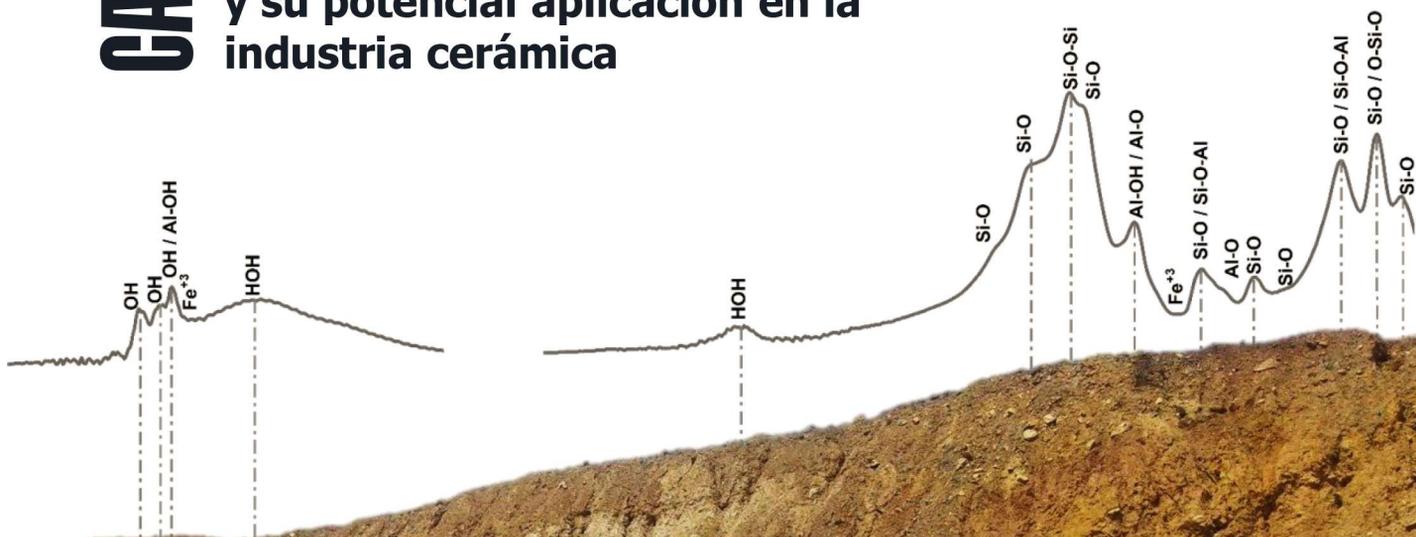


Vivianne Isel Cáceres | Amanda Lucía Chaparro García | Jorge Sánchez Molina

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS

y su potencial aplicación en la
industria cerámica



Universidad Francisco
de Paula Santander
Vigilada Mineducación

ISBN: 978-958-53581-3-3

SOBRE LOS AUTORES

Del libro

VIVIANNE ISEL GÁCERES



Química y Magister en Química de la Universidad de Pamplona, estudiante de Doctorado en Avances en Ingeniería de Materiales y Energías Sostenibles de la Universidad de Jaén - España.

Su experiencia profesional se ha enfocado especialmente en la industria cerámica, análisis cromatográfico de PCB's, implementación de la norma ISO/IEC 17025:2017 y dirección técnica de laboratorios.

Se destaca su experiencia como docente investigador en el área de caracterización de materiales cerámicos en el Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica de la Universidad Francisco de Paula Santander GITEC - UFPS.

Ha sido docente cátedra de la Universidad de Pamplona y Universidad Francisco de Paula Santander en el área de química. Ha sido co-investigador en 11 proyectos de investigación y desarrollo, co-autor de 2 artículos de investigación y ponentes en eventos científicos nacionales e internacionales.



AMANDA LUCÍA CHAPARRO GARCÍA

Química de la U. Industrial de Santander, Master en Ciencias por méritos en investigación de la U. de Massachusetts, PhD. En Química de la U. de Massachusetts.

Además de su experiencia profesional en la industria de Alimentos y Pesticidas, en los departamentos de control de calidad e investigación y desarrollo, cuenta con una amplia trayectoria investigativa en caracterización de polímeros y de arcillas, estudios de complejos de importancia ambiental por espectrometría de masas y estudios de la contaminación por metales pesados y técnicas para su remediación.

Es docente titular en el área química analítica de la U. de Pamplona, donde también se ha desempeñado como Directora de Departamento Biología- Química, Decana Facultad de Ciencias Básicas, Vicerrectora académica, Vicerrectora de Investigaciones y docente-Investigadora perteneciente al grupo de investigación en Recursos Naturales

Como resultado de su participación y colaboración en proyectos de investigación y desarrollo, ha sido ponente en 27 eventos académicos y co-autor de 17 artículos de investigación.

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS Y SU POTENCIAL APLICACIÓN
EN LA INDUSTRIA CERÁMICA**

**VIVIANNE ISEL CÁCERES
AMANDA LUCÍA CHAPARRO GARCÍA
JORGE SÁNCHEZ MOLINA**

DEDICATORIA

A Dios por permitirme realizar mis sueños día a día y por darme todo lo que he deseado siguiendo su voluntad. A mi esposo amado por tenerme tanta paciencia, por su amor incondicional, por apoyarme en todas las locuras que he deseado hacer y por todo el tiempo que he tenido que ausentarme. A mi mamá por ser ese apoyo incondicional, porque siempre está ahí ayudándome a salir adelante. A mis muñecos hermosos porque son la felicidad de nuestras vidas, porque han sacrificado parte de su tiempo para permitirme terminar este sueño.

Vivianne IseI Cáceres

A Dios fuente de todo conocimiento; a mis amados padres Juan B. Chaparro y Lucila García a quienes les debo todo lo que soy; a mi querido esposo Jesús Alberto Moreno Bayona y mis adorados hijos Carlos Alberto y María Lucía por su amor, comprensión y por siempre estar ahí apoyando todos mis proyectos.

Amanda Lucía Chaparro García

A mi hija Jessica Viviana Sánchez Zúñiga que es el motor de mi vida, por permitirme aún seguir soñando y dejar un legado de conocimiento para la juventud que le gusta las ciencias. A mi señora Janeth Lucia Zuñiga Lázaro por comprenderme cuando le dedico tiempo a la investigación. A Dios y la Virgen de Belen (la ojona) pro darme una segunda oportunidad en mi vida.

Jorge Sánchez Molina

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestros agradecimientos a:

La Universidad Francisco de Paula Santander, dirigida por el Dr. Héctor Miguel Parra López y la Universidad de Pamplona, dirigida por el Dr. Ivaldo Torres Chávez, por financiar el proyecto de investigación del que se deriva este libro.

Al Centro de Investigación de Materiales Cerámicos CIMAC de la Universidad Francisco de Paula Santander, por la colaboración en la realización de los análisis físico-cerámicos y dilatómétricos.

Al Laboratorio de Biocalorimetría de la Universidad de Pamplona, especialmente a la Dra. Diana Alexandra Torres Sánchez, por la colaboración en la ejecución de los análisis térmicos y espectroscopia infrarroja.

Al Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, especialmente al Dr. José Antonio Henao Martínez, por toda la colaboración prestada en el desarrollo de los análisis de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.

Al Laboratorio de Ingeniería Civil de la Universidad Francisco de Paula Santander, por su colaboración en la realización de los ensayos de plasticidad.

Al sector cerámico del Área Metropolitana de Cúcuta especialmente a las empresas que participaron, por su colaboración y disposición en el suministro de los materiales arcillosos para la ejecución de la investigación.

Al Grupo de Investigación de Recursos Naturales (GIRN) de la Universidad de Pamplona y al Grupo de Investigación de Tecnología Cerámica (GITEC), por su valioso apoyo en esta investigación.

CONTENIDO

CONTENIDO	3
LISTA DE FIGURAS	9
PRÓLOGO	18
RESUMEN	19
ABSTRACT	21
INTRODUCCIÓN	23
CAPÍTULO I. ARCILLAS	26
1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS	27
1.1 Clasificación geológica	27
1.2 Clasificación mineralógica	27
1.3 Clasificación según propiedades	28
2 ARCILLAS EN EL ÁREA METROPOLITANA DE CÚCUTA	28
2.1 Formación Guayabo (<i>Tmg</i>)	28
2.2 Formación León (<i>Tol</i>)	29
2.3 Formación Carbonera (<i>Tec</i>)	29
2.4 Materiales arcillosos empleados	29
3 APLICACIONES DE LAS ARCILLAS	31
4 CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS	34
CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	35
1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
1.1 Método de polvo desorientado	36
1.2 Método de agregados orientados	36
1.3 Condiciones de las mediciones	37
1.4 Análisis cualitativo	38
1.5 Análisis cuantitativo	38
1.6 Patrones de DRX por el método de polvo desorientado	38
1.7 Patrones de DRX por el método de agregados orientados	53
2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	59
2.1 Condiciones de las mediciones	60
2.2 Medición por transmitancia	60
2.3 Análisis cualitativo	60

2.4	Espectros de FTIR del polvo de arcilla	60
2.5	Espectros de FTIR del material calcinado	68
CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA		76
1	FLUORESCENCIA DE RAYOS X	76
1.1	Tratamiento de las muestras	77
1.2	Condiciones de las mediciones	77
1.3	Análisis cuantitativo	77
1.4	FRX de muestras arcillosas	77
CAPÍTULO IV.		85
CARACTERIZACIÓN TÉRMICA		85
1	DILATOMETRÍA	87
1.1	Condiciones de las mediciones	88
1.2	Tratamiento de las muestras	88
1.3	Análisis cualitativo	88
1.4	Análisis dilatométricos	88
2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	95
2.1	Condiciones de las mediciones	95
2.2	Análisis cualitativo	95
2.3	Termogramas de muestras arcillosas	95
3	CURVA DE COCCIÓN DISEÑADA	103
CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-CERÁMICA		106
1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	107
2	CONTROL DE HUMEDAD	108
3	RETENIDO SOBRE TAMIZ	108
3.1	Procedimiento	109
3.2	Resultados	109
4	DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA	110
4.1	Granulometría por hidrómetro	111
4.1.1	<i>Procedimiento</i>	111
4.1.2	<i>Resultados</i>	112
4.2	Granulometría por tamizado	115
4.2.1	<i>Procedimiento</i>	115

