,69
M2	650	1,34	21,13
	680	1,42	19,91
	700	1,65	19,47
	750	1,73	18,89
	880	2,33	17,62
M3	650	1,35	18,94
	680	1,91	18,21
	700	2,54	17,78
	750	3,23	16,09
	880	3,43	10,72
M4	650	1,38	18,74
	680	1,99	18,01
	700	2,74	17,61
	750	3,43	15,00
	880	3,63	10,02

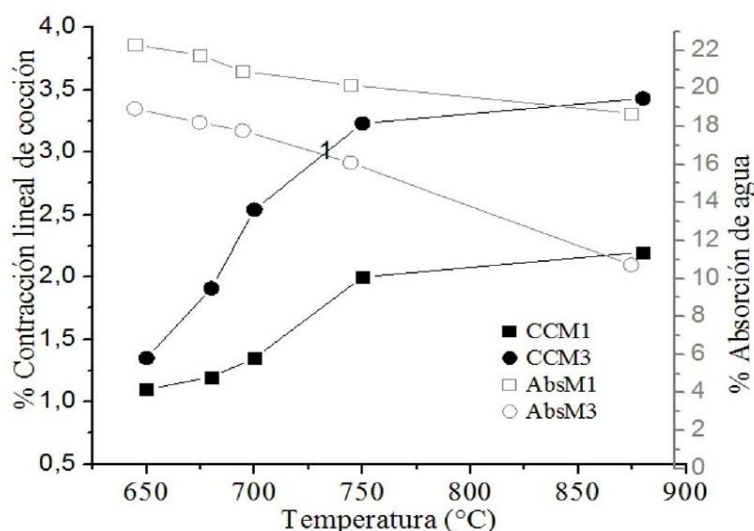


Figura 1. Curvas de gresificación de los cerámicos M1 y M3

De la información presentada en la tabla 2 se puede evidenciar que efectivamente hay un efecto de los aditivos sobre las propiedades tecnológicas evaluadas en el cerámico. Es notorio que a medida que se incrementa la temperatura y la cantidad de aditivos se alcanza menores valores en el porcentaje de absorción de agua. Este comportamiento estaría asociado a que se alcanza mayor estado de vitrificación del cerámico con los aditivos utilizados, lo que a su vez se traduce en un incremento de la contracción de cocción tal como se aprecia en la Figura 1 al comparar los datos del cerámico M1 y M3. Es importante resaltar que para el

caso del material M4, aunque este tiene una mayor concentración de aditivos respecto a M3, los resultados obtenidos no aportan diferencias significativas entre uno y otro, hecho que llevaría a considerar que hay un límite de concentración de aditivos donde el efecto en las propiedades del cerámico deja de ser representativo, lo cual, en términos de aplicabilidad industrial, se podría considerar como un sobrecosto.

La representación gráfica simultánea del porcentaje de absorción de agua y del porcentaje de contracción de cocción permite conocer de forma aproximada la temperatura

de cocción de un material cerámico a partir de la identificación del punto de corte de las dos líneas. En el caso de la Figura 1 se evidencia que para el caso del cerámico M3 que cuenta con aditivos el punto de corte se ubicó cerca de los 735°C mientras que para el caso de M1 no se logró obtener el cruce de las dos curvas dentro del rango de temperaturas evaluado en este trabajo, evidenciando así las bondades del uso del silicato de sodio y el ácido fosfórico, puesto que en trabajos previos realizados con la misma metodología se ha evidenciado que el punto de gresificación se encuentra cercano a los 1060°C en condiciones de laboratorio [19].

Estimación del contenido de emisiones de dióxido de carbono y SO_x

La información presentada en el apartado metodológico ha sido representada en la Figura 2.

