



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**euro**<sup>®</sup>  
cerámica

**CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LOS SOPORTES DE  
BALDOSAS CERÁMICAS EN LA EMPRESA EURO CERÁMICA S.A.**

**CAMILO MOLINA MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES  
MEDELLIN  
2019**



**CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LOS SOPORTES DE  
BALDOSAS CERÁMICAS EN LA EMPRESA EURO CERÁMICA S.A.**

**CAMILO MOLINA MARTÍNEZ**

**INFORME FINAL DE LAS PRÁCTICA ACADÉMICA EN LA MODALIDAD PRÁCTICA  
EMPRESARIAL**

**REQUISITO PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO DE MATERIALES**

**ASESORES:**

**MARÍA ESPERANZA LÓPEZ GÓMEZ**  
Profesora Universidad de Antioquia

**SEBASTIAN GARTNER OCAMPO**  
Jefe Técnico Eurocerámica

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES  
MEDELLIN, COLOMBIA.  
2019**

## AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos más sinceros a todas las personas y a la empresa EUROCERÁMICA S.A que hicieron posible la realización del semestre de industria y llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo; en especial a la profesora María Esperanza López y a Sebastián Gartner Ocampo, quienes me han apoyado brindándome valiosas enseñanzas.

Quiero agradecer a mi familia, quienes me han apoyado siempre en mis sueños y hacen de ellos una realidad, y sin duda a todas las personas que de una u otra manera hicieron posible lograr los objetivos planteados.



## RESUMEN

En este trabajo se realizó la evaluación de materiales arcillosos de la empresa EUROCERÁMICA S.A y una muestra de carbonato de calcio, a las cuales se les efectuó una caracterización a fin de conocer aspectos diferenciadores que son realmente importantes a la hora de tomar decisiones en formulaciones de pastas cerámicas. Fue así como se hizo difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, se realizó una evaluación de las propiedades tecnológicas después de ser sometidas a una temperatura de cocción de 1140°C; determinando contracción lineal, absorción de agua y resistencia mecánica. Además, se implementaron pruebas de calcimetría, el contenido de materia orgánica se determinó usando el proceso de calcinación a 440°C de acuerdo con la norma ASTM D2974, la superficie específica se determinó por el método de azul de metileno de acuerdo con la norma ASTM-837 y por último se determinó el índice de plasticidad de acuerdo a el estándar ASTM D4318. Se identificó que los materiales arcillosos presentaron minerales como la caolinita, moscovita, vermiculita e illita en diferentes proporciones y esta diferenciada se vio reflejada en las propiedades tecnológicas cerámicas donde se realizó una clasificación de arcillas refractarias, plásticas y estabilizadoras. Además presentan bajos contenidos de carbonatos de calcio clasificándose como materiales no calcáreos, sin embargo, la prueba de caracterización de la piedra caliza permitió reconocer su pureza y establecer posibles influencias en las pastas cerámicas, por otra parte se encontró una buena relación entre la determinación de materia orgánica por el método visual y por calcinación lo cual permite tener un control del fenómeno de corazón negro que es una variable importante en el proceso cerámico, se pudo determinar la superficie específica siendo coherente con la plasticidad mostrada de los materiales siendo arcillas en la carta de plasticidad de Atterberg no mayor a una mediana plasticidad.

Con los resultados se obtuvo un mayor conocimiento relativo a las características fisicoquímicas de las materias primas de la empresa EUROCERAMICA S.A. Así mismo, se obtuvo mayor información a la hora de realizar formulaciones de pastas cerámicas con el fin de mejorar las actividades de producción actual.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>LISTA DE TABLAS</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
3.1 Materias primas	4
3.1.1 Materias primas plásticas	4
3.1.2 Materias primas no plásticas	5
3.1.3 El proceso cerámico	6
3.1.3.1 Preparación de la pasta	6
3.1.3.2 Conformado y Secado	7
3.1.3.3 Esmaltado	8
3.1.3.4 Propiedades de cocción	9
3.1.4 Determinación del contenido de carbonatos por calcimetría	12
3.1.5 Superficie específica e índice de azul de metileno	12
3.1.6 Plasticidad	14
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
4.1 Metodología	15
4.1.1 Selección de materias primas	16
4.1.2 Caracterización	17
4.1.2.1 Caracterización química y mineralógica	17
4.1.2.2 Caracterización físico-cerámica	17
4.1.2.2.1 Secado de la muestra	17
4.1.2.2.2 Trituración	18
4.1.2.2.3 Molienda	18
4.1.2.2.4 Trituración de barbotina en seco	19
4.1.2.2.5 Humectación	20
4.1.2.2.6 Prensado	21
4.1.2.2.7 Cocción	21
4.1.2.2.8 Propiedades de cocción	22
4.1.2.3 Contenido de materia orgánica	24
4.1.2.4 Contenido de carbonatos	24
4.1.2.5 Superficie específica e índice de azul de metileno (IAM)	25
4.1.2.6 Índice de plasticidad	26
<b>5. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>27</b>
5.1 Composición química y mineralógica	27
5.2 Propiedades físico-cerámicas de los materiales arcillosos	29

5.3	Contenido de $\text{CaCO}_3$ en las muestras arcillosas.....	32
5.4	Relación de materia orgánica con defecto de corazón negro en las muestras arcillosas.....	33
5.5	Superficie específica de los materiales.....	34
5.6	Índice de plasticidad.....	35
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>38</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>39</b>



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Resumen del efecto de óxidos [5].....	6
<b>Tabla 2.</b> Materias primas utilizadas [11].....	16
<b>Tabla 3.</b> Composición química de los materiales arcillosos % peso.....	27
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de $\text{CaCO}_3$ en las muestras arcillosas.....	32
<b>Tabla 5.</b> Superficie específica e índice de azul de metileno.....	35
<b>Tabla 6.</b> Clasificación de materias primas arcillosas por plasticidad.....	36



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tetraédricos de base SiO <sub>4</sub> y unidades de repetición de los filosilicatos [4].....	4
<b>Figura 2.</b> Estructura de diferentes partículas arcillosas[6] editada.....	5
<b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo de la preparación de la pasta.....	7
<b>Figura 4.</b> Diagrama de flujo del conformado y secado.....	8
<b>Figura 5.</b> Aplicación del esmalte de manera tipo campana [5].....	9
<b>Figura 6.</b> Terminación del diagrama de flujo del proceso cerámico.....	9
<b>Figura 7.</b> Método de mancha azul de metileno a) mancha azul b) aureola azul clara [7] editada.....	13
<b>Figura 8.</b> Pruebas de caracterización utilizadas para cada materia prima.....	15
<b>Figura 9.</b> Muestra recibida.....	16
<b>Figura 10.</b> Secado en a) estufa DIES b) flujo natural.....	17
<b>Figura 11.</b> Trituración a) manual b) trituradora RETSCH.....	18
<b>Figura 12.</b> Proceso de molienda.....	19
<b>Figura 13.</b> Trituradora Retsch con malla ASTM N°20.....	20
<b>Figura 14.</b> Proceso de humectación.....	20
<b>Figura 15.</b> Proceso de prensado.....	21
<b>Figura 16.</b> Proceso de cocción en horno de laboratorio.....	22
<b>Figura 17.</b> Flexómetro de tres puntos.....	23
<b>Figura 18.</b> Núcleo negro.....	24
<b>Figura 19.</b> Calcímetro de Bernard.....	25
<b>Figura 20.</b> Ejemplo de dos muestras sometidas a método de azul de metileno.....	26
<b>Figura 21.</b> Equipos para el ensayo de límites de Atterberg [16].....	26
<b>Figura 22.</b> Composición mineralógica de los materiales arcillosos de la misma mina.....	28
<b>Figura 23.</b> Composición mineralógica de los materiales arcillosos.....	29
<b>Figura 24.</b> Propiedades físico-cerámicas de los materiales arcillosos a 1140°C.....	30
<b>Figura 25.</b> Contenido de materia orgánica en las muestras arcillosas.....	33
<b>Figura 26.</b> Corazón negro en los materiales arcillosos.....	34
<b>Figura 27.</b> Diagrama de Casagrande [17] editada.....	36



# **CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LOS SOPORTES DE BALDOSAS CERÁMICAS EN LA EMPRESA EUROCERÁMICA S.A.**

## **1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN**

Los pavimentos y revestimientos cerámicos, denominados también baldosas cerámicas constituyen uno de los primeros materiales "tecnológicos" fabricados por el hombre, son piezas que están constituidas normalmente por un soporte, de naturaleza arcillosa y porosidad variable, con o sin recubrimientos de naturaleza esencialmente vítrea [1]. Las materias primas utilizadas se pueden dividir en materias primas plásticas y desgrasantes según sea su comportamiento con el agua, la cantidad de estas es variable en función de las características técnicas del producto terminado que se desea obtener y el proceso de fabricación utilizado.

EUROCERÁMICA S.A es un grupo empresarial líder en el diseño, manufactura y comercialización de revestimientos cerámicos para pisos y paredes. Se encuentra ubicada en el municipio de Guarne-Antioquia, con una producción aproximada de 10.500.000 m<sup>2</sup> anuales. Para la formulación de los soportes cerámicos, la empresa utiliza principalmente 8 arcillas provenientes de 5 minas ubicadas en el Departamento de Antioquia o cercanas a él y materiales desgrasantes. Con la visión innovadora de la organización se podrían implementar nuevas materias primas en la pasta cerámica como feldspatos, carbonatos y otras arcillas que permitan la evolución de la compañía en ciclos rápidos, menores espesores y alta calidad.

La industria de las baldosas cerámicas es un sector dinámico cuya innovación tecnológica y tendencias de mercado, han generado una imagen compleja de productos y procesos. Las materias primas han estado profundamente involucradas en tal evolución: la flexibilidad de los ciclos de fabricación actuales permite el uso de una amplia gama de arcillas [2] y de materias primas de mayor calidad que permitan continuamente unos ciclos de cocción en menor tiempo favoreciendo la productividad y ahorros energéticos para la industria cerámica.

Para lograr esta evolución se requiere una buena caracterización de las materias primas disponibles en la empresa EUROCERAMICA S.A, lo que podría traer beneficios importantes para la organización. Se podrían alcanzar ahorros energéticos al seleccionar las arcillas y materiales fundentes alternativos con mayor cantidad de elementos fundentes, logrando el ahorro de combustible y disminución de CO<sub>2</sub>, además de los correspondientes beneficios ambientales; también resalta la posibilidad de seleccionar las materias primas con los más bajos contenidos de sales solubles para así disminuir la aparición de defectos estéticos en la cerámica roja. Del mismo modo, una buena caracterización permitiría tener un mayor control de las pastas formuladas en cuanto a la cantidad de desgrasante presente y sus efectos en las variables del proceso cerámico. La velocidad de secado y cocción, las dimensiones u ortogonalidad de los productos cerámicos de uso en pavimentos y fachada son algunas de estas variables de proceso que se pueden mejorar. Inferir el grado de plasticidad, cuya composición química y mineralógica de las materias primas, las fases que aportan color al material cerámico, la cantidad de elementos alcalinos presentes en fases que actúan como fundentes, distribución de tamaño de partícula, la presencia de carbonato de calcio y cuarzo mineral es información relevante que debería ser tomada en cuenta a la hora de planificar el proceso cerámico [3].