4.2.2	<i>Resultados</i>	116
5	PLASTICIDAD	117
5.1	Método de Pfefferkorn	118
5.1.1	<i>Procedimiento</i>	118
5.1.2	<i>Resultados</i>	119
5.2	Límites de Atterberg	120
5.2.1	<i>Límite Plástico (LP)</i>	120
5.2.2	<i>Límite Líquido (LL)</i>	121
5.2.3	<i>Índice de Plasticidad (IP)</i>	123
5.2.4	<i>Resultados</i>	123
6	SULFATOS SOLUBLES	125
6.1	Extracción de los sulfatos solubles	125
6.2	Cuantificación de los sulfatos solubles	125
6.3	Resultados	127
7	CARBONATOS	128
7.1	Procedimiento	129
7.2	Resultados	129
8	CONFORMADO DE LAS PROBETAS	130
9	CURVA DE BIGOT	132
9.1	Procedimiento	132
9.2	Resultados	133
10	ANÁLISIS FÍSICO CERÁMICO	135
10.1	Contracción lineal en secado	136
10.1.1	<i>Procedimiento</i>	136
10.2	Pérdidas por secado	136
10.2.1	<i>Procedimiento</i>	136
10.3	Curva de cocción	137
10.3.1	<i>Curva de cocción diseñada</i>	138
10.3.2	<i>Curva de cocción CIMAC</i>	138
10.4	Contracción lineal en cocido	139
10.4.1	<i>Procedimiento</i>	139
10.5	Pérdidas por calcinación	139
10.5.1	<i>Procedimiento</i>	139

10.6	Curva de gresificación	140
10.7	Resultados	140
CAPITULO VI CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA		147
1	SECADO A MASA CONSTANTE DE LAS PROBETAS COCIDAS	147
2	ABSORCIÓN DE AGUA	148
2.1	Procedimiento	148
2.2	Resultados	149
3	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN Y MÓDULO DE ROTURA	150
3.1	Procedimiento	150
3.2	Resultados	151
4	ABRASIÓN PROFUNDA	153
4.1	Procedimiento	154
4.2	Resultados	156
5	RESISTENCIA QUÍMICA	156
5.1	Procedimiento	156
5.2	Resultados	158
6	EFLORESCENCIA	159
6.1	Procedimiento	159
6.2	Resultados	161
CAPÍTULO VII EVALUACIÓN PARA POTENCIAL APLICACIÓN		163
CAPÍTULO VIII TRATAMIENTO ESTADÍSTICO		166
1	EVALUACIÓN TIPO A	166
2	EVALUACIÓN TIPO B	167
3	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR COMBINADA DEL MÉTODO	167
4	INCERTIDUMBRE COMBINADA	168
5	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	168
6	FACTOR DE COBERTURA Y EL NIVEL DE CONFIANZA	169
7	EXPRESIÓN DEL RESULTADO DE LA MEDICIÓN	169
CONCLUSIONES		171
RETOS A FUTURO		173
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		176

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de las mediciones de DRX de las muestras	37
Tabla 2. Bandas IR importantes de las muestras analizadas con sus asignaciones, en función del número de onda (cm^{-1})	62
Tabla 3. Número de golpes	123
Tabla 4. Obtención de datos para la curva de Bigot	132
Tabla 5. Resistencia química presentada en las muestras analizadas	158
Tabla 6. Evaluación de eflorescencias	160
Tabla 7. Clasificación de las baldosas cerámicas con respecto a la absorción de agua y el moldeado (extrusión)	163
Tabla 8. Clasificación según NTC 919 de las muestras analizadas – Curva de cocción diseñada	164
Tabla 9. Clasificación según NTC 919 de las muestras analizadas – Curva de cocción CIMAC	164
Tabla 10. Principales fuentes de incertidumbre	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geología del Cuadrángulo G-13 Cúcuta	30
Figura 2. Área de muestreo	31
Figura 3. Ley de Bragg	35
Figura 4. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente	39
Figura 5. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente	40
Figura 6. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C	41
Figura 7. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C	42
Figura 8. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C	43
Figura 9. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C	44
Figura 10. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 700 °C	45
Figura 11. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 700 °C	45
Figura 12. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C	46
Figura 13. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C	47
Figura 14. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C	47
Figura 15. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C	48
Figura 16. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Guayabo	49
Figura 17. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Carbonera	49
Figura 18. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación León	50
Figura 19. Fases cristalinas en función de la temperatura	51
Figura 20. Patrones de DRX de los planos de reflexión de la caolinita en las muestras analizadas: a) hkl (001) 12,3° 2θ y b) hkl (002) 24,8° 2θ	52
Figura 21. Índices de orden/desorden estructural $FWHM_{001}$ y $FWHM_{002}$ para las muestras analizadas	53
Figura 22. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa normal	54
Figura 23. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K^+ secada al aire libre.	54

Figura 24. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K^+ secada a 350 °C.	55
Figura 25. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K^+ secada a 550 °C.	56
Figura 26. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de Mg^{+2} secada al aire libre.	56
Figura 27. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de Mg^{+2} solvatada con etilenglicol.	57
Figura 28. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Guayabo con diferentes tratamientos	58
Figura 29. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Carbonera con diferentes tratamientos	58
Figura 30. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación León con diferentes tratamientos	59
Figura 31. Medición por transmitancia	60
Figura 32. Espectros FTIR de las muestras analizadas en estado natural	61
Figura 33. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo en estado natural y su respectiva segunda derivada	64
Figura 34. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera en estado natural y su respectiva segunda derivada	65
Figura 35. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León en estado natural y su respectiva segunda derivada	65
Figura 36. Espectros FTIR de las muestras analizadas en el intervalo de 3750 cm^{-1} a 3550 cm^{-1} Bandas usadas para la obtención de los índices P_0 y P_2 : (a) 3700 cm^{-1} , (b) 3670 cm^{-1} , (c) 3650 cm^{-1} y (d) 3620 cm^{-1}	67
Figura 37. Índices de orden/desorden estructural P_0 y P_2 para las muestras analizadas	67
Figura 38. Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada	69
Figura 39. Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC	69
Figura 40. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada	71

Figura 41. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada	71
Figura 42. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada	72
Figura 43. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada	72
Figura 44. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada	73
Figura 45. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada	73
Figura 46. Espectros FTIR de la muestra de la Formación Guayabo	74
Figura 47. Espectros FTIR de la muestra de la Formación Carbonera	74
Figura 48. Espectros FTIR de la muestra de la Formación León	75
Figura 49. Principio de medición por FRX	76
Figura 50. Composición química de las muestras analizadas en función de óxidos	78
Figura 51. Composición química de las muestras analizadas en forma elemental	79
Figura 52. Relación estequiométrica del aluminio en las muestras analizadas	80
Figura 53. Relación estequiométrica del silicio en las muestras analizadas	81
Figura 54. Relación estequiométrica del hierro en las muestras analizadas	82
Figura 55. Relación estequiométrica del titanio en las muestras analizadas	83
Figura 56. Cambios físicoquímicos que experimentan las arcillas durante la cocción	86
Figura 57. Curvas dilatométricas de los materiales arcillosos pertenecientes a la Formación Guayabo, Carbonera y León	89
Figura 58. Muestra Formación Guayabo: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento	91
Figura 59. Muestra Formación Carbonera: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento	92
Figura 60. Muestra Formación León: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento	93
Figura 61. Curva TGA y DTG de la muestra Formación Guayabo	96
Figura 62. Curva TGA y DTG de la muestra Formación Carbonera	97
Figura 63. Curva TGA y DTG de la muestra Formación León	97

Figura 64. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación Guayabo	98
Figura 65. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación Carbonera	98
Figura 66. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación León	99
Figura 67. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación Guayabo	99
Figura 68. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación Carbonera	100
Figura 69. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación León	100
Figura 70. Estructura de la caolinita	101
Figura 71. Estructura del metacaolín	102
Figura 72. Estructuras del cuarzo	102
Figura 73. Curva de cocción diseñada	104
Figura 74. Metodología para la caracterización físico cerámica de las muestras	106
Figura 75. Etapas en la preparación de las muestras	107
Figura 76. Retenido sobre tamiz ASTM 230	109
Figura 77. Retenido sobre tamiz malla ASTM 230 (63 μm) de las muestras analizadas	110
Figura 78. Análisis granulométrico por hidrómetro	111
Figura 79. Análisis granulométrico por hidrómetro de las muestras analizadas	113
Figura 80. Triángulo textural de las muestras analizadas	114
Figura 81. Triángulo de aptitudes de Winkler de las muestras analizadas: zona I – ladrillo macizo; zona II – ladrillo en bloque perforado; zona III – tejas y bloques ligeros; zona IV ladrillo hueco de pared delgada y pavimento	115
Figura 82. Análisis granulométrico mecánico	116
Figura 83. Fracciones de los elementos finos de las muestras analizadas	117
Figura 84. Método de Pfefferkorn	118
Figura 85. Índice de plasticidad por el método de Pfefferkorn de las muestras analizadas	119
Figura 86. Método de Atterberg – Límite plástico	121