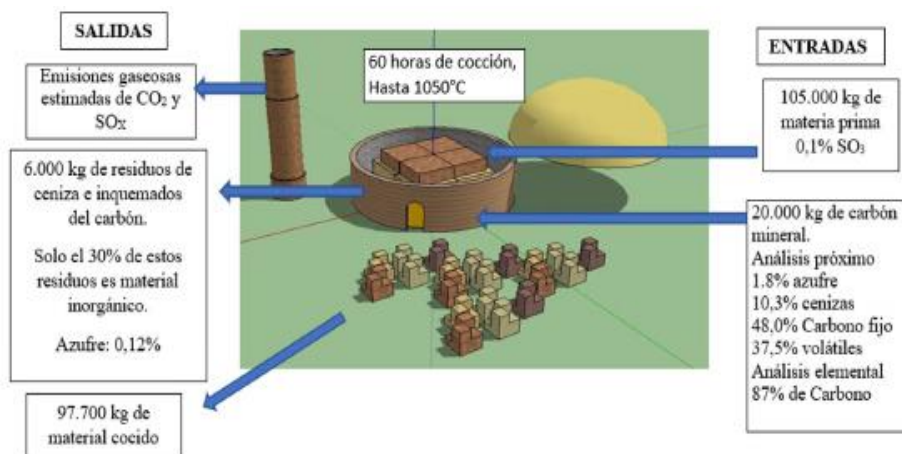


Figura 2. Aspectos esenciales del proceso de cocción en el horno colmena

Como se observa en la Figura 2, el consumo promedio de carbón en el horno colmena es de 20.000 Kg, de los cuales acorde con el análisis próximo, se tiene un contenido de humedad y cenizas de 480 kg y 2060 kg respectivamente. Con esto resultados se puede afirmar que se cuenta con un carbón libre de cenizas y sin humedad de 17.460 kg. De igual manera se tiene que el contenido de azufre presente en el carbón mineral usado en las empresas de la región corresponde a 360 kg y el contenido de carbono fijo de 9600 kg.

Por otro lado, se estableció que el contenido de inquemados recolectados al finalizar el proceso de cocción corresponde a 6000 kg de los cuales 1920 kg corresponde a cenizas (similar al dato proporcionado por el análisis

próximo) y 4080 kg a material orgánico que no ha reaccionado (considerado aquí como carbono fijo). El contenido de azufre presente en los inquemados acorde con el análisis químico realizado es de 7,2 kg, dato que permite inferir que un total de 352,8 kg de este elemento químico fueron transformados a fase gaseosa. La alta eliminación de azufre hacia la atmosfera (98%) se da debido a las altas temperaturas durante la combustión y al papel reductor que ejerce el carbono sobre los sulfatos que son la fase más común evidenciada como fuente de azufre para los carbones de la región, lo cual causa su descomposición a temperaturas mucho más bajas, cercanas a las 800 °C acorde con reportes de la literatura [20,21].

Respecto a la generación de dióxido de

carbono se procedió inicialmente a establecer la cantidad de carbono que realmente está presente en el mineral usado como combustible. Como se plante en la Figura 2, existe un porcentaje representativo de volátiles en este material, sobre el cual se logró establecer que una fracción muy significativa de esta fracción son fases orgánicas, de las cuales se asumió que en su totalidad tienen posibilidad de ser oxidadas hacia dióxido de carbono. Para el cálculo de esta fracción se partió del análisis elemental en base seca y libre de cenizas reportado por Guerrero en el apartado metodológico, es decir 17.460 kg. Acorde con Guerrero se tiene que el contenido de carbono en este último material es del 87%, se tendría una masa de carbono total en el mineral igual 15190,2 kg, con lo cual se puede estimar con la ecuación (1) que el contenido de carbono en lo volátiles del mineral es:

$$\begin{aligned} \text{Carbono en volátiles} &= \text{carbon total en el mineral} - \text{carbono Fijo(análisis próximo)} \quad (1) \\ &= 15190,2 - (20000 * 48\%) \\ &= 5590,2 \text{ kg} \end{aligned}$$

Si se considera que todos los volátiles reaccionan, se tendría que solo una parte del carbono fijo reacciona durante el proceso de combustión en las cámaras del horno colmena, esto es solo el 57,5% acorde con la expresión (2).

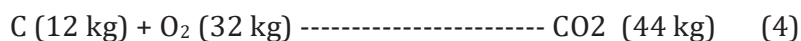
$$\begin{aligned} \% \text{carbono fijo reaccionado} &= \frac{(\text{carbono fijo total} - \text{carbono fijo residual en inquemados}) * 100}{\text{carbono fijo total}} \quad (2) \\ &= ((9600 - 4080) / 9600) * 100 = 57,5\% \end{aligned}$$

Este valor obtenido pone de manifiesto la baja eficiencia de la combustión en esta clase de hornos, como ya ha sido documentado con anterioridad [1,6].

Ahora bien, descartando la cantidad de carbono fijo que queda en los inquemados, la cantidad de carbono que ha reaccionado se obtiene a partir de la expresión (3):

$$\begin{aligned} \text{Carbono total reaccionado} &= \text{carbono fijo reaccionado} + \text{carbono presente en volátiles} \quad (3) \\ &= 5520 \text{ kg} + 5590,2 \text{ kg} \\ &= 11.110,2 \text{ kg} \end{aligned}$$

A partir de este valor se puede establecer la cantidad de dióxido de carbono (CO₂) que se genera en la cocción en el horno colmena a partir de la suposición de una combustión completa acorde con la expresión (4) (reacción química de combustión):



Con lo cual se genera una cantidad de dióxido de carbono de 40737,4 kg por cada quema realizada en un horno colmena.