Consecuente con lo anterior, el presente trabajo de semestre de industria se desarrolló con el fin de aportar un mayor conocimiento referente a las características físico-químicas de las materias primas de la empresa EUROCERAMICA S.A, con el fin de mejorar las actividades de la producción actual.

## **2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Aportar mayor conocimiento referente a las características físico-químicas de las materias primas actuales y nuevas disponibles en la empresa Eurocerámica, con el fin de tener un mayor control de las pastas formuladas.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Revisar las características mineralógicas, físico-químicas y cerámicas de las materias primas en la empresa EUROCERAMICA S.A.
- Establecer técnicas de caracterización complementarias para las materias primas: calcimetría, índice de plasticidad, entre otras.
- Comprender mejor el efecto de las propiedades de las materias primas y de materias primas alternativas a las actuales en el proceso de fabricación de revestimientos cerámicos.
- Determinar las propiedades de las materias primas para clasificarlas según sea su función en la pasta cerámica, a fin de potenciar el conocimiento sobre éstas.

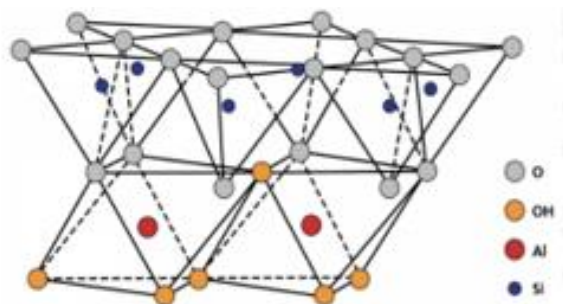
### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Materias primas

Las materias primas utilizadas en la industria cerámica tradicional han sido y seguirán siendo los silicatos y aluminosilicatos hidratados que son las rocas más abundantes en la corteza terrestre. Por lo tanto, en la fabricación de revestimientos cerámicos la pasta base estará compuesta en su mayoría por arcillas y otros minerales que en ocasiones son agregados para poder conseguir las propiedades técnicas, estos son diferenciados por ser materias primas no plásticas como feldespatos, cuarzo, carbonatos de calcio y magnesio y entre otros que aportaran diferentes beneficios en el proceso cerámico.

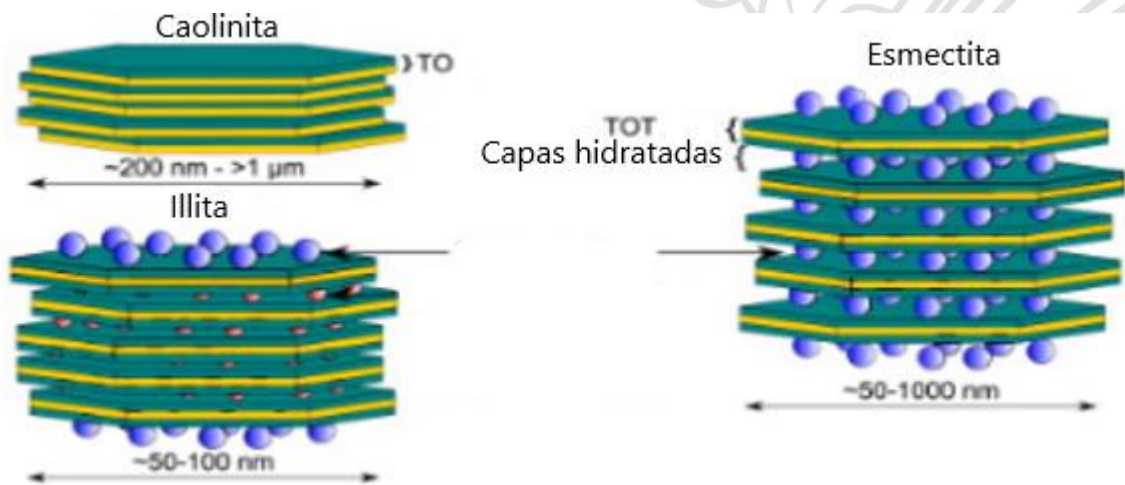
##### 3.1.1 Materias primas plásticas

Las arcillas (silicoaluminatos hidratados) pertenecen al grupo de los filosilicatos, cuya unidad estructural básica es el tetraedro compuesto por silicio y oxígeno  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ; estos tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros cercanos, formando capas tetraédricas que es la estructura que caracteriza la red fundamental de este grupo de silicatos. Los oxígenos de la red que no son compartidos se orientan perpendicularmente y constituyen parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos hidroxilos  $(\text{OH}^-)$  que se unen compartiendo las aristas como se puede ver en la Figura 1 [4].



**Figura 1.** Tetraédricos de base  $\text{SiO}_4$  y unidades de repetición de los filossilicatos [4].

Los materiales arcillosos son los encargados de proporcionar plasticidad permitiendo una mejor conformación de los productos. Estos aportan Al y Si principalmente y por lo general los minerales traen impurezas como lo son Ca, Fe, Ti en su estructura química, ver Figura 2 [5]. Se debe agregar que van a ser un factor diferenciador a la hora de la clasificación de los materiales arcillosos, debido a que dependiendo de su cantidad van a generar un efecto, como puede ser en coloración, contracción lineal, entre otras.



**Figura 2.** Estructura de diferentes partículas arcillosas[6] editada.

### 3.1.2 Materias primas no plásticas

Las materias primas no plásticas son adicionadas en la preparación de la pasta base con el fin de reducir la plasticidad y facilitar la defloculación, a causa de su efecto son conocidas como desgrasantes de la composición, por otra parte, debido a su morfología, tamaño de partícula y la constitución de una serie óxidos pueden aportar diferentes propiedades al producto cocido [1]. En caso de que la cantidad de estos materiales sea excesiva podría traer problemas en la producción, pueden dividirse en los siguientes grupos:

- Materiales fundentes como los feldspatos que en la cocción forman una fase vítrea que opera como un ligante entre las partículas y facilitan las reacciones sólido-sólido; por lo general tiene en su composición química óxidos alcalinos.

- Materiales que reaccionan con el resto de componentes de la pasta o permanece inertes como lo son el talco que es utilizado principalmente para favorecer la fusión de las pastas cerámicas a causa de su facilidad para formar mezclas eutécticas, la sílice tiene un efecto inerte además aumenta la refractariedad de la composición, carbonatos de calcio y magnesio que en el proceso de cocción aportan generalmente una estabilidad dimensional a las piezas teniendo en cuenta que reaccionan con la sílice y alúmina proveniente de la deshidroxilación de los minerales arcillosos, para formar fases cristalinas estables [1].

El principal efecto de cada óxido presente en la pasta cerámica se puede resumir diferenciando lo que proporciona cada uno en la Tabla 1.

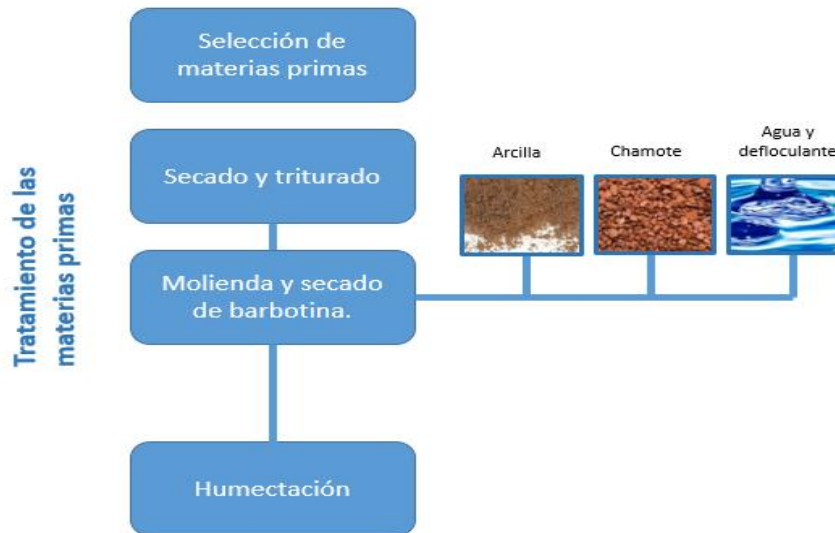
**Tabla 1.** Resumen del efecto de óxidos [5].

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Refractariedad y plasticidad.
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Estructura.
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub></b>	Color
<b>CaO y MgO</b>	Estabilidad dimensional
<b>K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O</b>	Fundencia.

### 3.1.3 El proceso cerámico

#### 3.1.3.1 Preparación de la pasta

En la cerámica tradicional, con la selección de materias primas comienza el proceso cerámico, las cuales varían según sea el producto cerámico a elaborar, teniendo en cuenta las diferentes propiedades que se requieren según sea la aplicación, en segundo lugar, se inicia el proceso de conminución de partícula, debido a que el material llega con un tamaño no adecuado para una buena homogenización procedente de la mina, por lo que se requiere realizar una trituración previa a la alimentación del molino, después se hace el cargue del molino como lo muestra la Figura 3. Esta fase tiene objetivo continuar con una disminución granulométrica y homogenización de las materias primas seleccionadas, para obtener una distribución granulométrica constante en los semielaborados que permita mantener el proceso cerámico y las propiedades técnicas estables en el tiempo.

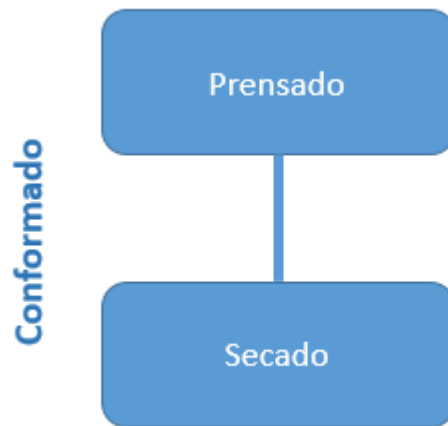


**Figura 3.** Diagrama de flujo de la preparación de la pasta.

Luego se continúa con el secado de la barbotina, y en último lugar se realiza la humectación para dejar el material en condiciones apropiadas para seguir con el conformado de las piezas cerámicas que puede variar según sea el producto colado, prensado y extruido.

### 3.1.3.2 Conformado y Secado

Esta etapa del proceso cerámico de la conformación por prensado mostrado en la Figura 4, tiene como objetivo obtener la mayor densificación de las piezas cerámicas en verde, hasta un punto donde sea posible una buena desgasificación y poder disminuir los problemas de “corazón negro” que se pueden manifestar en la fase de cocción, por esta razón se debe realizar de manera adecuada esta operación ya que las siguientes etapas van a estar muy influenciadas por las características de la pieza prensada, en el caso de elaboración de baldosas o revestimientos cerámicos, objeto de estudio en este semestre de industria [5],[1].



**Figura 4.** Diagrama de flujo del conformado y secado.

El secado se puede considerar una de las etapas más sencillas del proceso productivo cerámico, debido a que los fenómenos físicos que se desarrollan son la evaporación de la humedad residual superficial de la pasta, de donde resulta que estos fenómenos son lo suficientemente conocidos y controlables; sin embargo, se deben tener algunas consideraciones en cuenta como por ejemplo que las contracciones en esta etapa no deben superar el 0,3% para evitar las grietas en los productos cerámicos y en segundo lugar las propiedades mecánicas deben ser adecuadas, ya que al salir el agua residual se genera un acercamiento de las partículas lo que forma uniones más fuertes entre estas lo que permite continuar con el proceso cerámico de la mejor manera, si por el contrario esta resistencia no es correcta se comienza a generar roturas que se manifiestan como disminución de la producción. A pesar de ser una de las operaciones más simples no deja de tener importancia ya que si ésta operación no se hace de manera adecuada las etapas posteriores a esta van a presentar inconvenientes [5].