Figura 87. Método de Atterberg – Límite líquido: a) Montaje del ensayo y b) Surco formado	121
Figura 88. Surco después del ensayo	122
Figura 89. Deslizamiento de la muestra	122
Figura 90. Muestras secas después del ensayo	122
Figura 91. Límites de Atterberg de las muestras analizadas	124
Figura 92. Clasificación de las muestras analizadas según los límites de Atterberg	125
Figura 93. Fotómetro Ultravioleta-Visible Genesys 20	126
Figura 94. Concentración de sulfatos solubles en las muestras analizadas	128
Figura 95. Calcímetro de Pizzarelli	128
Figura 96. Concentración de carbonatos en las muestras analizadas	130
Figura 97. Homogenización de la muestra	131
Figura 98. Extrusión de la muestra	131
Figura 99. Dimensión de las probetas	132
Figura 100. Curva de secado	133
Figura 101. Curva de Bigot de las muestras analizadas	134
Figura 102. Tipos de agua a eliminar durante el secado: (a) Agua libre no ligada por fuerzas eléctricas a la arcilla y (b) Agua fijada eléctricamente a la superficie de las partículas arcillosas	135
Figura 103. Metodología utilizada para la comparación de las curvas de cocción	137
Figura 104. Cocción de las muestras en el horno mufla de laboratorio	138
Figura 105. Curva de cocción CIMAC	138
Figura 106. Contracción lineal en secado de las muestras analizadas	141
Figura 107. Pérdidas por secado de las muestras analizadas	142
Figura 108. Contracción lineal en cocido de las muestras analizadas	143
Figura 109. Pérdidas por calcinación de las muestras analizadas	144
Figura 110. Colores que presentaron las muestras analizadas en secado y cocción	145
Figura 111. Metodología para la caracterización tecnológica de las muestras	147
Figura 112. Aplicación ensayo de absorción de agua	148
Figura 113. Absorción de agua en las muestras analizadas	149
Figura 114. Principio del ensayo de resistencia a la flexión	150
Figura 115. Aplicación ensayo de resistencia a la flexión	151
Figura 116. Resistencia a la flexión en las muestras analizadas	152

Figura 117. Módulo de rotura en las muestras analizadas	153
Figura 118. Principio del ensayo de abrasión profunda	154
Figura 119. Definición de la huella	154
Figura 120. Aplicación ensayo de abrasión profunda	155
Figura 121. Abrasión profunda en las muestras analizadas	156
Figura 122. Aplicación ensayo de resistencia química	157
Figura 123. Determinación de clase en las probetas analizadas	158
Figura 124. Resistencia química muestra de la Formación Guayabo – Hidróxido de potasio 100g/L: a) Antes del ensayo y b) Después del ensayo	159
Figura 125. Resistencia química muestra de la Formación León – Hidróxido de potasio 100g/L: a) Antes del ensayo y b) Después del ensayo	159
Figura 126. Partes de las probetas elaboradas	160
Figura 127. Aplicación ensayo de eflorescencia	160
Figura 128. Eflorescencias presentadas en las muestras analizadas	161
Figura 129. Probetas después de realizado el ensayo de eflorescencia: a) Formación Guayabo; b) Formación Carbonera y c) Formación León	162
Figura 130. Curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación León	173
Figura 131. Curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación Carbonera	174
Figura 132. Curva de cocción para un horno túnel a nivel industrial	174
Figura 133. Curva de cocción para un horno colmena a nivel industrial	175

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Definición de P_0 y P_2	66
Ecuación 2. Retenido sobre tamiz ASTM 230	109
Ecuación 3. Porcentaje de material más fino	112
Ecuación 4. Diámetro de las partículas	112
Ecuación 5. Porcentaje de retenido	116
Ecuación 6. Porcentaje de humedad	119
Ecuación 7. Factor de alturas	119
Ecuación 8. Límite Plástico	121
Ecuación 9. Índice de plasticidad	123
Ecuación 10. Concentración de sulfatos – curva de calibración	126
Ecuación 11. Factor agua/sólidos	126
Ecuación 12. Factor de volumen	127
Ecuación 13. Concentración de sulfatos solubles en la muestra analizada	127
Ecuación 14. Concentración de carbonatos en la muestra analizada	129
Ecuación 15. Contracción lineal en secado	136
Ecuación 16. Pérdidas por secado	137
Ecuación 17. Contracción lineal en cocido	139
Ecuación 18. Pérdidas por calcinación	140
Ecuación 19. Porcentaje de absorción de agua de cada espécimen	149
Ecuación 20. Resistencia a la rotura por flexión	151
Ecuación 21. Módulo de rotura	151
Ecuación 22. Ángulo proyectado en el centro del disco rotatorio por la huella, en grados	155
Ecuación 23. Volumen de material removido para cada huella	155
Ecuación 24. Modelo matemático del método de ensayo	166
Ecuación 25. Incertidumbre estándar de la media	166
Ecuación 26. Contribución de cada fuente a la incertidumbre estándar combinada	167
Ecuación 27. Incertidumbre estándar combinada del método	168
Ecuación 28. Incertidumbre combinada	168
Ecuación 29. Incertidumbre expandida	169
Ecuación 30. Grados de libertad efectivos	169

Ecuación 31. Expresión de los resultados de medición

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

°C	Grado(s) <i>Celsius</i>
CIMAC	Centro de Investigación de Materiales Cerámicos
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
FRX	Fluorescencia de Rayos X
DTA	Análisis Térmico Diferencial
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
DIL	Dilatometría
MAE	Extracción Asistida por Microondas
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América

PRÓLOGO

Debido a los problemas económicos y sociales en la frontera las empresas se han visto obligadas a conquistar nuevos mercados con productos de excelente calidad y con valores agregados, aprovechando al máximo las propiedades que tienen las arcillas. La finalidad de este libro es conocer las propiedades más relevantes de los materiales arcillosos provenientes de la Formación Guayabo, León y Carbonera del Nororiente Colombiano, mediante la caracterización física, química, térmica, mineralógica y tecnológica; lo cual sirve de base para optimizar los procesos de fabricación de productos cerámicos para la construcción y de esta manera darle valor agregado, y a su vez permite evaluar su aptitud de uso en los diferentes campos de utilización de este material tan valioso.

Entre los temas más importantes se destacan el conocimiento en la estructura, composición y comportamiento de los materiales arcillosos estudiados. El libro está organizado en ocho capítulos donde se definen las arcillas, la caracterización mineralógica, la caracterización química, la caracterización térmica, la caracterización físico-cerámica, la caracterización tecnológica, la evaluación para potencial aplicación y el tratamiento estadístico que se desarrolló para darle validez a los resultados.

La información contemplada en este libro es de gran utilidad para la industria cerámica y estudiantes interesados en la ciencia de los materiales, permitirá al lector explorar los cambios químicos y físicos más relevantes que presentan estos compuestos durante diferentes procesos de calentamiento y su impacto en las propiedades de producto terminado.

Debo resaltar el trabajo de investigación de alta calidad realizado por los autores, Vivianne Isel Cáceres egresada de la maestría en Química de la Universidad de Pamplona y actual estudiante del doctorado en Avances en Ingeniería de los Materiales y Energías Sostenibles de la Escuela Politécnica de Linares – Universidad de Jaén España; Jorge Sánchez Molina, egresado del mismo programa de doctorado y docente investigador de la Universidad Francisco de Paula Santander – Colombia, quién se ha dedicado a los materiales cerámicos por más de 30 años; Amanda Lucía Chaparro García, doctora en Química de la Universidad de Massachusetts – Estados Unidos y docente investigadora de la Universidad de Pamplona – Colombia, con amplia experiencia en la caracterización de los materiales. Los tres investigadores generan conocimiento sobre las arcillas del Nororiente Colombiano, permitiendo dar mejor uso a esta excelente materia prima.

Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias
Catedrático de la Universidad de Jaén - España
12 de diciembre de 2020

RESUMEN

El Área Metropolitana de Cúcuta se encuentra privilegiada por poseer formaciones arcillosas de excelente calidad, lo que ha permitido dar origen a uno de los sectores más significativos de la región: la industria cerámica, dedicada a la fabricación de productos a base de arcilla, de los que se destacan los materiales de la construcción. Los depósitos de minerales arcillosos en el departamento de Norte de Santander son aproximadamente de 2196 km² lo que corresponden al 10,1 % de la extensión departamental. Otro factor significativo en esta industria es la mano de obra cualificada que tienen las empresas, este arte ha sido tradición de las familias Nortesantandereanas, el conocimiento se ha transmitido por generaciones y se ha ido fortaleciendo a través de capacitaciones generadas por diferentes instituciones. Ésta industria tiene en la actualidad 27 empresas asociadas en Induarcillas, lo que la convierte en una de las principales alternativas económicas para la región, la participación que ocupa en las exportaciones realizadas por el departamento de Norte de Santander ha ido variando debido a los problemas propios que se presentan en la frontera. El hecho de que se tengan problemas económicos y sociales en la frontera, ha obligado en la actualidad a las empresas a conquistar nuevos mercados con productos de excelente calidad y con valores agregados, debido a ésta necesidad se requiere aprovechar al máximo las propiedades que tienen las arcillas de la región, pero para lograr este objetivo se necesita adquirir conocimiento en la estructura, composición y comportamiento de estas materias primas, las investigaciones que se han venido realizando en la región en esta área buscan aportar a lograr este objetivo.

En este trabajo se caracterizó física, química, térmica, mineralógica y tecnológicamente tres materiales arcillosos provenientes de la Formación Guayabo, León y Carbonera del Área Metropolitana de Cúcuta, para ello se seleccionó una mina de cada formación. La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de rayos (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para la composición química se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), el comportamiento térmico se analizó a través de dilatometría, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) y la potencial aplicación en cerámica se evaluó con base en las propiedades físico-cerámicas y tecnológicas, para esto se conformaron probetas por el proceso de extrusión, pasando por las diferentes etapas a nivel de laboratorio: secado y cocción en condiciones constantes, tratando de simular el proceso industrial de fabricación de un producto cerámico tradicional.