Con la reducción en la temperatura de cocción usando aditivos, se procedió a ajustar el consumo de carbón en el horno colmena, para ello se procedió a recalculer el consumo con los datos reportados por Bustos y Guevara para la nueva temperatura de 735°C [14]. Con lo cual se logra alcanzar una reducción en el consumo de carbón de 33,7%, es decir la cocción se podría llevar a cabo con solo 13.260 kg de combustible. Ahora bien, bajo este panorama

se lograría reducir las emisiones de CO₂ y SO_x, acorde con la información de la tabla III.

Tabla III. Emisiones de dióxido de carbono y azufre con y sin aditivos en la pasta

Compuesto	Emisión actual (kg) a 1050°C	Emisión con uso de aditivos en la pasta (kg) a 735°C	Reducción de emisiones (kg)
Dióxido de carbono	40.733,4	27.007,3	13730,1
Azufre	352,8	233,9	118,9

Respecto al material arcilloso, la revisión de la literatura ha permitido establecer que para el caso de los yacimientos de la región que son de tipo sedimentario, la forma más común en que se encuentra en azufre es en forma de sulfatos, especialmente como sulfato de calcio (yeso) [18,23]. De la literatura disponible se sabe que este tipo de compuesto solo llega a descomponerse a temperaturas muy superiores a los 1300 °C para formar SO_x, a no ser que se generen condiciones reductoras (presencia de monóxido de carbono, en este caso) y exista concentraciones importantes de hierro en el material, lográndose así disminuir el punto de descomposición a temperaturas entre 750°C y 950 °C [21,23]. Como en el proceso de cocción usando aditivos no se alcanzan estas temperaturas se puede llegar a suponer que este azufre presente en la arcilla no llegará a formar SO_x, destacando así otro beneficio del uso de los aditivos propuestos.

Finalmente, al extrapolar las condiciones obtenidas en una quema para toda la industria del área metropolitana de Cúcuta, Sánchez Molina en su tesis doctoral [17] expresa que el consumo promedio de carbón mensual de las empresas de la región es de 17.600 toneladas de carbón mineral, lo cual en términos de reducción de combustible con la nueva metodología (33,7%) se tendría un valor de 5.931 toneladas de mineral, equivalente a 12.079,4 toneladas de dióxido de carbono al mes y 144.952,4 toneladas por año. Para el caso del azufre se tendría una reducción de 104,6 toneladas por mes y 1255,5 toneladas por año, equivalentes a 3844,9 toneladas de ácido sulfúrico

(asumiendo transformación total) que ya no llegarían a formarse en la atmosfera y posteriormente precipitar como lluvia acida, reduciendo los impactos sobre la biosfera circundante (flora, aguas superficiales, corrosión de materiales), tal como lo expresa el trabajo publicado por Granados y su equipo de trabajo [7,8].

Conclusiones

Se evidenció en este trabajo que la utilización de silicato de sodio y ácido fosfórico permite reducir la temperatura de cocción de materiales cerámicos elaborados con materias primas del área metropolitana de Cúcuta (Colombia) hasta en 300 °C. Se encontró que la utilización de 1,0% de ácido fosfórico y 2,0% de silicato de sodio, es suficiente para disminuir la temperatura de cocción de los cerámicos, valores superiores de los aditivos no aportan mejoras significativas. En relación al consumo de combustible, se estableció en este trabajo, que es posible alcanzar una reducción cercana al 34%, lo cual evitaría la emisión a la atmósfera de 144.953 toneladas de dióxido de carbono y 1255,5 toneladas de azufre por año, aportando así a la reducción de emisiones gaseosas causantes del efecto invernadero y de lluvia ácida.

Referencias

- [1] J. Sánchez Molina, J F. Gelves y Y. Romero, "Caracterización tecnológica y del talento humano de las empresas fabricantes de cerámica roja ubicadas en el área metropolitana de Cúcuta",