### 3.1.3.3 Esmaltado

En esta etapa se le da al producto diferentes cualidades estéticas en la superficie del revestimiento cerámico, aportando un valor agregado diferenciador respecto a otros productores de semigres porcelánico que son en realidad genialidades de un grupo de diseñadores, con óptimas propiedades como la resistencia al ataque químico, a las manchas y al desgaste; por esta razón las baldosas cerámicas continúan siendo un producto prestigioso e innovador para interiores y



exteriores. La aplicación de los esmaltes puede ser de diferentes maneras sobre las baldosas crudas, pero primero se realiza una aplicación de un engobe que es importante para restringir posibles fenómenos de desgasificación o para evitar que el esmalte se contamine con las diferentes sustancias que están presentes en el soporte. Después se realiza la aplicación del esmalte donde uno de los principales dispositivos es la campana observada en la Figura 5, que se basa en un superficie convexa de cuyo borde cae una cortina constantemente de esmalte encima de la baldosa cerámica [5].



**Figura 5.** Aplicación del esmalte de manera tipo campana [5].

#### 3.1.3.4 Propiedades de cocción

Por último, en el proceso productivo se encuentra la cocción de las piezas siendo este paso uno de los más importantes donde el rango de temperaturas utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas es mostrado en la Figura 6, debido a que se consiguen las propiedades tecnológicas requeridas para su respectivo uso. Todo esto depende de la combinación de las materias primas presentes porque según su composición química y mineralógica van a sufrir diferentes transformaciones, el ciclo debe ser muy bien diseñado para minimizar los diferentes defectos que aparecen en el transcurso de la cocción simultánea del soporte y del esmalte (mono- cocción).

Cocción

Horno túnel de  
cocción (900-  
1250°C)

**Figura 6.** Terminación del diagrama de flujo del proceso cerámico.

Para poder cumplir con los estándares de calidad se deben de realizar diferentes controles sobre las diferentes propiedades tecnológicas del producto terminado, es por esto que es importante verificar las siguientes características técnicas:

- **Absorción de agua**

La absorción de agua es una medida utilizada para evaluar la fundencia y la porosidad abierta del material cerámico, la cual se define en porcentaje como la ganancia en peso que experimenta las piezas al introducirlas completamente en agua a temperatura de 100°C aproximadamente durante un periodo de tiempo determinado, por lo tanto, se describe mediante Ecuación 1 [1]:

$$AA (\%) = \frac{S-Q}{Q} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $S$  es el peso saturado y  $Q$  es el peso en quema.

- **Resistencia mecánica a la flexión**

La resistencia mecánica a la flexión es trascendental como medida del grado de compactación obtenido y como indicador del comportamiento del material tanto en el proceso productivo como en su aplicación, por lo tanto, es un requisito fundamental para poder cumplir con la normatividad, por lo tanto se calcula con la Ecuación 2 [5] :

$$R = F * \frac{L}{b} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $F$  es la carga de rotura expresada en Newtons,  $L$  es la separación de los rodillos de apoyo y  $b$  es el ancho de la probeta

- **Contracción lineal**

La contracción lineal es un indicativo del comportamiento del material durante la cocción, por lo que se debe realizar su control para poder mantener unas dimensiones estables de las piezas cerámicas, esta propiedad se evalúa mediante la variación de la longitud con la temperatura (Ecuación 3) , por lo tanto se define como [1]:

$$CL \% = \frac{Li-Lf}{Li} * 100$$

Ecuación 3

Donde  $Li$  es la longitud inicial y  $Lf$  es la longitud final de la probeta, esta ecuación sirve para calcular la contracción lineal tanto en verde como en quema.

- **Contenido de materia orgánica**

Las arcillas habitualmente utilizadas en la fabricación de revestimientos cerámicos suelen contener materia orgánica como impureza, los métodos alternativos para la determinación de la concentración de carbono orgánico presentes en las materias primas arcillosas son las pérdidas por ignición entre un rango de temperatura de 400 °C-500 °C donde se hace la medición de la pérdida de peso de la muestra después de realizar una combustión del material orgánico emitiendo CO<sub>2</sub>. Esta pérdida de peso está estrechamente relacionada con el contenido en materia orgánica, el cálculo se realiza mediante la Ecuación 4, la otra técnica consiste en la medida visual de la tendencia a la formación de "corazón negro" permitiendo una comparación cualitativa del contenido de materia orgánica presente en las arcillas, es un fenómeno que puede aparecer en las piezas cerámicas durante la cocción, la presencia de éste es debido a la cantidad de materia orgánica y óxidos de hierro presentes en la composición de las materias primas arcillosas, que promueven la aparición del corazón negro en el interior de las piezas, otras variables que pueden influenciar también son la velocidad del ciclo de cocción y la permeabilidad de las piezas [1]. En ocasiones se considera como un defecto ya que se manifiesta en hinchamiento de las piezas, alteración del tono del soporte o esmalte y deterioro de las características técnicas, sin embargo, en algunas piezas cuando la manifestación de este fenómeno es mínima la resistencia mecánica a la flexión disminuye, por lo que su presencia en estos casos es beneficiosa para el aumento de las propiedades técnicas.

$$MO \% = (W_{200^{\circ}C} - W_{440^{\circ}C}) * 100 / W_i$$

Ecuación 4

Donde  $W_{200^{\circ}C}$  es peso de muestra completamente seca,  $W_{440^{\circ}C}$  peso de la muestra luego de la combustión y  $W_i$  es el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente.

### 3.1.4 Determinación del contenido de carbonatos por calcimetría

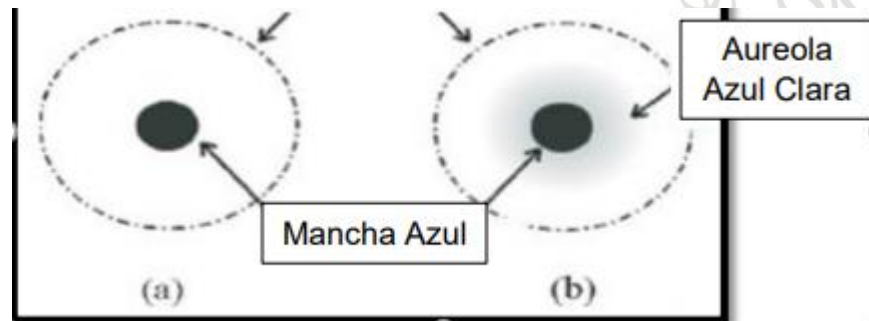
La determinación del contenido de carbonatos en materiales arcillosos, es de gran importancia en la fabricación de baldosas cerámicas, tener la comparación cuantitativa de la fracción de carbonatos permite una clasificación de estos materiales, además algunas propiedades de las arcillas se correlacionan con la cantidad de carbonatos. Así, el contenido de carbonato puede, influir en el grado de compresibilidad y expansividad de las arcillas lo que se verá reflejado en el comportamiento durante la cocción respecto a la contracción lineal y absorción de agua [7]. Por lo que se debe utilizar un método para su cuantificación, ya que por medio del DRX se dificulta por la superposición de reflexiones de los planos [3]. Una de las diferentes técnicas posibles a utilizar es el calcímetro de Bernard. Este método consiste en la liberación del  $\text{CO}_2$  al tratar la muestra con ácido clorhídrico. En un sistema cerrado, bajo presión constante y temperatura constantes, y suponiendo que la cantidad total de carbonatos determinada por la (Ecuación 5) son todos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ):

$$\text{CaCO}_3 (\%) = \frac{122}{T(K)} * \frac{V_i - V_f}{M_s} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $T(k)$  es la temperatura a la que se realiza el ensayo en grados kelvin,  $V_i$  es el volumen desplazado inicial,  $V_f$  es el volumen desplazado final y  $M_s$  son los gramos de material secos [7].

### 3.1.5 Superficie específica e índice de azul de metileno

La superficie específica de una arcilla es definida como el área de la superficie por unidad de masa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Comprende la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material. Ésta se puede determinar por medio del método de adsorción de azul de metileno el cual consiste en añadir una solución de azul de metileno a incrementos de volumen fijo a la muestra en suspensión de arcilla, los cationes van siendo absorbidos por las cargas negativas de la superficie de las arcillas hasta que las partículas se saturan de azul de metileno y muestran una aureola de color azul clara mostrada en la Figura 7, por lo tanto esto indica que se obtiene una cobertura total de la superficie específica del material arcilloso [8].



**Figura 7.** Método de mancha azul de metileno a) mancha azul b) aureola azul clara [7] editada.

En la Figura 7 se puede observar al lado izquierdo Figura 7a cuando aún las partículas no se encuentran saturadas por lo que se debe continuar con la adición de ml de solución de azul de metileno hasta que se muestre un resultado como el lado derecho, Figura 7b, donde se observa la aureola azul clara que determina la saturación de la muestra.

El valor del índice de azul de metileno se calcula usando la Ecuación 6:

$$IAM = \frac{V}{M_s} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $V$  es el volumen de la solución de azul de metileno añadido (ml) y  $M_s$  es la masa de la muestra seca del ensayo en (g).

La determinación de la superficie específica mediante la aplicación de adsorción de azul de metileno de un material se calcula por medio de la Ecuación 7:

$$S_e = K \cdot (N \cdot 0,5 \text{ ml}) \cdot N_{av} \cdot A_{am} \cdot \frac{1}{M_s} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $K$  es la concentración (mol/ml) de la solución de azul de metileno,  $N$  el número de incrementos de 0,5 ml de solución agregada a la muestra,  $N_{av}$  es el número de Avogadro,  $A_{am}$  es el área cubierta por un catión de AM ( $m^2$ ) y  $M_s$  son los gramos secos de la muestra [8].

### 3.1.6 Plasticidad

La plasticidad es una propiedad característica de los materiales arcillosos, que por lo general depende de su formación geológica y composición mineralógica [9]. Las diferencias de plasticidad se pueden evidenciar cuando el material entra en contacto con una cantidad limitada de agua, lo cual se produce un acercamiento de las partículas a través de las fuerzas cohesivas, lo que a su vez permitirá una facilidad al ser moldeada si tiene buena plasticidad reteniendo el agua en su estructura laminar y aumentando las distancia entre capas si existe la posibilidad, porque en materiales con poca plasticidad no presenta una expansión de su estructura lo que retienen poca cantidad de agua, por lo tanto ya no va ser tan fácil su moldeabilidad, y podría traer defectos asociados en un proceso de fabricación de revestimientos cerámicos por su inadecuada plasticidad que aporta en la pasta cerámica. Por esta razón, es importante la determinación de esta propiedad para el control de materiales arcillosos y pastas en la fabricación de baldosas cerámicas. La plasticidad se podría definir como la capacidad de un material para ser deformado sin presentar ruptura a la hora de ser sometido a la acción de una fuerza sin perder la deformación sufrida luego de retirar la aplicación de la fuerza [10]. Para determinar esta propiedad se utilizó el método de Atterberg el cual se clasifica como un método indirecto que determina el intervalo de humedades en el que la masa arcillosa está en un estado plástico LL (límite líquido) y en un estado semisólido que consiste en el porcentaje mínimo de agua para ser moldeable LP (límite plástico). Las ecuaciones para realizar los cálculos son las siguientes:

$$LL, LP = \frac{Emh - Ems}{Ems - E} * 100$$

Ecuación 8

Donde  $Emh$  es el peso del envase más muestra humedad,  $Ems$  es el peso del envase más muestra seca y  $E$  es el peso del envase seco.