El análisis mineralógico determinó que las principales fases cristalinas en las muestras fueron cuarzo, caolinita, moscovita y hematita, lo que indican que son arcillas illitas – caolinitas. Así mismo, el análisis químico indicó la presencia principalmente de Si, Al, Fe y K. Los resultados por espectroscopia infrarroja confirmaron la presencia de los grupos funcionales de los minerales, tales como, cuarzo, hematita, caolinita y de los aluminosilicatos. Los análisis térmicos indicaron las transformaciones químicas y físicas

que sufren los materiales arcillosos cuando son sometidos a un proceso de calentamiento, como deshidrataciones de agua absorbida y adsorbida, deshidroxilaciones de los minerales arcillosos, descomposición de materia orgánica y formación de nuevas fases como la mullita. Con la información obtenida de DRX y FTIR se determinó que la caolinita contenida en la muestra estaba estructuralmente ordenada. Los análisis físico-cerámicos indicaron que las muestras eran de plasticidad media, excepto la muestra de la Formación León, la cual era altamente plástica; esto se vio evidenciado en las pérdidas de masa y en la contracción lineal.

En los análisis tecnológicos las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción presentaron mejores propiedades en comparación a las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción sugerida por el CIMAC. Las muestras de la Formación Guayabo y Formación carbonera son aptas para elaborar baldosas del grupo All, mientras que la muestra de la Formación León es apta para elaborar baldosas de baja absorción de agua (grupo AI) como los soportes del porcelanato. Es importante resaltar que todas las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada presentaron la fase mullita, que no suele ser muy común en los productos de arcilla roja, y es un indicador que demuestra que se llevó a cabo un buen proceso de cocción.

La información obtenida en esta investigación permitió conocer las propiedades físico-cerámicas, tecnológicas, el comportamiento térmico y la composición química y mineralógica de forma general del material arcilloso de la región, ya que se analizaron diferentes muestras del Área Metropolitana de Cúcuta, lo que permite ser un precedente para futuras investigaciones con el fin de optimizar los procesos de fabricación de productos cerámicos para la construcción y de esta manera darle valor agregado, y a su vez permita evaluar su aptitud de uso en los diferentes campos de utilización de este material tan valioso.

Palabras clave: Material arcilloso, Caracterización físico-cerámico, DRX, FRX, TGA, DSC, FTIR, Dilatometría.

ABSTRACT

The Cúcuta Metropolitan Area is privileged to possess excellent quality clay formations, which has allowed to give rise to one of the most significant sectors of the region: the ceramic industry, dedicated to the manufacture of clay-based products, of which construction materials stand out. The clay mineral deposits in the department of Norte de Santander are approximately 2,196 km², which corresponds to 10.1% of the departmental extension. Another significant factor in this industry is the qualified workforce that companies have, this art has been a tradition of the families of this region, knowledge has been transmitted for generations and has been strengthened through training generated by different institutions. This industry currently has 27 companies associated in Induarcillas, which makes it one of the main economic alternatives for the region, the participation that it occupies in the exports made by the department of Norte de Santander has been changing due to its own problems that are presented at the border. The fact that there are economic and social problems on the border, has currently forced companies to conquer new markets with products of excellent quality and with added values. Because of this need it is necessary to take advantage of the region clays properties, but to achieve this objective it is necessary to acquire knowledge on the structure, composition and behavior of these raw materials, the research that has been carried out in the region in this area seeks to contribute to achieving this objective.

In this work, three clay materials from the Guayabo, León and Carbonera Formation of the Cúcuta Metropolitan Area were characterized physically, chemically, thermally, mineralogically and technologically, for which a mine was selected from each formation. The mineralogical characterization was carried out by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR), for the chemical composition the X-Ray Fluorescence technique (XRF) was applied, the thermal behavior was analyzed through dilatometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) and the potential application in ceramics was evaluated based on the physical-ceramic and technological properties, for this, specimens were formed by the extrusion process, passing through the different stages at level laboratory: drying and firing under constant conditions, trying to simulate the industrial manufacturing process of a traditional ceramic product.

The mineralogical analysis determined that the main crystalline phases in the samples were quartz, kaolinite, muscovite and hematite, which indicate that they are illite-kaolinite clays. Likewise, the chemical analysis indicated the presence mainly of Si, Al, Fe and K. The results by infrared spectroscopy confirmed the presence of the functional groups of the minerals, such as quartz, hematite, kaolinite and the aluminosilicates. The thermal analyzes indicated the chemical and physical transformations that clay materials undergo when they are subjected to a heating process, such as dehydration of absorbed and adsorbed water, dehydroxylations of clay minerals, decomposition of organic matter and

formation of new phases such as mullite. With the information obtained from XRD and FTIR, it was determined that the kaolinite contained in the sample was structurally ordered. The physical-ceramic analyzes indicated that the samples were of medium plasticity, except for the León Formation sample, which was highly plastic; this was evidenced in mass losses and linear contraction.

In technological analyzes, the firing samples under the parameters of the proposed firing curve showed better properties compared to the firing samples under the parameters of the firing curve suggested by CIMAC. The samples from the Guayabo Formation and the Carbonera Formation are suitable for making group AII tiles, while the sample from the León Formation is suitable for making tiles with low water absorption (group AI) such as porcelain tile supports. It is important to highlight that all the samples fired under the parameters of the designed firing curve presented the mullite phase, which is not usually very common in red clay products, and is an indicator that shows that a good firing process was carried out.

The information obtained in this research allowed to know the physical-ceramic, technological properties, the thermal behavior and the chemical and mineralogical composition in general of the clay material of the region, since different samples of the Metropolitan Area of Cúcuta were analyzed, which allows be a precedent for future research in order to optimize the manufacturing processes of ceramic products for construction and in this way give them added value, and at the same time allow evaluating their aptitude for use in the different fields of use of this highly valuable material

Keywords: Clay material, Physical-ceramic characterization, XRD, FRX, TGA, DSC, FTIR, Dilatometry.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas son minerales naturales que están compuestas de múltiples silicoaluminatos hidratados que contienen iones tales como K, Fe, Mg y Na, y otros minerales como feldespatos, cuarzo, anatasa, rutilo, hematita, carbonatos, entre otros; ya que se encuentran en la naturaleza generalmente están acompañadas por materia orgánica (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Muñoz Meneses, Muñoz Chaves, P. Mancilla, & Rodríguez Páez, 2007). En Colombia las arcillas se usan principalmente para la fabricación de materiales de construcción y alfarería (Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, 2003). Cúcuta y su Área Metropolitana se encuentra privilegiada por poseer formaciones arcillosas de excelente calidad (J. F. Gelves, Monroy, Sánchez, & Ramírez, 2013; Información Minera de Colombia IMC, 2006; Sánchez Molina, Gelves Díaz, & Romero Arcos, 2012; Sánchez Molina & Monroy Sepúlveda, 2009; Sánchez Molina, 2007), lo que ha permitido dar origen a uno de los sectores más significativos de la región: la industria cerámica, en la actualidad tiene 27 empresas asociadas a Induarcillas, todas ellas dedicadas a la fabricación de productos a base de arcilla, de los que se destacan los materiales de la construcción, tales como: ladrillos, bloques, tejas, tabletas vitrificadas, tabletas esmaltadas y no esmaltadas, productos artesanales (decorados y enchapes), entre otros (Díaz, Molina, & Prato, 2016); convirtiéndose en una de las principales alternativas de desarrollo para la región, es por ello que es de gran importancia mejorar constantemente la calidad de los productos ofertados con el fin de alcanzar la competitividad necesaria para mantenerse en los mercados actuales e incursionar en otros a nivel internacional (Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013).

Es importante destacar que hasta el momento, en la literatura se encuentran pocos estudios químicos, térmicos y/o mineralógicos completos reportados para las arcillas de Norte de Santander (Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013). Por lo tanto, el sector cerámico de Cúcuta y su Área Metropolitana no tienen caracterizadas sus arcillas química, térmica y mineralógicamente, sólo se cuentan con estudios de caracterización físico cerámico y tecnológico de algunas arcillas de la región; además sus procesos de producción son poco tecnificados. Esta falta de conocimiento en la estructura, composición, características y propiedades de las materias primas han generado materiales cerámicos que muchas veces no cumplen con los estándares mínimos de calidad para competir en los exigentes mercados nacionales e internacionales. Norte de Santander posee depósitos de minerales arcillosos muy extensos aproximadamente de 2196 km² que corresponde al 10,1 % de la extensión departamental y las principales arcillas explotadas en el departamento se encuentran en el Área Metropolitana de Cúcuta (Prato Cruz, 2007); en la actualidad, no se están aprovechando al máximo las propiedades que tienen las arcillas de la región, por falta de conocimiento en la estructura, composición y comportamiento de estas materias primas.

En el Plan Departamental de Desarrollo 2020 – 2023 “MAS PROSPERIDAD PARA TODOS”, se tiene como eje estratégico de productividad el sector de la cerámica, el cual deberá ser el líder nacional y binacional en el campo de los productos cerámicos de alta calidad. Para esto, se quieren aprovechar ventajas, tales como: proximidad con la frontera, alta concentración geográfica de las industrias cerámicas, mano de obra económica cualificada, competitividad de los precios frente a otras regiones y la calidad de las arcillas de la región. Para cumplir con esta meta, la tecnificación del sector cerámico en la región es imprescindible y ésta se logra únicamente mediante el conocimiento de las propiedades tanto físicas como químicas de las arcillas, y de los productos terminados.

La calidad de los materiales cerámicos se puede garantizar si se lleva a cabo control de calidad en las diferentes etapas del proceso de producción, es decir, en las materias primas, producto en proceso y producto terminado. El control de las materias primas es fundamental, ya que mediante las propiedades físico-cerámicas se pueden predecir el comportamiento del producto terminado; así mismo la composición mineralógica y química permite establecer las condiciones que la pasta cerámica debe cumplir para un determinado producto según sus características físicas. Con los análisis del comportamiento térmico se pueden establecer los parámetros más adecuados para el producto en proceso.