- Respuestas*, vol. 17, no. 2, pp. 71-80, 2012
- [2] Y. Castro Duque. Inventario Geológico Minero, Ambiental, Tecnológico y Empresarial de los Minerales no Energéticos del Norte de Santander. San José de Cúcuta, Colombia: Jeskar Ltda, 2000
- [3] J. Sánchez, "Estrategias para la competitividad del clúster de la cerámica del Área Metropolitana de Cúcuta", Trabajo de grado Maestría en Gerencia de Empresas, Mención Industria, Universidad Nacional Experimental del Táchira, San Cristóbal, Venezuela, 2010
- [4] P. Ramírez, "Planteamiento estratégico para el desarrollo de la innovación tecnológica en el sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta", Trabajo de Maestría. San Cristóbal, Venezuela: Universidad Nacional Experimental del Táchira, 2010
- [5] J. Molina, J. Cacique, L. Isidro, "Evaluación de mezclas de arcillas para la fabricación de ladrillos refractarios que sirvan para la reconversión tecnológica de los hornos utilizados en Norte de Santander", Revista de Investigaciones Universidad del Quindío, vol. 26, no. 1, pp. 59-66, 2014
- [6] J. Díaz, J. Molina y J. Prato, "Energy-Environmental Diagnosis of the Ceramic Sector Companies in the Metropolitan Area of Cúcuta, Norte de Santander, Colombia", *Key Engineering Materials*, vol. 663, pp. 133-139, 2016
- [7] D. Granados Sánchez, G. López Ríos Y M. Hernández García, "La lluvia ácida y los ecosistemas forestales. *Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente*", vol. 16, no. 2, pp. 187-206, 2010
- [8] . González, E. Galán Y B. Fabbri, "Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, vol. 37, no. 4, pp. 307-313, 1998
- [9] S. Roy, M. Hegde y G. Madras, "Catalysis for NOx abatement", *Applied Energy*, vol. 86, no. 1, pp. 2283-2297, 2009
- [10] R. Monroy-Sepúlveda, B. Ramón-Valencia, Y. Romero-Arcos, "Efecto de la concentración de silicato de sodio y ácido fosfórico en la reducción de la temperatura de cocción de las baldosas cerámicas", *Respuestas*, vol. 19, no. 2, pp. 25-31, 2014
- [11] C. Bou y D. Vuji. Method for preparing an aqueous clay paste use thereof in the manufacture of ceramic materials. Patente Número de Publicación Internacional WO, 89873, A1, 2012
- [12] American Society for Testing and Materials. ASTM C326-03. Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays. West Conshohocken, PA, EE.UU, 2003
- [13] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. NTC 4321-3 Baldosas cerámicas .parte 3. Método de ensayo para determinar la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente. Bogotá D.C. Editorial ICONTEC, 2005. [En línea]. Disponible en: <https://www.icontec.org/rules/ingenieria-civil-y-arquitectura-baldosas-ceramicas-parte-3-metodo-de-ensayo-para-determinar-la-absorcion-de-agua-porosidad-aparente-densidad-relativa-aparente-y-densidad-aparente/>
- [14] C. Bustos C y. Guevara. Evaluación comparativa técnica, económica y

- ambiental de hornos colmena utilizando como combustible carbón, fuel Oil, gas natural y el nuevo combustible tipo CCTA. Trabajo de grado Ingeniero de producción industrial, Facultad de ingeniería, Universidad Francisco de Paula Santander, 2007
- [15] J. Betancur y J. Gelves. Diagnóstico de los procesos de secado, cocción y manejo ambiental en las empresas productoras de tableta vidriada del área metropolitana de Cúcuta. Trabajo de grado Ingeniero de producción industrial, Facultad de ingeniería, Universidad Francisco de Paula Santander, 2006
- [16] C. Guerrero, M. Salamanca y J. Díaz, "Análisis termo-gravimétrico en la caracterización de carbones colombianos empleados en la producción de coque", *Revista Colombiana de Química*, vol. 39, no. 2, pp. 287-297, 2010
- [17] J. Sánchez Molina. Aplicaciones de los nutrientes tecnológicos en la industria cerámica del área metropolitana de Cúcuta. Tesis doctoral, Escuela Politécnica Superior de Linares, Universidad de Jaén, 2018
- [18] D. Álvarez-Rozo, J. Sánchez, F. Corpas-Iglesias y J.F. Gelves", Características de las materias primas usadas por las empresas del sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta (Colombia)", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 57, no. 6, pp. 247-256, 2018
- [19] D. Alvarez, J. Sánchez y J. Gelves, "Influence of raw materials and forming technique in the manufacture of stoneware ceramic. Ingeniería y competitividad", *Revista Científica y Tecnológica*, vol. 19, no. 2, pp. 89-101, 2017
- [20] N. Mihara, D. Kuchar, Y. Kojima y H. Matsuda, "Reductive decomposition of waste gypsum with SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ additives", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 9, no. 1, pp. 21-26, 2007
- [21] W. O'Brien y J. Nielsen, "Decomposition of gypsum investment in the presence of carbon", *Journal of dental research*, vol. 38, no. 3, pp. 541-547, 1959
- [22] J. Sánchez-Molina, D. C. Álvarez-Rozo, y J. F. Gelves-Díaz, "Cisca de Café como posible material sustituto de arcilla en la fabricación de materiales cerámicos de construcción en el área metropolitana de Cúcuta", *Respuestas*, vol. 23, no. 1, pp. 27-31, 2018
- [23] V. Cáceres, J. Molina y A. García, "Development and validation of an analytical method for the extraction and quantification of soluble sulfates", *Red Clay Cerámica*, vol. 61, no. 359, pp. 277-284, 2015