El índice de plasticidad ( $IP$ ) es determinado por la diferencia de los dos límites:

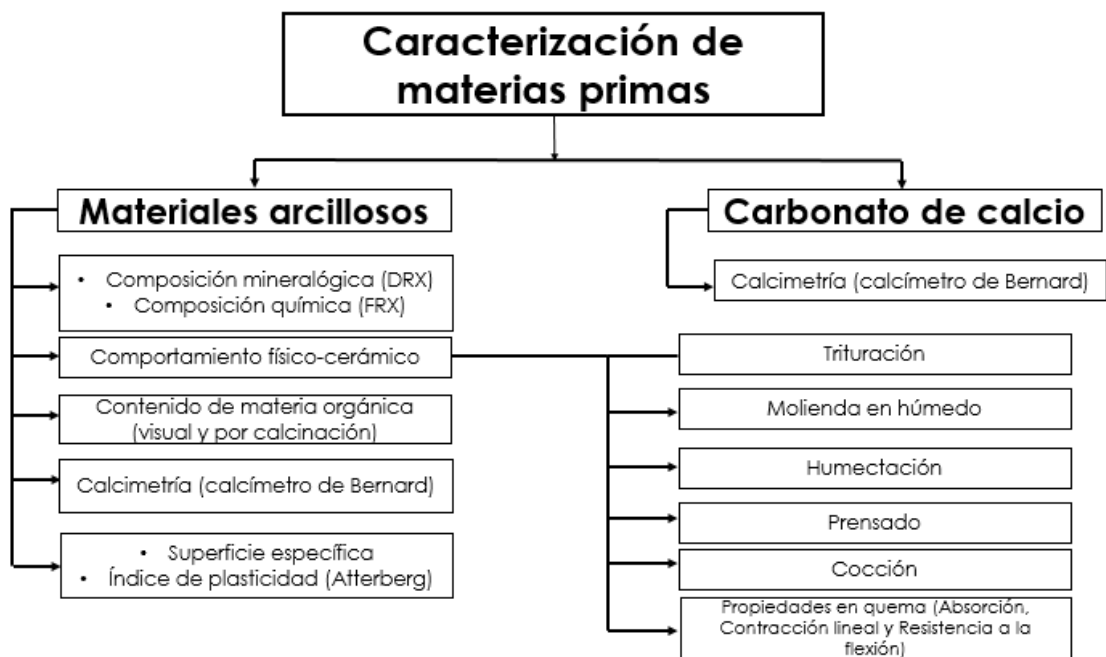
$$IP = LL - LP$$

Ecuación 9

## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Metodología

Para la caracterización de los materiales utilizados en el soporte de los revestimientos cerámicos, se comenzó inicialmente con la selección de materias primas presentes en la empresa EUROCERÁMICA S.A. y algunas alternativas elegidas por la misma (materiales arcillosos, carbonato de calcio), las cuales fueron caracterizadas química, física y mineralógicamente. Con estos resultados se conocieron mejor los materiales que hoy en día utiliza la Empresa y los que posiblemente están en estudio, para tener una mayor claridad de su comportamiento y de qué manera pueden aportar en la formulación de la pasta de la empresa, siempre buscando mejorar las propiedades técnicas o en ocasiones los costos, a estos materiales se les realizó diferentes pruebas de caracterización resumidas en la Figura 8.



**Figura 8.** Pruebas de caracterización utilizadas para cada materia prima.

#### 4.1.1 Selección de materias primas

Las materias primas presentes en la empresa se encuentran en el patio de arcillas y son provenientes de las minas de EUROGERÁMICA S.A. Se seleccionaron todas *in situ* para asegurar que las muestras correspondían a las que se estaban consumiendo en el proceso de producción. Los materiales alternativos se recibieron del área de geología y minas de la manera observada en la Figura 9 y Tabla 2, para luego realizar las diferentes pruebas de caracterización.

**Tabla 2.** Materias primas utilizadas [11].

Materia prima	Lugar de extracción	Código de identificación
Material arcilloso	Valparaíso	MB
Material arcilloso	Valparaíso	MN
Material arcilloso	Valparaíso	ML
Material arcilloso	Abejorral	MS
Material arcilloso	Abejorral	MP
Material arcilloso	Aguadas	MG
Material arcilloso	Amalfi	MT
Material arcilloso	Arcabuco	MAP
Carbonato de calcio	Muestra suministrada	CA



**Figura 9.** Muestra recibida.



## 4.1.2 Caracterización

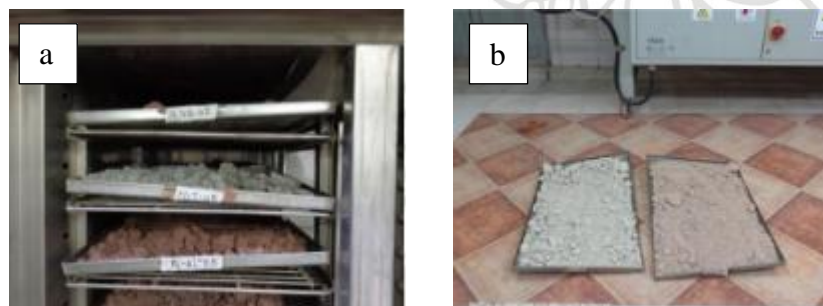
### 4.1.2.1 Caracterización química y mineralógica

Las técnicas de caracterización para el análisis químico y mineralógico fueron realizadas por un laboratorio que se encuentra ubicado en la ciudad de Bogotá. El análisis químico el cual se hizo a las materias primas seleccionadas, fue realizado mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en un espectrofotómetro Bruker. El análisis mineralógico, se hizo por DRX, en un equipo con las siguientes condiciones de funcionamiento: intensidad de 20 mA y un voltaje de 40 Kv, en un intervalo de  $2\theta$  de 5 a 70°; utilizando el equipo X'pert PRO MPD panalytical con un ánodo de cobre. Para la identificación y análisis mineralógico de forma cualitativa se utilizó el software X'pert High score y la base de datos PDF2, además la semicuantificación de las fases cristalinas se realizó utilizando el software de distribución libre "MAUD".

### 4.1.2.2 Caracterización físico-cerámica

#### 4.1.2.2.1 Secado de la muestra

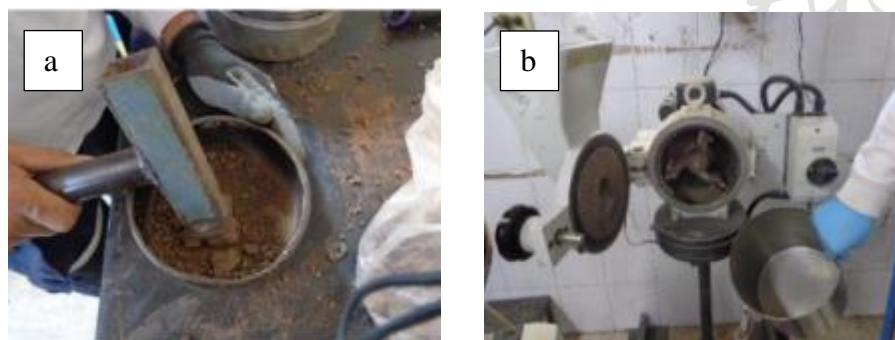
Las muestras recibidas fueron vaciadas en bandejas, a las muestras con tamaño de partícula grande se les realizó una trituración inicial de manera manual, disminuyendo el tamaño de partícula, para ponerlas a secar en la estufa DIES a 150 °C, durante 10 h. Luego se sacaron y se dejaron enfriar en flujo natural en el área del horno aproximadamente 1 h como se muestra en la Figura 10.



**Figura 10.** Secado en a) estufa DIES b) flujo natural.

#### 4.1.2.2 Trituración

Los fragmentos más grandes de la muestra, se redujeron de forma manual con uno de los martillos y una coquilla metálica, para poder ser introducidos en la trituradora RETSCH (ver Figura 11).



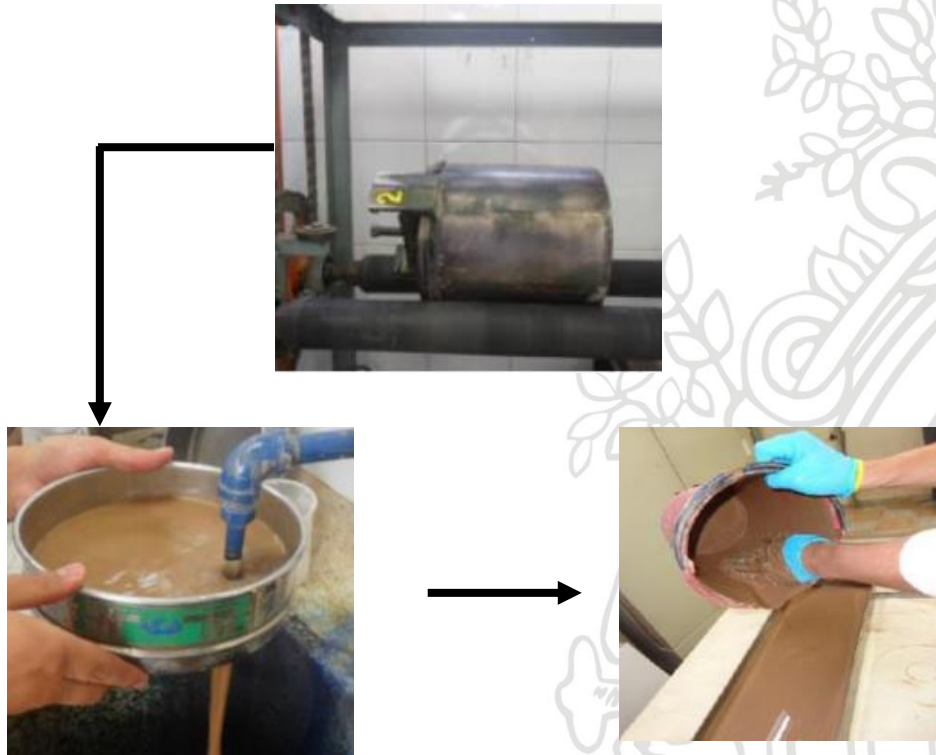
**Figura 11.** Trituración a) manual b) trituradora RETSCH.

#### 4.1.2.2.3 Molienda

Antes de iniciar el cargue del molino se tomó el porcentaje de humedad del triturado pesando 100 g de muestra y se secó durante 1 h en la estufa DIES a 150 °C, posteriormente se inició el cargue del molino pesando la cantidad de silicato, los ml de agua a cargar y los gramos húmedos de la muestra.