El objetivo de este trabajo fue realizar la caracterización física, química, térmica, mineralógica y tecnológica de tres materiales arcillosos provenientes de la Formación Guayabo, León y Carbonera del Área Metropolitana de Cúcuta, para ello se seleccionó una mina de cada formación. La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de rayos (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para la composición química se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), el comportamiento térmico se analizó a través de dilatometría, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) y la potencial aplicación en cerámica se evaluó con base en las propiedades físico-cerámicas y tecnológicas, para esto se conformaron probetas por el proceso de extrusión, pasando por las diferentes etapas a nivel de laboratorio: secado y cocción en condiciones constantes, tratando de simular el proceso industrial de fabricación de un producto cerámico tradicional.

El análisis mineralógico determinó que las principales fases cristalinas en las muestras fueron cuarzo, caolinita, moscovita y hematita, lo que indican que son arcillas illitas – caolinitas. Así mismo, el análisis químico indicó la presencia principalmente de Si, Al, Fe y K. Los resultados por espectroscopia infrarroja confirmaron la presencia de los grupos funcionales de los minerales, tales como, cuarzo, hematita, caolinita y de los aluminosilicatos. Los análisis térmicos indicaron las transformaciones químicas y físicas que sufren los materiales arcillosos cuando son sometidos a un proceso de calentamiento, como deshidrataciones de agua absorbida y adsorbida, deshidroxilaciones de los minerales arcillosos, descomposición de materia orgánica y formación de nuevas fases

como la mullita. Con la información obtenida de DRX y FTIR se determinó que la caolinita contenida en la muestra estaba estructuralmente ordenada. Los análisis físico-cerámicos indicaron que las muestras eran de plasticidad media, excepto la muestra de la Formación León, la cual era altamente plástica; esto se vio evidenciado en las pérdidas de masa y en la contracción lineal.

En los análisis tecnológicos las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción presentaron mejores propiedades en comparación a las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción sugerida por el CIMAC. La muestra de la Formación Guayabo y Formación carbonera es apta para elaborar baldosas del grupo AII, mientras que la muestra de la Formación León es apta para elaborar baldosas de baja absorción de agua (grupo AI) como los soportes del porcelanato. Es importante resaltar que todas las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada presentaron la fase mullita, que no suele ser muy común en los productos de arcilla roja, y es un indicador que demuestra que se llevó a cabo un buen proceso de cocción.

La información obtenida en esta investigación permitió conocer las propiedades físico-cerámicas, tecnológicas, el comportamiento térmico y la composición química y mineralógica de forma general el material arcilloso de la región, ya que se analizaron diferentes muestras del Área Metropolitana de Cúcuta, lo que permite ser un precedente para futuras investigaciones con el fin de optimizar los procesos de fabricación de productos cerámicos para la construcción y de esta manera darle valor agregado, y a su vez permita evaluar su aptitud de uso en los diferentes campos de utilización de este material tan valioso propiciando la explotación correcta del mismo.

CAPÍTULO I. ARCILLAS

Las arcillas son minerales naturales que están compuestas de múltiples silicoaluminatos hidratados que contienen iones tales como K, Fe, Mg y Na, y otros minerales no arcillosos como feldespatos, cuarzo, anatasa, rutilo, hematita, carbonatos, entre otros; ya que se encuentran en la naturaleza generalmente están acompañadas por materia orgánica (Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002; Muñoz Meneses et al., 2007).

Las arcillas hacen parte del grupo de los filosilicatos, cuya estructura está dada en forma de láminas apiladas; estas láminas están formadas por unidades tetraedros de silicio [SiO₄] y octaedros de aluminio [AlO₆]. Dependiendo de las combinaciones que puedan formar las láminas se generan los diferentes grupos de arcillas, que se caracterizan por su forma, estructura, apilamiento de capas, geometría y por la simetría en su red cristalina (Bernal, Cabezas, Espitia, Mojica, & Quintero, 2003; Muñoz Meneses et al., 2007).

El aspecto que tienen las arcillas en la naturaleza es en forma de terrones, que se componen de gránulos finos cuyo diámetro es aproximadamente menor a 2 µm (da Silva Favero et al., 2016; Mattioli, Giardini, Roselli, & Desideri, 2016). Cuando se humedecen exhiben plasticidad como resultado de su naturaleza hidrofílica, al secarse se colocan rígidas pero frágiles y al someterse bajo la acción de calor se hacen pétreas (da Silva Favero et al., 2016); por esta razón, desde los comienzos de la humanidad se le han dado uso a las arcillas en la fabricación de alfarería tradicional, materiales para la construcción como tejas, ladrillos, tubos, baldosas, entre otros (Abajo, 2000; Avgustinik, 1983; Barba et al., 2002).

El uso de una arcilla particular para cualquier aplicación específica depende de la composición mineralógica, estructura del mineral y su composición química (Mattioli et al., 2016), por ende, su valor estará determinado por el grado o cantidad de impurezas que contengan. Entre estas impurezas se encuentran fragmentos de roca, cuarzo, mica, feldespato, óxido de hierro, carbonatos, minerales de titanio, yeso, materia orgánica y otros (Muñoz Meneses et al., 2007). Los constituyentes mayoritarios en las arcillas influyen directamente sobre las propiedades que resultaran en los materiales, pero se debe tener en cuenta que los componentes minoritarios pueden tener un efecto importante sobre estas propiedades; las impurezas afectan las características y propiedades de las arcillas; por ejemplo, el cuarzo disminuye la plasticidad, la alúmina hace que la arcilla sea refractaria y el óxido de hierro es un agente colorante poderoso (Bernal et al., 2003; Muñoz Meneses et al., 2007).

En las arcillas se encuentran otros constituyentes nocivos como son la pirita (FeS₂) y el yeso (CaSO₄.2H₂O), debido a que son fundentes energéticos durante la cocción a elevadas temperaturas (1200 °C-1300 °C), y las sales solubles como sulfatos y cloruros; los sulfatos forman sales solubles que se depositan sobre los productos de arcilla secos

desmejorando el aspecto de estos. Las fases orgánicas presentes en las arcillas influyen en las propiedades técnicas de las mismas, contribuyendo al aumento de la capacidad higroscópica en la arcilla y al incremento de la plasticidad y cohesión; por otra parte, la presencia de carbono (fase orgánica) en las arcillas origina durante la cocción un medio reductor local que influye en la transición del Fe^{3+} al Fe^{2+} , que a su vez, favorece una rápida sinterización de esta materia prima (Avgustinik, 1983).

1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS

Debido a su gran variedad las arcillas tienen diversas maneras de clasificarse, a continuación, se enuncian según sus propiedades características.

1.1 Clasificación geológica

En esta clasificación están principalmente las arcillas residuales, las coluviales y las transportadas o sedimentarias. **Las arcillas residuales** han sido formadas en el lugar de sus rocas madres y no han sido por tanto transportadas por el agua, el viento o el glaciar. **Las arcillas coluviales** son acumuladas por el lavado de arcillas residuales, pueden ser refractarias y no refractarias, y **las arcillas transportadas o sedimentarias** son aquellas que han sido desplazadas del lugar de las rocas madres originales (Abajo, 2000; Barba et al., 2002).

1.2 Clasificación mineralógica

Es la clasificación más importante desde el punto de vista cerámico (Abajo, 2000; Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002). En esta clasificación se encuentran las arcillas caoliniticas, las montmorilloniticas y las illiticas. **Las arcillas caolíniticas** se forman por lo general de rocas silicoaluminosas, principalmente feldespáticas por acción de los agentes atmosféricos como agua y el anhídrido carbónico del aire. Su composición química es aproximadamente: 46.5 % de SiO_2 , 39,6 % de Al_2O_3 y el 13,9 % de H_2O . Se caracterizan por la menor capacidad de absorción de agua. El caolín es la arcilla y la caolinita el silicato aluminio hidratado. **Las arcillas montmorilloniticas** se caracterizan por la presencia de complejos silicatos aluminicos y sílice, son de color ocre o rojo y muy plásticos, por lo que absorben grandes cantidades de agua, caracterizados por su aumento de volumen encuentra elementos residuales en forma de hidróxidos de aluminio y hierro. Su composición química es: SiO_2 : 48 – 56 %, Al_2O_3 : 11 – 22 %, MgO : 0.3 - 0.8 %, H_2O : 12 – 14 %. **Las arcillas illiticas** se componen principalmente de: SiO_2 : 55 %, Al_2O_3 : 27-29 %, H_2O : 0.8-0.9 %, K_2O : 0.2-0.8 %; y se caracterizan por ser potásicas. El índice de plasticidad de los minerales de esta familia es menor que el de las montmorillonitas, pero su plasticidad aumenta a medida que disminuye el tamaño del grano; la presencia de potasio en la estructura de la illita le genera cierto poder fundente en el proceso cerámico.

1.3 Clasificación según propiedades

Los caolines o china cáliz son arcillas que cuecen de color blanco o crema, cuya composición se aproxima a la de la caolinita. En este grupo están las arcillas de color blanco en cocido que existen tres tipos: **Ball clays** las cuales son altamente plásticas y fácilmente dispersables en el agua, su color suele ser oscuro; **Fire clays** son arcillas refractarias que se presentan en masas compactas y **Flint clays** que son arcillas duras, masivas, densas y no plásticas. El otro grupo son las arcillas de color rojo en cocido, existen dos tipos de este tipo de arcillas: **las arcillas refractarias** se caracterizan por el comportamiento refractario durante la cocción y **las arcillas fundentes**, su principal característica es su comportamiento fundente y se clasifican en arcillas con alto, medio y bajo contenido de carbonatos (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; Díaz Rodríguez & Torrecillas, 2002).

2 ARCILLAS EN EL ÁREA METROPOLITANA DE CÚCUTA

La industria cerámica en Norte de Santander está concentrada en el Área Metropolitana de Cúcuta, cuyos depósitos de minerales arcillosos son extensos (Prato Cruz, 2007). En la actualidad estas son utilizadas para la producción de materiales de construcción como ladrillo, teja, tableta, cerámica para piso y paredes, cementos, etc.; prueba de lo anterior, es la presencia de empresas privadas importantes como: Cerámica Italia, Cerámica Andina, Ladrillera Casablanca entre otras, dedicadas a la explotación, producción y comercialización de productos cuya materia prima es la arcilla (Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013; Sánchez Molina, 2007).

Las arcillas que principalmente son utilizadas por el sector cerámico del Área Metropolitana de Cúcuta, son las que pertenecen a las formaciones Guayabo, León y Carbonera (Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013). Una formación geológica es un conjunto de rocas que se caracterizan por poseer propiedades litológicas comunes como la composición y la estructura. A continuación, se describen las principales características de estas formaciones.

2.1 Formación Guayabo (Tmg)

Esta consiste, en general en arenas friables de color pardo a gris claro, limolitas arcillolitas, y arcillas arenosas grises con algunos horizontes de arcillas verdes y abigarradas; reposa concordantemente sobre la formación León y el límite entre ambas se coloca donde subyacen las arcillas pizarrosas de la formación León. La formación tiene un promedio de 800 m de espesor, pero al sureste de Cúcuta se han encontrado espesores hasta de 2640 m. La edad es principalmente Mioceno pero posiblemente se

extiende hasta el Plioceno, dependiendo de cuando empezó el plegamiento Andino que no se ha fijado en esta área (Ingeominas, n.d.).

2.2 Formación León (Tol)

Está compuesta casi en su totalidad de arcillas pizarrosas de color gris a gris verdoso que presentan horizontes limolíticos hacia la parte baja y alta de la misma; el contacto inferior de la formación es normal y se marca donde ocurre el cambio de las arcillas pizarrosas puras de esta formación a los sedimentos más arenosos de la formación Carbonera. El espesor tiene un promedio de 545 m, pero más al norte se han observado espesores mayores, en donde la formación se vuelve más arenosa. La formación es de edad Oligoceno (Ingeominas, n.d.).

2.3 Formación Carbonera (Tec)

Consta de una serie de arcillolitas intercaladas con areniscas y algunos mantos de carbón en la parte inferior y en el tope de la formación. Las arcillas son de color gris, comúnmente abigarradas y sideríticas; en la parte inferior y superior de la formación hay algunas arcillas pizarrosas de color gris oscuro. Las areniscas son de color gris verdoso de grano fino a grueso y algo arcillosas; en las partes inferior y superior estas areniscas son localmente glauconíticas, en estos mismos intervalos hay pequeñas capas de caliza. La formación carbonera reposa concordantemente sobre la formación Mirador y el límite está marcado por la presencia de las primeras areniscas de grano grueso de la formación Mirador. El espesor promedio es de 500 m y la edad de la formación va desde el Eoceno Superior al Oligoceno Inferior (Ingeominas, n.d.).

2.4 Materiales arcillosos empleados

Las muestras que se estudiaron se escogieron teniendo en cuenta el mapa geológico del Cuadrángulo G-13 de Cúcuta que se muestra en la Figura 1, el cual representa la estratigrafía de Cúcuta y sus alrededores (Ingeominas, 1998). Para la ejecución de la investigación se tomó una muestra de la Formación Guayabo, Formación León y Formación Carbonera por ser las formaciones más representativas del Sector Cerámico del Área Metropolitana de Cúcuta, en la Figura 2 se muestra el área de muestreo (Wikipedia Commons, 2014).

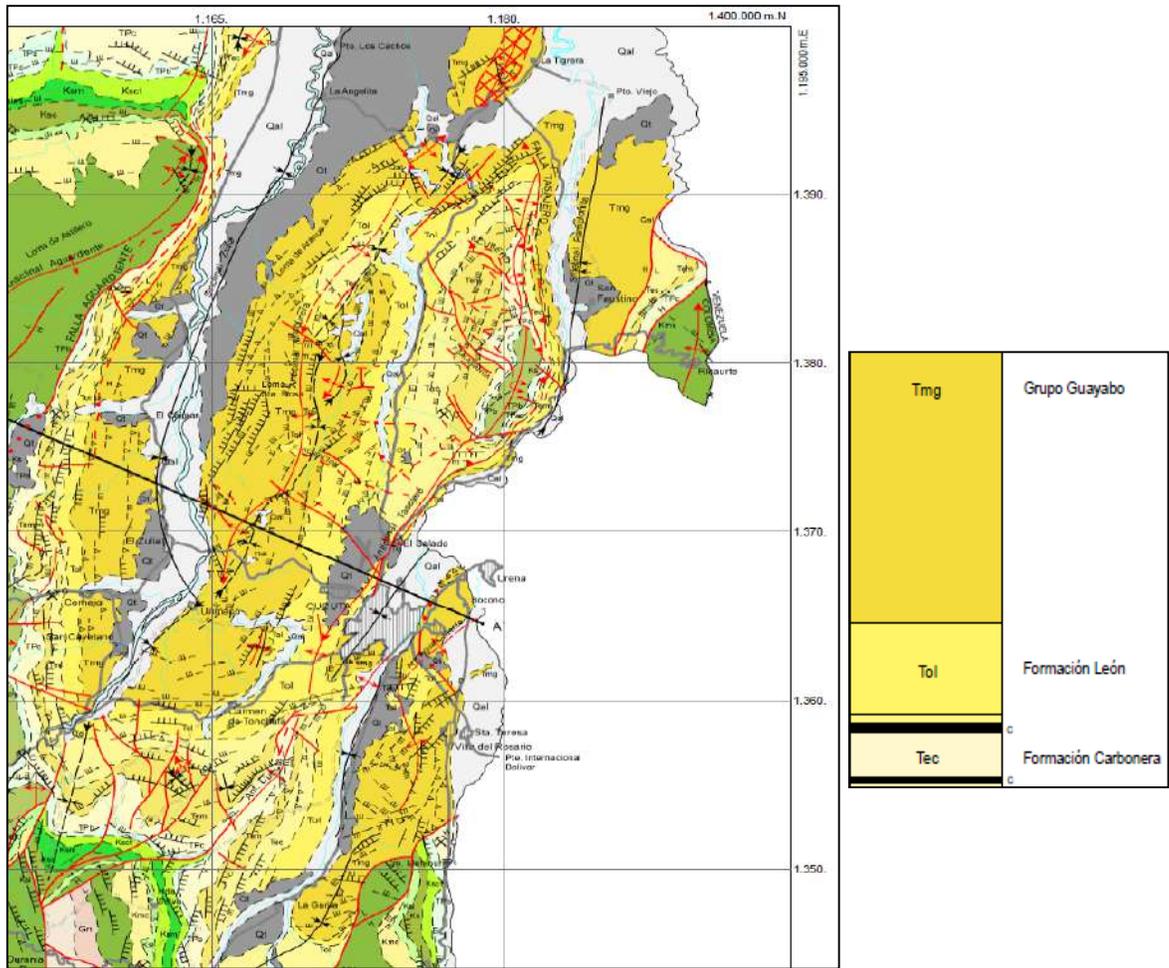


Figura 1. Geología del Cuadrángulo G-13 Cúcuta
Fuente: Ingeominas, 1998.



Figura 2. Área de muestreo

Fuente: Wikipedia Commons, 2014.

3 APLICACIONES DE LAS ARCILLAS

En su mayoría las arcillas en Colombia se destinan para la fabricación de productos cerámicos usados en la industria de la construcción (Muñoz Meneses et al., 2007; Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, 2003), cuyo proceso cerámico se compone principalmente de tres fases: preparación de la pasta cerámica, moldeo de la pieza y cocción. En la primera fase del proceso se modifica la composición y la plasticidad de la arcilla con el fin de obtener una pasta cerámica homogénea, luego se moldea según la forma deseada, presión o extrusión. Una vez, se ha obtenido la pieza moldeada se procede al secado controlando la velocidad de evaporación de agua con el fin de evitar defectos en la pieza. Posteriormente, la pieza se sinteriza, es decir, se somete al proceso de cocción con el fin disminuir la porosidad, aumentar la densidad y la resistencia mecánica (Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013).

No sólo en Colombia se utilizan y se siguen estudiando los minerales arcillosos en el sector de la cerámica tradicional, sino también en el resto del mundo (Costa, 2014; Fadil-Djenabou, Ndjigui, & Mbey, 2015; Mahmoudi, Bennour, Meguebli, Srasra, & Zargouni, 2016); así mismo las arcillas tienen múltiples aplicaciones tales como: recubrimientos de soportes de acero, con el fin aumentar la capacidad de resistencia al fuego (Bodzay, Bocz, Barkai, & Marosi, 2011), en las industrias aeroespacial y automotriz cada vez más se utilizan componentes cerámicos, debido a su alta resistencia al calor y la dureza del

material (Leu et al., 2012); en las industrias cementeras se utilizan materiales puzolánicos como el metacaolín con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la durabilidad del mortero y del concreto (Siddique & Klaus, 2009). Los materiales cerámicos porosos se utilizan ampliamente como filtros, aislantes térmicos, absorbentes, soportes de catalizadores, etc., en diferentes campos de la ingeniería; las arcillas también se utilizan como materiales de revestimiento en el sistema de administración de fármacos, agentes de entrega de productos agroquímicos, materiales catalíticos y desempeñan un papel fundamental en los procesos biogeoquímicos mediante la retención o la liberación de nutrientes metálicos en el suelo (Kokunešoski et al., 2014).