Cada muestra permaneció en molienda diferentes tiempos, se descargó la barbotina del molino en un balde, se hizo pasar a través de una malla ASTM N°16. Se midieron algunas condiciones de molienda, la densidad con ayuda de un picnómetro, el residuo sobre malla ASTM N°270 como se observa en la Figura 12, se secó el residuo en la estufa DIES a 150 °C hasta que estuviera totalmente seco. Para poder determinar el residuo que debe estar en un rango de aceptación de 13.5 - 15.5 g, en caso de estar por encima de estos valores se volvía a moler y si estaba por debajo se descartaba la barbotina porque no estaba en el rango aceptable. La medida de la viscosidad se hizo por medio de una copa Ford ASTM N°4 tomando el tiempo en s con un cronómetro. Por último, se tomaron 10 g de la barbotina para determinar el porcentaje en peso de los sólidos, se secaron en la estufa DIES a 150 °C hasta que estuviera completamente seca. Finalmente se descargó la muestra para ser

secada en la estufa DIES a 150°C aproximadamente 6 h y luego se dejó enfriar en flujo natural en el área del horno durante 1 h.



*Figura 12. Proceso de molienda.*

#### **4.1.2.2.4 Trituración de barbotina en seco**

Se organizó la trituradora Restch limpiándola y colocando la malla ASTM N°20 como se muestra en la Figura 13 y se inició la trituración del material con un martillo de manera manual, luego se cerró la trituradora, se encendió y depositó la muestra a través de la tolva. Por último, se traspasó el triturado a un recipiente plástico. Esto se hace con el fin de tener el material de forma particulado, como alternativa al proceso de atomización que se da a nivel industrial en la Empresa y poder continuar con el proceso cerámico a nivel de laboratorio.



**Figura 13.** Trituradora Retsch con malla ASTM N°20.

#### 4.1.2.2.5 Humectación

Se pesaron 100 g de muestra en un plato cerámico, se secaron en un horno microondas durante 4 min con una potencia de 6, determinando de esta manera la humedad presente en la muestra.

La humedad de la muestra se trabajó en un rango entre 6,4-9,1 % en peso, y así tener la muestra en buenas condiciones de prensado en el cual se requiere una buena compactación de las muestras.

Finalmente se realizó un tamizado a la muestra humectada, empleando una malla ASTM N°20 en un vibro tamiz para asegurar una distribución de tamaño de partícula y una buena homogenización de la muestra como se observa en la Figura 14, posteriormente se procedió a verificar la humedad final.



**Figura 14.** Proceso de humectación.

#### 4.1.2.2.6 Prensado

Se realizó para la conformación de las probetas de cada muestra con tamaño aproximado de 10,8 x 5,7 cm, inicia con la homogenización de la muestra para asegurar que la humedad sea igual en todo el material, luego se pesaron de 90 a 91 g del mismo (Figura 15), para iniciar el prensado de 13 probetas ( 10 se enumeraron del 1 al 10 con un valor de densidad de 2,05 g/cm<sup>3</sup> ,además, dos de ellas se marcaron como deformación pirolástica 1 y 2, finalmente la probeta número 13 se rotuló como núcleo negro cuya densidad es diferente a las 12 placas anteriores con un valor de 2,12 g/cm<sup>3</sup>. La presión de compactación utilizada varió dependiendo el material en rango amplio 20-120 bar, ajustando con el fin de cumplir con el parámetro de densidad.

Al finalizar el prensado de las probetas de las placas se procede a medir con ayuda de un calibrador digital, la longitud de las placas con el fin de determinar la contracción en seco. Por último, se procede a introducir las probetas a la estufa DIES a 150 °C durante 2 h.

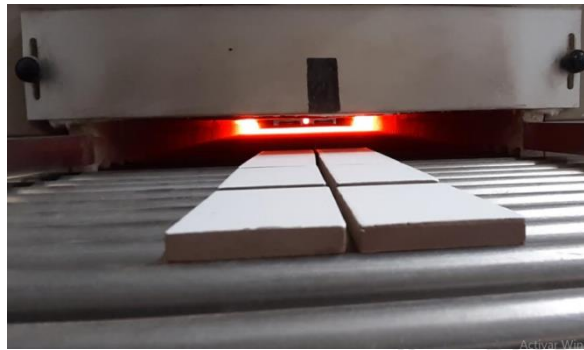


**Figura 15.** Proceso de prensado.

#### 4.1.2.2.7 Cocción

El horno del laboratorio cuenta con 6 zonas, las cuales se distribuyen en: 2 zonas de precalentamiento, 2 zonas de quema y 2 zonas de enfriamiento. Las zonas de precalentamiento y enfriamiento se dejaron constantes mientras que las zonas de quema fueron modificadas dependiendo de qué probeta se estaba quemando. La curva de cocción fue la siguiente: precalentamiento 850 °C - quema 1115 °C, 1130 °C, 1140 °C, 1165 °C y 1185 °C y zona de enfriamiento de 580 °C. El tiempo de permanencia en el horno fue de 63 min para la mayoría de probetas, en la única que se realizó a diferente tiempo de permanencia

fue el núcleo negro, la cual tuvo solo 28 min en el horno de rodillos de laboratorio mostrado en la Figura 16. Todo esto se realizó para la construcción de curvas de gresificación, pero la temperatura determinante es a 1140 °C porque es la que simula el proceso productivo en planta.



**Figura 16.** Proceso de cocción en horno de laboratorio.

#### 4.1.2.2.8 Propiedades de cocción

A los materiales que se les realizó el control físico cerámico posterior al tratamiento de cocción se les determinaron algunas propiedades físicas que se detallan a continuación.

- **Contracción en quema y pérdidas por ignición**

Después de la cocción se dejó enfriar por 15 min hasta alcanzar la temperatura ambiente, midiendo la longitud de las probetas utilizando un calibrador de 0.1 mm de sensibilidad, de esta manera se halló la contracción lineal en quema utilizando la Ecuación 4 y finalmente se pesaron para determinar las pérdidas por ignición que sufrieron durante todo el proceso de cocción.

- **Absorción**

La absorción de agua se midió de acuerdo a la norma ASTM C373-88 [12], lo que implicó secar las muestras de ensayo a masa constante, hervir en agua durante 2 h y sumergidas en agua durante 6 h más a temperatura ambiente para luego determinar la masa saturada mientras estuvo suspendida en agua, expresando la absorción de agua con la Ecuación 1.

- **Resistencia a la flexión**

Para la determinación de la resistencia mecánica a la flexión de las probetas cerámicas, se utilizó el equipo universal de tres puntos mostrado en la Figura 17, que aplica una fuerza a una velocidad determinada en el centro de la pieza cerámica. Este ensayo se realizó a temperatura ambiente, donde se obtiene el valor de resistencia mecánica tras aplicar la Ecuación 2.



*Figura 17. Flexómetro de tres puntos.*

- **Núcleo negro**

Las placas de núcleo negro se partieron por la mitad con una cortadora manual, determinando y clasificando la intensidad del contenido de núcleo negro en la pieza, si la intensidad es muy alta se pone si existe, si la intensidad es leve se pone como traza y si es muy baja o nula se pone no existe. Todo esto se determina de manera visual, es decir, se observa qué tanto se oscurece el centro de la probeta, como se puede ver respectivamente en la Figura 18 donde existe una disminución de la intensidad en las muestras de izquierda a derecha, esta clasificación es un procedimiento estandarizado en la Empresa.



**Figura 18.** Núcleo negro.

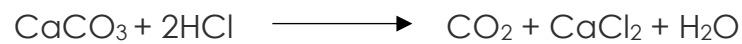
#### **4.1.2.3 Contenido de materia orgánica**

La determinación del porcentaje en peso de materia orgánica por calcinación de las materias primas arcillosas se determinó de acuerdo a la norma ASTM D2974-14 [13]. Se pesan 10 g de muestra en un crisol de alúmina obteniendo el peso inicial de la muestra más el crisol, antes de introducirlas en el horno eléctrico tipo mufla. A continuación, las muestras se someten a una temperatura de 200 °C durante 1 h, luego de estar sometidas a este ciclo se dejaron enfriar para luego ser pesadas de nuevo obteniendo el peso de la muestra más crisol totalmente seca, finalmente se someten a un ciclo de calentamiento de 440 °C durante 1 h promoviendo la combustión y repitiendo el procedimiento anterior se obtiene el peso final. Se hizo uso de la Ecuación 4 para medir el contenido de materia orgánica.

#### **4.1.2.4 Contenido de carbonatos**

Se determinó el porcentaje de carbonatos, generalmente son los carbonatos de calcio de las materias primas, haciendo uso del calcímetro de Bernard, mostrado en la Figura 19; donde la muestra se trató con ácido clorhídrico. En caso de que el material arcilloso tuviera carbonatos desprendía CO<sub>2</sub>, según la siguiente reacción que se llevó a cabo en el calcímetro:

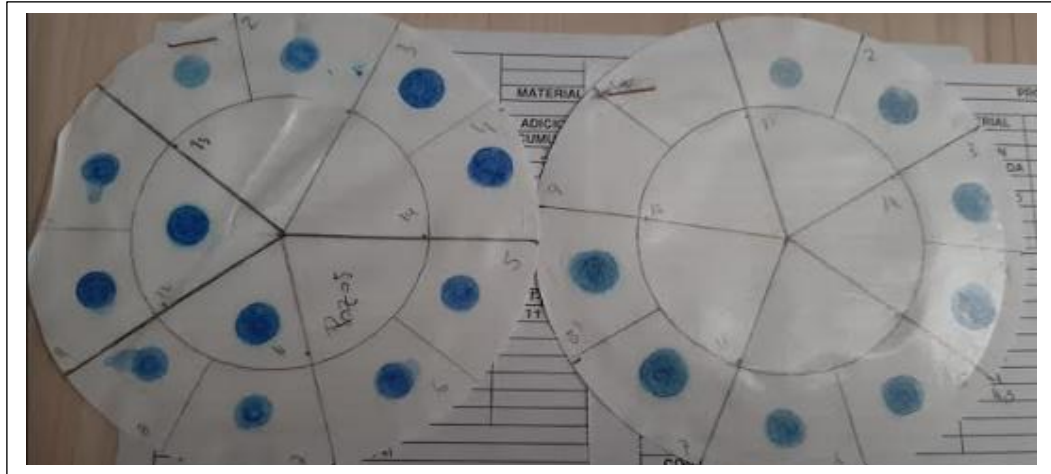




**Figura 19.** Calcímetro de Bernard.

#### 4.1.2.5 Superficie específica e índice de azul de metileno (IAM)

El índice de azul de metileno se determinó de acuerdo a la norma ASTM C837 [14], se realizó a materiales arcillosos pesando 1 g de material en un Erlenmeyer, agregando 90 ml de agua destilada y 3 gotas de silicato de sodio. Finalmente se agitó con un agitador magnético durante 20 min para que la muestra quedara uniformemente dispersa y se dejó en reposo de un día para otro, favoreciendo la dispersión total del material. En la Figura 20 se muestra un ejemplo de la ejecución del ensayo a dos muestras diferentes.



**Figura 20.** Ejemplo de dos muestras sometidas a método de azul de metileno.

#### 4.1.2.6 Índice de plasticidad

La determinación de los límites de Atterberg se determinó de acuerdo a la norma ASTM D4318 [15] utilizando el dispositivo llamado, Cazuela de Casagrande, mostrado en la Figura 21. Se realizó a materiales arcillosos con el fin de tener un mayor conocimiento de la tipología de arcillas que se utilizan actualmente en el proceso de producción de baldosas cerámicas en la empresa EUROCERÁMICA. El primer paso de este método de prueba es la preparación de la muestra la cual debe estar seca y debe ser pasante por malla ASTM N°40, la cantidad de muestra necesaria para cada análisis, límite líquido y límite plástico son 100 g y 20 g respectivamente.