Otra aplicación importante de las arcillas es en el campo de la cosmética, su uso depende de la composición mineralógica y química que presenten, esto se debe a que las arcillas contienen minerales que tienen una función importante en la piel, como el silicio que proporciona la posibilidad de reconstrucción de tejidos de la piel, hidratación y un efecto calmante, el hierro como antiséptico y como un catalizador de renovación celular, el zinc y el magnesio que son vigorizantes, el calcio y el potasio actúan sobre la circulación y la renovación de los tejidos, y titanio que es empleado en formulaciones para la protección de radiación UV (da Silva Favero et al., 2016).

Por otra parte, estos materiales también están siendo utilizados para solucionar una de las mayores preocupaciones de la humanidad como lo es la alta contaminación ambiental, los contaminantes orgánicos suelen persistir en el suelo y tienden a bioacumularse, lo que coloca en riesgo la fauna, la flora y a los seres humanos. Los contaminantes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), los cuales provienen principalmente de la combustión de productos derivados del petróleo, precursores del plástico, disolventes industriales y algunos plaguicidas; pueden ser removidos mediante la técnica de biorremediación haciendo uso de matrices de arcilla o minerales de arcilla y microorganismos, las arcillas previamente deben ser modificadas con el fin de mejorar sus propiedades físico-químicas tales como el área de superficie específica, la capacidad de intercambio catiónico y la capacidad de adsorción. Se han realizado diferentes estudios para evaluar la eficacia en la adsorción y la interacción microbiana en la biodegradación de suelos contaminados con PAHs y VOCs utilizando este tipo de matrices (Biswas, Sarkar, Rusmin, & Naidu, 2015). La producción de organoarcillas se generan por la modificación de la superficie y el espacio interlamina de las arcilla intercalando cationes orgánicos (Zhou, Zhao, Wang, Chen, & He, 2016), y son ampliamente utilizadas en la remediación de suelos agrícolas contaminados por plaguicidas y herbicidas (Gámiz, Celis, Cornejo, & Hermosín, 2012); los espacios interlaminares de las arcillas también pueden actuar como nanoreactores confinados, ya que se producen reacciones in situ lo que origina procesos de nucleación, crecimiento o agrupación de nanopartículas (Zhou et al., 2016).

La posibilidad de realizar intercalación de iones en las láminas de las arcillas ha permitido que se generen adsorbentes y catalizadores de uso medioambiental, y el comienzo de la catálisis verde sostenible; estos materiales tienen propiedades eléctricas, ópticas, fotónicas y magnéticas, lo que permiten que sean selectivos en la eliminación de colorantes en aguas residuales (Gil, Korili, Trujillano, & Vicente, 2011). También se pueden emplear como soportes sólidos biocompatibles para inmovilizar enzimas, estos híbridos arcilla-enzima son de gran potencial en la biocatálisis y biosensores (Zhou et al., 2016).

Es importante mencionar que existe una creciente demanda de tecnologías que permitan reciclar los materiales de arcilla utilizados e implementarlos en nuevos procesos, con el fin de contribuir al medio ambiente y la sostenibilidad (Zhang, 2013). Los geopolímeros se consideran un material verde porque son construidos con residuos industriales de algunos minerales de arcillas (Zhou et al., 2016); el caolín se utiliza para producir nano-caolín con el fin de mejorar la síntesis de los geopolímeros (Hassaan, Khater, El-Mahllawy, & El Nagar, 2015).

El efecto piezoeléctrico ha sido utilizado ampliamente para aplicaciones de sensores. En los últimos años los compuestos de cerámica-polímero han sido investigados, ya que estas matrices presentan excelentes propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas permitiendo obtener materiales flexibles, fácil procesamiento, alta permitividad eléctrica y rigidez dieléctrica, estas propiedades no se pueden alcanzar en un material piezoeléctrico de una sola fase (Jain, K. J., Sharma, Jain, & P.N, 2015).

Debido a sus múltiples aplicaciones, estos materiales están siendo estudiados ampliamente, y un ejemplo es China, una de las economías emergentes del mundo (Albors & J. L. Hervás, 2006), donde las investigaciones han aumentado, ya que requieren tener mayor conocimiento en los materiales que utilizan, buscar nuevas aplicaciones e innovar sus productos dando valor agregado. El caso de los minerales arcillosos no es ajeno a esta situación, actualmente estas investigaciones apuntan a que las arcillas modificadas y los minerales de alta pureza, son indispensables para obtener nanocompuestos funcionales de minerales de arcillas-polímeros, adsorbentes, catalizadores y biomateriales (Zhou et al., 2016).

Tal como se indica anteriormente, los minerales arcillosos tienen amplias aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas; pero las arcillas que se explotan en el área metropolitana de Cúcuta se utilizan sólo para la fabricación de materiales de construcción, porque no se conocen completamente sus propiedades y, por ende, no se tiene información suficiente para mejorar o innovar los productos elaborados. Por lo general, los materiales fabricados son baldosas esmaltadas y no esmaltadas, tejas de diferentes tipos y unidades de mampostería, principalmente; otros productos son cenefas y rosetones (Prato Cruz, 2007; Sánchez Molina & Ramírez Delgado, 2013).

Los materiales arcillosos se pueden caracterizar de forma física, química, térmica, mineralógica y tecnológicamente con el fin de conocer las características y propiedades de las arcillas (Abajo, 2000; Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990)

4 CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

La caracterización de arcillas física, química, térmica y mineralógica ha sido estudiada en muchos países, estos estudios se han realizado con muestras propias de las regiones (Deliniere, Aubert, Rojat, & Gasc-Barbier, 2014; El-Mahllawy & Kandeel, 2014; Fadil-Djenabou et al., 2015; Igea, Pérez-Arantegui, Lapuente, Saiz, & Burillo, 2013; Mahmoudi et al., 2016; Zanelli et al., 2015). Mediante estos estudios se han podido conocer las características y propiedades de estos materiales, lo cual ha servido de base para optimizar los procesos de fabricación de productos cerámicos, agregar valor a los mismos y establecer diferentes usos de las arcillas en el campo de los cerámicos avanzados, farmacéuticos, cosméticos, etc. (Dondi, Raimondo, & Zanelli, 2014; Eloussaief, Kallel, Yaacoubi, & Benzina, 2011; Escoda, Lledó, Suñol, Roura, & Carda, 2003; Mahmoudi et al., 2016; Mattioli et al., 2016; Ogundiran & Kumar, 2015). Esto ha permitido que estos países sean líderes hoy en día de las industrias cerámicas más importantes del mundo, las cuales tienen el componente innovador y por tanto, son lo suficientemente competitivas para mantenerse en los mercados actuales e incursionar en otros a nivel internacional (Albors & J. L. Hervás, 2006).

A nivel nacional, se han realizado algunas investigaciones sobre la caracterización de las arcillas en diferentes regiones del país, como es Santander, Antioquia y la Costa Pacífica, con el componente de preparación de pastas cerámicas para aplicación de un producto cerámico de la construcción con mejores propiedades mecánicas. En estos estudios no se ve reflejado la búsqueda de otros usos para estos materiales (Afanador, Carolina, Jaime, Alberto, & Durán, 2013; Duitama, Espitia, Mojica, Quintero, & Romero, 2004; Muñoz Meneses et al., 2007; Santos Amado, Malagón Villafrades, & Córdoba Tuta, 2011).

A nivel regional se han realizado muchos estudios sobre la caracterización físico-cerámica de las arcillas del área metropolitana de Cúcuta, pero hasta el momento los estudios publicados con respecto a la caracterización desde el punto de vista químico, térmico y mineralógico son pocos, aislados y los resultados no se han relacionado con la caracterización físico-cerámica, y por ende, no se han determinado los posibles usos de las arcillas de la región (Afanador et al., 2013; Balaguera & Carvajal, 2004; Leonardo Cely Illera, 2014; Céspedes Sánchez & Rodríguez Téllez, 2003; Cruz Rodríguez & Bonilla Jaimes, 2004; Garcia Valderrama & Figueroa Rojas, 2000; Montañez Oviedo & Tarazona Omaña, 2000; Mora Carvajal & Monroy Sepúlveda, 2005; Sánchez Molina, Orozco Cacique, & Peñaloza Isidro, 2014).

CAPÍTULO II. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La caracterización mineralógica de los materiales arcillosos se puede realizar mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con el fin de identificar y cuantificar las fases cristalinas arcillosas y no arcillosas, y determinar los principales grupos funcionales. Estas técnicas se aplican tanto al polvo de arcilla como al material calcinado.

1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen y son un tipo de radiación electromagnética con intervalo de longitud de onda aproximado de 10 Å hasta 100 Å; se producen por el frenado de los electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas en los orbitales internos de los átomos (Roquet, 2012).

Los rayos X son ampliamente utilizados en el análisis por difracción, donde se hace incidir sobre un sólido un haz de rayos X, variando el ángulo de incidencia para medir la intensidad de los rayos reflejados (Figura 3). Mediante el uso de esta técnica se pueden realizar caracterizaciones estructurales e identificaciones de fases cristalinas, tanto arcillosas y no arcillosas. El análisis cualitativo se puede realizar mediante el método denominado de identificación, comparando el espectro de difracción de la muestra desconocida con el de una conocida (Eloussaief et al., 2011; Fadil-Djenabou et al., 2015; Kubiliūtė & Kaminskas, 2013; Mahmoudi et al., 2016; Mattioli et al., 2016).

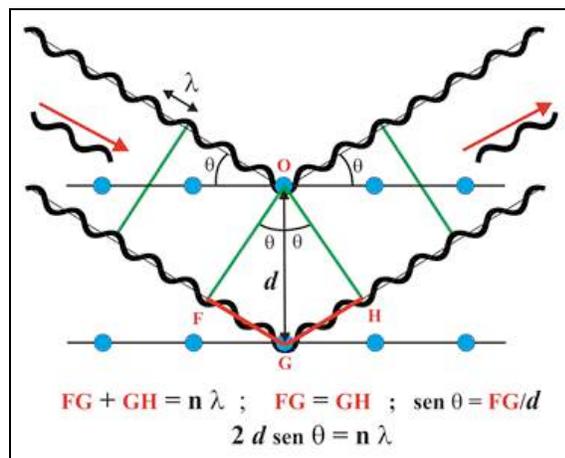


Figura 3. Ley de Bragg

Fuente: Museo Virtual de la Ciencia del CSIC, 2014.