**Figura 21.** Equipos para el ensayo de límites de Atterberg [16].

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 Composición química y mineralógica

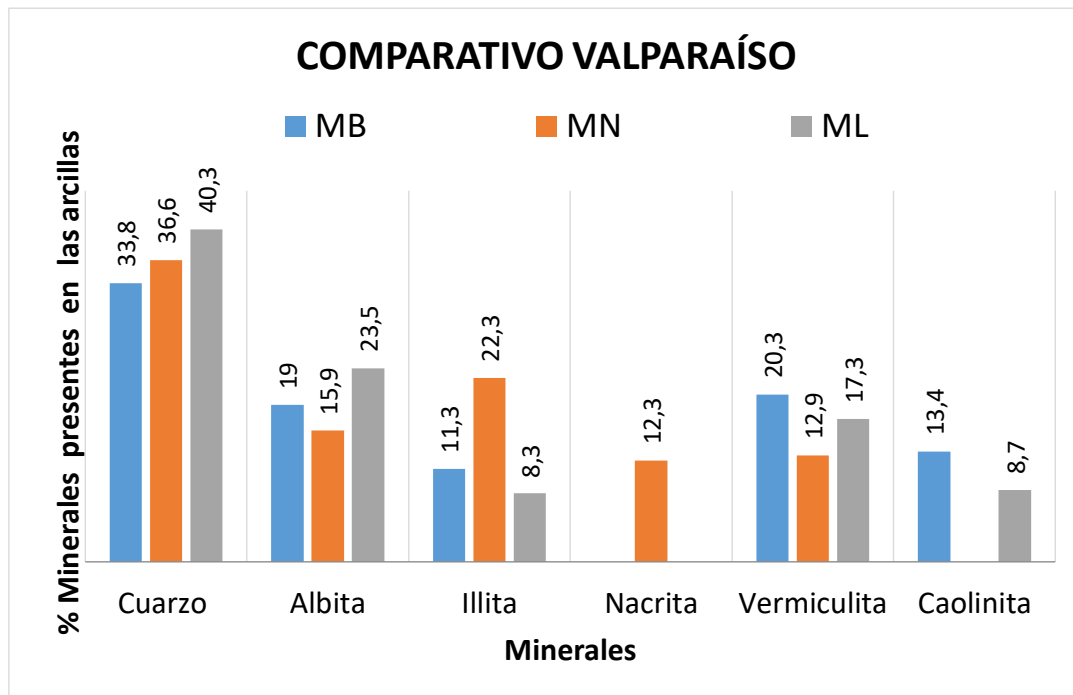
La composición química de los materiales arcillosos fue determinada por la técnica de FRX los resultados obtenidos son mostrados Tabla 3. Es necesario decir que la técnica no es exacta totalmente tiene un error asociado del 3 al 5%, también es importante mencionar que la técnica no cuantifica el porcentaje de carbono presente en las diferentes muestras [17].

**Tabla 3.** Composición química de los materiales arcillosos % en peso.

Materiales arcillosos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PPC
<b>MB</b>	56,9	16,7	10,25	2,25	3,7	1,1	1,25	0,8	6,7
<b>MN</b>	62,4	15,2	9,6	1,25	3	1,55	1,05	0,75	4,9
<b>ML</b>	65,4	13,7	7,65	2,05	2,7	1,3	1	0,7	5,2
<b>MG</b>	77,8	12,05	1,85	0,035	0,45	0,4	1,35	0,55	3,25
<b>MS</b>	65,1	17,35	7,3	0,025	0,65	0,5	2,75	1,1	5,15
<b>MP</b>	61,2	20,45	7,25	0,015	0,55	0,35	3,2	1,1	5,65
<b>MAP</b>	50,5	39,55	1,55	0,09	1,1	0,08	0,31	0,74	6,1
<b>MT</b>	65,1	19,9	4,55	0,02	0,5	0,15	2,55	1,05	5,9

Se puede observar que existe un alto contenido de silicio y aluminio, al igual que un alto porcentaje de hierro en la mayoría de arcillas lo que podría justificar el color rojo característico. Entre los otros componentes importantes están los óxidos alcalinos, que pueden favorecer la fundencia del material y la vitrificación a menor temperatura, están presentes de manera significativa en las tres primeras arcillas. Se ha encontrado que esto último está relacionado con la presencia de illita y feldespato [2].

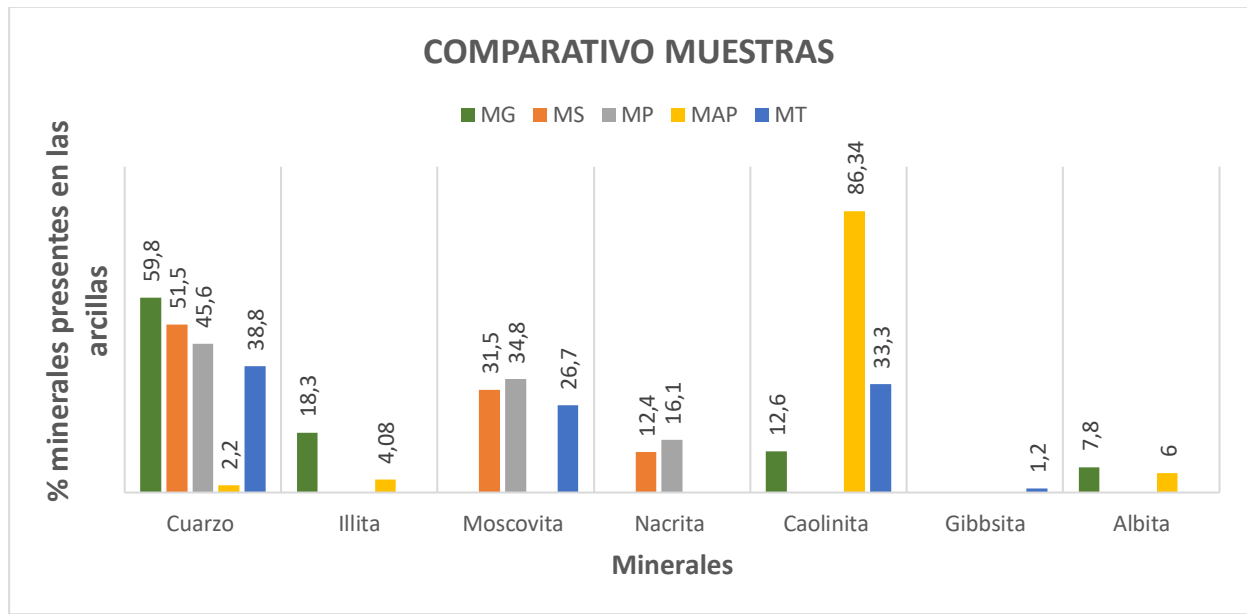
Los resultados del análisis mineralógico DRX que se observan en la Figura 22 y Figura 23, presentan las fases cristalinas más predominantes de los difractogramas de cada material. En la Figura 23 se relacionan tres materiales arcillosos que son de la misma mina, por esta razón se realizó en una figura aparte para poder facilitar la comparación y poder determinar las pequeñas diferencias que son importantes en las propiedades físico-cerámicas de los materiales y en la Figura 24 se realiza el análisis comparativo del resto de las arcillas.



**Figura 22.** Composición mineralógica de los materiales arcillosos de la misma mina.

Los resultados observados en la Figura 23, indican un contenido de cuarzo tolerable, ya que puede ser controlado por el flujo vítreo durante la cocción [2], que se produce por la presencia de illita y albita que aportan cantidades de K y Na que favorecen la sinterización de estos materiales. También es importante tener en cuenta que la cantidad de minerales como vermiculita e illita ayudan a las propiedades plásticas de las pastas cerámicas en verde. Por estas razones estas arcillas son favorables para el uso en piezas cerámicas ya que aportan vitrificación y plasticidad.

De la Figura 24 se puede observar, la presencia de cuarzo para todos los materiales arcillosos analizados, y la fase caolinita presente en las muestras y en algunas como nacrita, teniendo en cuenta que esta última es un polimorfo de la caolinita con la misma fórmula química, pero cristaliza en otro sistema cristalino. Todas las mencionadas y otras fases son el factor diferenciador en las propiedades físico-cerámicas como lo son contracción lineal, absorción de agua y resistencia mecánica a la flexión. Cabe anotar, que más adelante serán presentadas y relacionadas con la composición mineralógica de cada material.

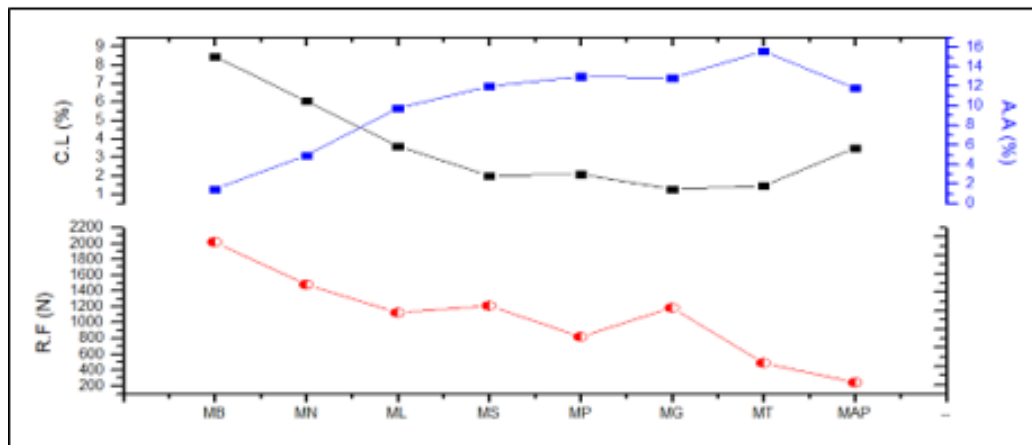


**Figura 23.** Composición mineralógica de los materiales arcillosos.

Muestras como MG que presentan un contenido alto de cuarzo podrían presentar grandes cambios de volumen por la transformación estructural del cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$  durante la cocción y enfriamiento de las piezas [3], viéndose manifestado en problemas de grietas y tensiones en el producto cerámico; por su parte un contenido alto de caolinita hace que se requieran temperaturas más elevadas porque es un mineral que aporta refractariedad al producto, por lo tanto su gresificación a temperaturas de cocción de producción de baldosas cerámicas no alcanza hacer completa lo que disminuye las propiedades técnicas de los productos como podría suceder con muestras como MAP.

## 5.2 Propiedades físico-cerámicas de los materiales arcillosos

En la Figura 24 se realiza una gráfica comparativa de las propiedades físico-cerámicas de los materiales arcillosos, donde en los ejes Y se grafica: CL: contracción lineal, AA: absorción de agua y RF: resistencia a la flexión. Esto se hace con el fin de identificar el comportamiento luego de la cocción a 1140 °C.



**Figura 24.** Propiedades físico-cerámicas de los materiales arcillosos a 1140°C.

Las muestras MB, MN y ML son arcillas que contienen minerales arcillosos illítico-vermiculita y la presencia del mineral albita (ver Figura 22), lo que incrementa la fundencia de las muestras y su plasticidad [1], [5]. Siendo estas las muestras con menor porcentaje de absorción, lo que posiblemente se debe a la facilidad de los agentes de flujo para fundir y reaccionar con otros componentes, promovándose la densificación de las muestras y reduciendo por tanto la porosidad y presentando una alta resistencia mecánica.

Las muestras MS y MP tienen una composición mineralógica muy parecida teniendo en común minerales como cuarzo, moscovita y nacrita ver (Figura 23) pero unas diferencias apreciables en algunas propiedades físico-cerámicas, como por ejemplo la resistencia mecánica a la flexión menor de MP. Todo esto podría ser explicado por varias razones, una de ellas es porque ésta tiene mayor contenido de mineral nacrita, generando un menor grado de sinterización en la muestra MP. Por lo tanto, una mayor absorción como se puede ver en la Figura 24 de la muestra MP, también por su mayor contenido de carbonato de calcio, ver Tabla 4, lo que incrementa la porosidad de la pieza y por último el núcleo negro menor en MP (como se podrá ver ítem 5.4.). Todas estas razones podrían explicar la disminución de la resistencia mecánica a la flexión de la muestra MP.

La muestra denominada MG presenta los valores más bajos de porcentaje de contracción en quema a 1140°C (ver Figura 24), debido a que es el material que presenta el mayor contenido de cuarzo (59,8% en peso), sin embargo, el cuarzo se encuentra en un tamaño de grano fino debido al proceso geológico [11], lo que favorece las reacciones con otros componentes como lo son los óxidos alcalinos aportados por el mineral arcilloso illítico, ya que cuando se encuentra en estado vítreo penetra en los poros abiertos, reduciendo

un poco la porosidad y favoreciendo a una buena resistencia mecánica.

La muestra denominada MT presentó, posiblemente un comportamiento refractario durante la cocción debido a la alta cantidad de caolinita (33,3% en peso) y el único con presencia de gibbsita (ver Figura 23), lo que genera una sinterización incompleta, resultando en una mayor porosidad de las muestras viéndose reflejado en la Figura 24, siendo la arcilla con mayor absorción y una baja resistencia a la flexión (15,59% en peso y 492,24 N) .

MAP es una muestra refractaria posiblemente por su alto contenido de alúmina de un 39,55% en peso (Tabla 3), además se observa que la caolinita es el mineral con más presencia en su composición mineralógica (86,34% en peso, Figura 24), su resistencia a la flexión es la más baja (242,87 N), lo que posiblemente es debido a que la fundencia de este mineral es baja a 1140°C lo que dificulta la sinterización de este material a estas temperaturas.

Según estos resultados cada material tendría un aporte en las propiedades de resistencia mecánica, absorción y contracción luego de cocción, que son necesarias a la hora de realizar pastas semigres, porque se debe encontrar un balance el cual sirva para cumplir con la normativa. Cada material debería tener un límite máximo y mínimo a la hora de diseñar formulaciones porque si se encuentra en altos contenidos podría traer defectos lo que afectaría la producción. Estos límites se podrían definir teniendo en cuenta que los materiales MB, MN y ML que aportan plasticidad y fundencia podrían aumentar la contracción lineal, así mismo la deformación pirolástica.

El material nombrado MG es un material que presenta buenas propiedades luego de cocción como poca contracción y buena resistencia mecánica, pero tiene una restricción que debe tenerse en cuenta como lo es su coeficiente de dilatación térmica, lo que se atribuye a un cambio de volumen en el material debido a la transformación del cuarzo durante el proceso de cocción.

El material MT es un material que se podría considerar como estabilizador debido a su baja contracción lineal pero su aporte en el aumento de propiedades mecánicas es bajo, al igual que el material MAP a causa de que son materiales posiblemente refractarios por el alto contenido de caolinita (33,3 y 86,34 % en peso respectivamente, Figura 24), siendo los materiales con menor resistencia a la flexión a 1140°C.

### 5.3 Contenido de $\text{CaCO}_3$ en las muestras arcillosas

El calcio podría estar presente como carbonato de calcio o en la moscovita como fase amorfa en las muestras de arcilla [3], por análisis químico FRX los óxidos de calcio no superan el 3% ver Tabla 3 , por lo que dificulta la determinación de carbonato de calcio por medio de la técnica DRX [3]. Para poder cuantificar esta hipótesis, se realizó calcimetría por medio del calcímetro de Bernard a todas las muestras arcillosas y una muestra de carbonato de calcio, para determinar la proporción de  $\text{CaCO}_3$  en las muestras arcillosas y la pureza en la caliza respectivamente. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentaje de  $\text{CaCO}_3$  en las muestras arcillosas.

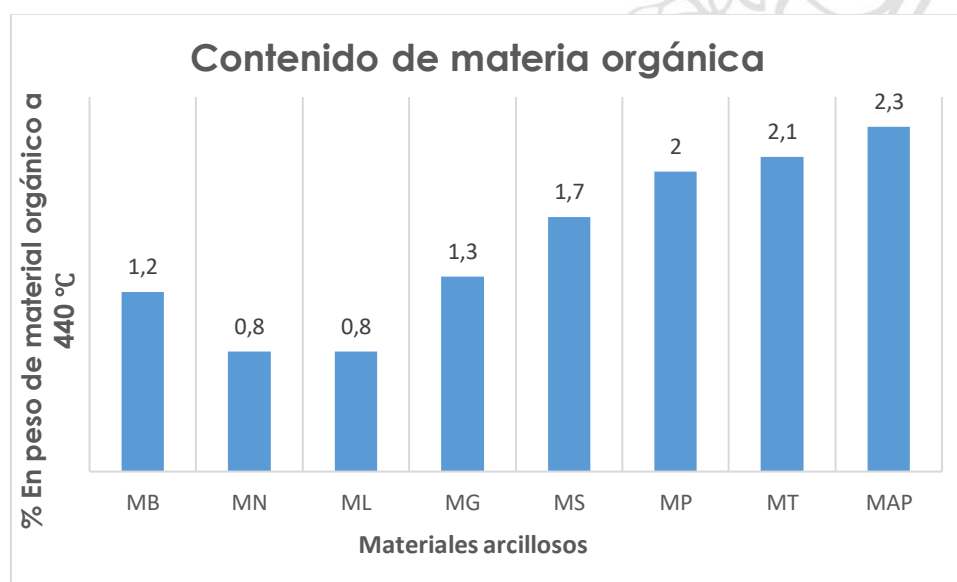
Material	%volumen $\text{CaCO}_3$
Carbonato de calcio	76,86
MB	0,57
MN	0,82
ML	1,83
MG	0,11
MS	0,15
MP	0,31
MAP	0,22
MT	0,11

De la Tabla 4 se puede evidenciar que efectivamente si hay presencia de carbonato de calcio en los materiales arcillosos como se esperaba por el análisis químico y que MB, MN y ML presentaron la mayor cantidad, sin embargo, ningún material arcilloso supera el 2,0 % a diferencia de la muestra de caliza que tiene un 76,9 % de pureza. Para esta cantidad de carbonato de calcio obtenido se puede clasificar los materiales arcillosos como no calcáreos. Estos datos de la Tabla 4 podrían aportar un conocimiento importante sobre los materiales arcillosos al momento de seleccionar materias primas. Un primer aspecto destacable es que un material con menor contenido de  $\text{CaCO}_3$  (MG, MS, MT y MAP) conllevará a un menor consumo energético del proceso de cocción (reacción endotérmica para la descomposición del carbonato) [3]; sin embargo, si la finalidad es obtener un producto con cierta porosidad, como suele suceder en algunos cerámicos esmaltados (introducen caliza en la pasta para generar este efecto) su presencia podría ser benéfica; en el caso de las muestras de estudio según lo anterior sería ventajoso usar MB, MN, ML, MP y caliza aunque los tres primeros por su alto contenido de fase vítrea su porosidad es reducida [3].



#### 5.4 Relación de materia orgánica con defecto de corazón negro en las muestras arcillosas

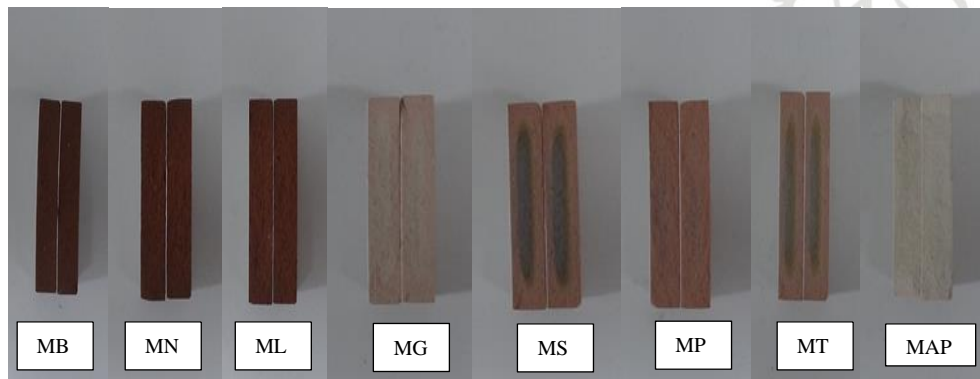
La materia orgánica de las muestras arcillosas está relacionada con el carbón orgánico presente como impureza, el cual fue cuantificado con la norma ASTM D29974-14, para conocer la concentración de esta variable que tiene cada muestra. Los resultados obtenidos están en la Figura 25, siendo importantes para las formulaciones de pastas cerámicas, porque podría evitar defectos en las piezas como lo es el núcleo negro que en ocasiones puede generar disminuciones en las propiedades físico-cerámicas, estéticas de los productos y explosiones de las piezas en el interior del horno.



**Figura 25.** Contenido de materia orgánica en las muestras arcillosas

El método utilizado para la determinación del material orgánico puede tener algunas alteraciones en los resultados cuando se trata de minerales arcillosos como lo son los del grupo de las esmécticas y micas que pueden comenzar a perder agua estructural a esta temperatura de 440°C como pasa con las muestras MB, MN y ML que tienen presencia de vermiculita e illita en su composición mineralógica y, por lo tanto, se puede aumentar la pérdida de peso obteniendo un valor de materia orgánica mayor del que realmente tiene.

La Figura 26 muestra el núcleo negro de las probetas de las diferentes materias primas arcillosas utilizadas para la fabricación baldosas cerámicas en la empresa EUROCERÁMICA S.A. La prueba de núcleo negro, está relacionado con la cantidad de materia orgánica (% en peso de carbono) y está en el mismo orden que se presentan en la Figura 25, para poder observar una relación de la medida cuantificada y visual.



**Figura 26.** Corazón negro en los materiales arcillosos.

En la Figura 26 se puede comprobar que generalmente existe bastante relación entre el núcleo negro formado en las probetas y el contenido de materia orgánica en las materias primas arcillosas, sin embargo, existen algunas excepciones como en la muestra MP que no presenta este defecto a pesar de que tiene alto contenido de materia orgánica, esto podría ser explicado debido a que este material tiene mayor porcentaje de carbonato de calcio (ver Tabla 4), lo que ayuda a la pieza a tener una mayor permeabilidad que favorece la oxidación completa del carbono y también puede existir una diferencia entre el material carbonoso presente como impureza, sufriendo éste una oxidación más rápida en el momento del ciclo de cocción por las diferencias de poder calorífico (Turba, Lignito, Hulla y Antracita) [18], lo que permite que se genere una oxidación completa del núcleo central. La diferencia de intensidad entre MS y MT que se esperaba que fuera más visible en esta última, esto se podría explicar debido a la elevada permeabilidad, ver Figura 24, que presenta la muestra MT por su composición mineralógica, ver Figura 23, pero de igual modo presenta buena cantidad de núcleo negro.

## 5.5 Superficie específica de los materiales

La Tabla 5 presenta la superficie específica y el índice de azul de metileno para los materiales arcillosos, los cuales son resultados que pueden dar conocimiento de la calidad y cantidad de material arcilloso presente en cada muestra estudiada.

**Tabla 5.** Superficie específica e índice de azul de metileno.

<b>Materiales</b>	<b>Índice de Azul de Metileno (ml/g)</b>	<b>Superficie específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>MB</b>	13,78	168,62
<b>MN</b>	9,18	112,41
<b>ML</b>	8,76	107,26
<b>MG</b>	2,53	30,91
<b>MS</b>	3,03	37,09
<b>MP</b>	4,04	49,46
<b>MAP</b>	8,08	98,91
<b>MT</b>	2,02	24,73

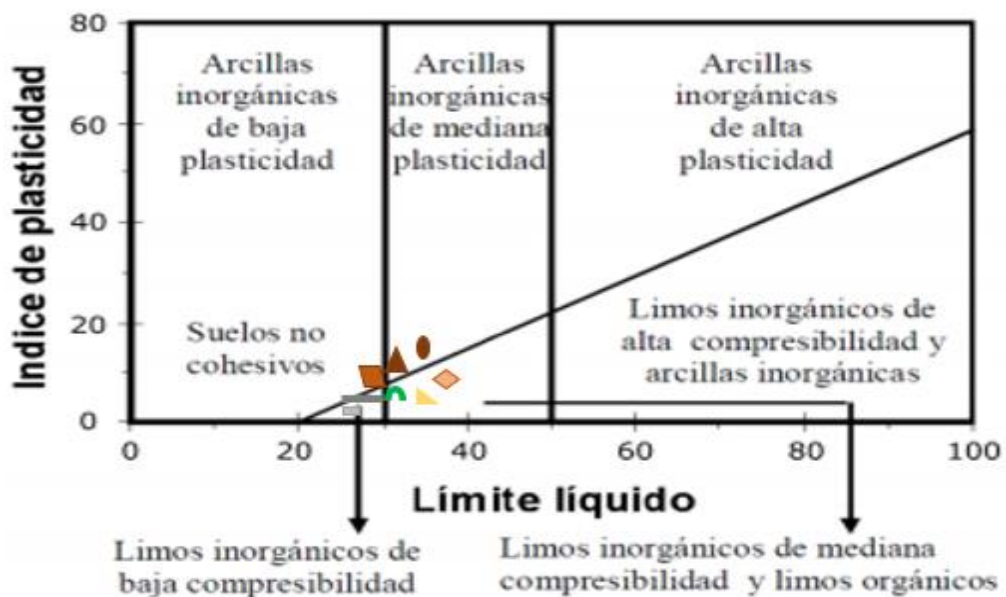
De los resultados se puede observar la influencia que tiene la composición mineralógica de las muestras en este método alternativo, en el cual se observa que las tres primeras muestras y MAP son las de mayor material arcilloso teniendo más partículas de un tamaño inferior a 2 micras, además estas partículas presentan una estructura mineralógica laminar donde la distancia interlaminar puede ser mayor para las muestras estudiadas con fases cristalinas del grupo de las esmécticas y micas (MB, MN y ML) que presentan un estructura trilaminar y una mayor distancia entre capas [5], ver Figura 2; lo que permite la facilidad de entrada de mayor cantidad de azul de metileno y aumenta el valor de la superficie específica, por el contrario, la caolinita tiene una estructura bilaminar lo que genera una menor distancia interlaminar en la organización mineralógica, siendo esto la explicación de la menor adsorción de MAP respecto a las tres primeras que son los de mayor superficie específica e índice de azul de metileno. Para los otros materiales que su valor es menor; se atribuye que es debido a la cantidad de cuarzo, considerado un material no arcilloso lo que puede generar una saturación más rápida de las partículas ya que la capacidad de adsorción disminuye, lo que hace que empiece a aparecer la aureola alrededor del punto final en menores incrementos de azul de metileno [8],[19].

## 5.6 Índice de plasticidad

Los límites de Atterberg permiten determinar el índice de plasticidad que se presentan en la Tabla 6, y con estos parámetros se puede realizar una clasificación de cada material arcilloso, ubicándolos sobre el diagrama de Casagrande, como se observa en la Figura 27; donde los materiales de estudio tienen un rango de plasticidad de arcillas inorgánicas de mediana plasticidad hasta limos inorgánicos de baja compresibilidad.

**Tabla 6.** Clasificación de materias primas arcillosas por plasticidad.

Material	Símbolo	Clasificación	IP
MB	●	Arcilla inorgánica de mediana plasticidad	10,3
MN	▲	Arcilla inorgánica de mediana plasticidad	8,3
ML	▾	Arcilla inorgánica de baja plasticidad	7,4
MS	▲	Limos inorgánicos de mediana plasticidad	5,7
MP	◇	Limos inorgánicos de mediana plasticidad	5,9
MG	■	Limos inorgánicos de baja plasticidad	0,7
MT	—	Limos inorgánicos de baja plasticidad	2,7
MAP	◌	Limos inorgánicos de mediana plasticidad	5,3



**Figura 27.** Diagrama de Casagrande [17] editada.

El material MG fue el que presentó menor índice de plasticidad y mayor dificultad a la hora de realizar el ensayo, esto se debe a la gran cantidad de cuarzo ver

**Figura 23**, y es por esta razón que no retiene el agua necesaria para poder adquirir una suficiente plasticidad que facilite realizar la

determinación del límite líquido, por lo que se clasifica como la materia prima más desgrasante con respecto a las otras arcillas. Estos resultados tienen coherencia con los análisis de composición mineralógica y área superficial (ver Figura 22,

**Figura 23** y Tabla 5 respectivamente), porque entre mayor área superficial implica mayor plasticidad lo que se evidencia con el material MB y los otros materiales también tienen relación respecto a estas propiedades.

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se evidenció que las materias primas arcillosas tienen una variabilidad en la composición mineralógica provenientes de las diferentes minas de la empresa EUROCERAMICA S.A. Con este trabajo de este semestre de industria, se podría tener claridad sobre cada materia prima que se desee utilizar.
- Se logró mayor conocimiento sobre las propiedades físico-químicas de los materiales arcillosos con las pruebas realizadas de plasticidad, calcimetría, índice de azul de metileno y contenido de materia orgánica. Estos datos son importantes para la toma de decisiones en el momento de realizar formulaciones de pastas cerámicas.
- Se clasificaron los materiales arcillosos por plasticidad, refractarios y estabilizadores, los que aportan la mayor plasticidad y fundencia son MB, MN y ML; MG un material desgrasante, MT un material estabilizador, MAP material refractario y MP, MS son materiales de mediana plasticidad con alto contenido de materia orgánica.
- Los materiales arcillosos analizados se caracterizaron por tener bajos contenidos de carbonatos <2,0% en peso, acorde con los resultados de calcimetría lo que permite clasificarlas como arcillas no calcáreas.
- Se encontró en la Empresa que el método de azul de metileno puede ser una prueba rápida utilizada para la aprobación y seguimiento de arcillas, para determinar la variabilidad en el tiempo del material arcilloso y además sirve como comparativo entre formulas identificando la diferencia de material arcilloso presente en la composición.
- Se recomienda para una caracterización más profunda realizar técnicas como un SEM para poder ampliar el conocimiento de la formación de fases de cada material arcillosos.

## 7. REFERENCIAS

- [1] J. A. Barba, V. . Beltrán, C. . Feliu, F. J. . García-Ten, E. J. . Sánchez, and V. Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas-2ª ED*. Instituto de Tecnología Cerámica, 2000.
- [2] A. Manni, A. Elhaddar, A. El Bouari, I. E. El Amrani El Hassani, and C. Sadik, "Complete characterization of Berrechid clays (Morocco) and manufacturing of new ceramic using minimal amounts of feldspars: Economic implication," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 7, pp. 144–153, Dec. 2017.
- [3] D. C. Alvarez-Rozo, J. Sánchez-Molina, F. A. Corpas-Iglesias, and J. F. Gelves, "Características de las materias primas usadas por las empresas del sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta (Colombia)," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 57, no. 6, pp. 247–256, Nov. 2018.
- [4] M. De Educación, A. E. Sileoni, L. María, R. Almandoz, and I. R. Díaz, "Autoridades Presidente de la Nación Dra. Cristina Fernández de Kirchner."
- [5] S. A. SACMI IBERICA, "Tecnología cerámica aplicada.," 666.3., S. L. Faenza Editrice Iberica, Ed. 2004.
- [6] B. Biswas *et al.*, "Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 14. The Royal Society of Chemistry, pp. 3740–3770, 15-Jul-2019.
- [7] F. Lamas, C. Irigaray, C. Oteo, and J. Chacón, "Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls," *Eng. Geol.*, vol. 81, no. 1, pp. 32–41, Sep. 2005.
- [8] C. BARBOSA BASTO and S. ROMERO CAJAMARCA, "Determinación de la superficie específica en suelos caoliníticos y bentoníticos mediante la aplicación de adsorción de azul de metileno aplicando diferentes gradientes térmicos.," 2017.
- [9] C. de Oliveira Modesto and A. M. Bernardin, "Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method," *Appl. Clay Sci.*, vol. 40, no. 1–4, pp. 15–19, Jun. 2008.
- [10] F. GINES, C. FELIU, J. GARCIA-TEN, and V. SANZ, "Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 36, no. 1, pp. 25–30, 1997.
- [11] C. M. Ríos, "Uso de materias primas colombianas para el desarrollo de baldosa cerámicas con alto grado de gresificación.," 2009.
- [12] W. Loop, S. Steel, B. Container, H. Source, P. Vessel, and V. Pump, "Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products 1," pp. 1–5, 2016.
- [13] ASTM International, "ASTM D2974-13, Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, ASTM International," *ASTM Book of Standards*, vol. 04.08, no. 2013. p. 4, 2013.
- [14] ASTM, "Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay 1," 2015.
- [15] ASTM International, *D4318 - Standard Test Methods for Liquid Limit*,

- Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils*, vol. 04. 2010, pp. 1–14.
- [16] “Límites de Atterberg: Una guía de referencia rápida - COTECNO | Equipamiento Científico | Prospecciones, auscultación, geofísica, ingeniería.” [Online]. Available: <https://www.cotecno.cl/limites-de-atterberg-una-guia-rapida-de-referencia/>. [Accessed: 25-Aug-2019].
- [17] D. Z. Castrillón *et al.*, “CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE UN TIPO DE ARCILLA ROJA PROPIA DE LA REGIÓN ANDINA COLOMBIANA, EMPLEADA PARA LA PRODUCCIÓN DE LADRILLOS PARA CONSTRUCCIÓN THERMAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF A TYPE OF RED CLAY AT THE COLOMBIAN ANDEAN REGION, USED FOR THE PRODUCTION OF BRICKS FOR CONSTRUCTION,” 2016.
- [18] E. Barrachina Albert, “Valorización de arcillas españolas para su incorporación en la formulación de pastas cerámicas de cocción blanca,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, Nov. 2012.
- [19] J. L. Facultad, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. ad de Ingeniería. Centro de Estudios y Educación Continua., “Técnicas de empleo del azul de metileno para la caracterización de finos en materiales de ingeniería,” *Fac. Ing.*, vol. 18, no. 26, pp. 37–50, 2009.