Para los análisis de difracción de rayos X se emplea el método de polvo a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas, con el fin de identificar los minerales presentes en

la muestra en estado natural, las fases formadas en el proceso de cocción y la fracción arcillosa.

En la formulación de la pasta cerámica para elaborar productos cerámicos, la composición mineralógica es muy importante, ya que se convierte en un factor determinante en la selección de los materiales arcillosos con el fin de obtener las propiedades deseadas, tales como: contracción en cocido, absorción de agua, coeficiente de expansión y contracción, color en cocido, resistencia a la flexión, entre otras (Chin et al., 2017; Selmani et al., 2015).

1.1 Método de polvo desorientado

El tratamiento para la muestra normal (fracción arcillosa y no arcillosa) se realiza mediante las muestras Bulk (polvo desorientado) para esto se pesa de 3 a 5 g de material, se macera en un mortero de ágata, se reduce a un tamaño de partícula menor a 38 μm (malla ASTM 400) y se le adiciona una cantidad conocida de un estándar interno (óxido de aluminio, corindón, fase α) correspondiente al 20 %, con el fin de cuantificar las fases cristalinas encontradas en la muestra. Posteriormente la muestra se monta mediante la técnica de llenado frontal en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA), el cual se limpia previamente con alcohol.

Este procedimiento se realiza para las muestras a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas, para estas últimas se tiene en cuenta la curva de cocción diseñada que se muestra en la Figura 73.

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas de la muestra se puede realizar porque en los difractogramas queda reflejada la desorientación relativa que existe en los diferentes cristales que componen la muestra. Debido a que las muestras analizadas contienen minerales arcillosos y estos tienen baja cristalinidad, se realiza una ordenación adicional a los minerales lo cual se consigue gracias a su estructura laminar que al orientarse pueden disponerse en haces paralelos, la familia de planos reticulares (001) generan periodicidades perpendiculares al plano situado a lo largo del eje c produciendo picos de difracción muy relevantes. Los espaciados entre los planos pueden variar con la humedad, deshidratación, glicolación, los cationes situados entre las capa (Na, K, Mg, Ca y Li), tratamientos con ácidos, entre otros (Brime, n.d.; Llevat, Cros, & Manent, n.d.).

1.2 Método de agregados orientados

El análisis de la fracción arcillosa de las muestras se realiza por el método de agregados orientados, inicialmente se disgrega la muestra para esto se pesa 50 g de muestra y en una probeta se le adiciona agua hasta completar un volumen de un litro, se agita y se le adiciona una pequeña cantidad (pizca) de pirofosfato de sodio (agente disgregante), se

agita constantemente durante 15 a 20 minutos, se realiza la prueba de carbonatos con ácido clorhídrico al 5 %, si es positiva (genera CO_2) se le adiciona HCl hasta que la producción de gas desaparezca. Mediante la Ley de Stokes se calcula el tiempo que se debe dejar la muestra en disgregación. Posteriormente se toman los 250 mL iniciales de la fracción arcillosa (aprox. 2 μm) usando una manguera fina, por último, se procede a realizar la respectiva orientación (tratamientos químicos y térmicos) y el montaje en portamuestra de vidrio (portaobjetos).

Para el análisis de la fracción arcillosa por agregados orientados se realizan los siguientes montajes:

Normal: se toman 20 mL de la fracción arcillosa y se filtran en una membrana de filtración de 0,45 μm , se monta la muestra en el portamuestra, se deja secar al aire libre y se realiza la medición.

Saturación con iones de K^+ : se toman 50 mL de la fracción arcillosa y se le adicionan unas gotas de solución de cloruro de potasio a 1 M, se filtran en una membrana de filtración de 0,45 μm , se monta la muestra en tres portamuestras y se realiza la medición; a) se deja secar al aire libre, b) se calcina a 350 °C por una hora (5 °C/min) y c) se calcina a 550 °C por una hora (5 °C/min).

Saturación con iones de Mg^{+2} : se toman 50 mL de la fracción arcillosa y se le adiciona unas gotas de solución de cloruro de magnesio a 0.1 M, se filtran en una membrana de filtración de 0,45 μm , se monta la muestra en dos portamuestras y se realiza la medición; a) se deja secar al aire libre y b) se solvata con etilenglicol.

1.3 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por difracción de rayos X se realizan en un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones que se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de las mediciones de DRX de las muestras

Parámetro	Descripción
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija de divergencia	0,6 mm
Rendijas Soller primario	2,5°
Muestreo	0,01526° 2 θ
Rango de medición	Arcillas: 2-40° 2 θ y Bulk: 3.5-70° 2 θ

Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4 segundos

1.4 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realiza mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

1.5 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de las fases encontradas en la muestra se realiza mediante el refinamiento por el Método de Rietveld del perfil observado al agregarle a la muestra el 20% del estándar interno (óxido de aluminio).

1.6 Patrones de DRX por el método de polvo desorientado

Los patrones de DRX de las muestras de material arcilloso en estado natural y durante el proceso de cocción, se obtienen mediante el método de polvo desorientado (Bulk).

En la Figura 4 se muestran los patrones de DRX de los materiales arcillosos analizados en estado natural, es decir, a temperatura ambiente. En el patrón de DRX de la muestra de la Formación León se puede observar que las fases cristalinas que se identifican son cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina, calcita, albita, rancieita y rutilo; las fases cristalinas identificadas en la muestra de la Formación Carbonera son cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina, halloisita, calcita, sepiolita, albita y montmorillonita; finalmente en la muestra de la Formación Guayabo se encuentra el cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita, microclina y anortoclasa. De lo anterior se puede deducir que las fases cristalinas identificadas en todas las muestras son el cuarzo, caolinita, hematita, anatasa, moscovita y microclina; los resultados indican que los minerales arcillosos de las muestras analizadas están constituidos por aluminosilicatos hidratados con presencia de algunas impurezas como sodio, hierro, potasio, calcio, titanio, entre otros, los cuales se ratifican con los resultados obtenidos por FRX (V. I. Cáceres, Sánchez Molina, & Chaparro García, 2017). Estudios anteriores realizados para muestras arcillosas concuerdan con las fases cristalinas obtenidas en este trabajo, tanto para la Formación Guayabo (J. F. Gelves et al., 2013; Mora Basto, 2015) como para la Formación León (J. F. Gelves et al., 2013; Quintero Lemus & Gallardo Amaya, 2015).

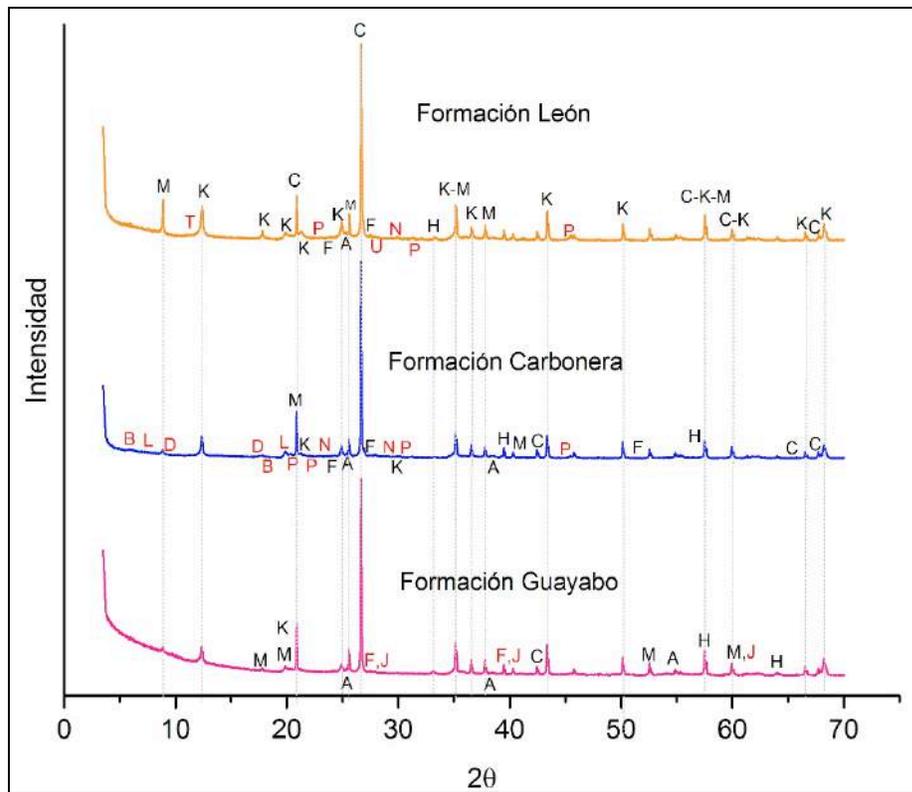


Figura 4. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente
 Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasita (A); Microclina (F); Anortoclasa (J);
 Halloisita (D); Calcita (N); Sepiolita (L); Albita (P); Montmorillonita (B); Rancieita (T); Rutilo (U).

Las muestras analizadas presentan un pico en $21^\circ 2\theta$ ($4,23 \text{ \AA}$) y uno más agudo a $26,7^\circ 2\theta$ ($3,34 \text{ \AA}$) que son característicos de la presencia de sílice libre en forma de cuarzo, el plano de reflexión para el pico más agudo fue (101). El pico $12,3^\circ 2\theta$ ($7,17 \text{ \AA}$) y $24,8^\circ 2\theta$ ($3,56 \text{ \AA}$) corresponde a la caolinita, y son caracterizados en el plano (001) y (002), respectivamente (Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011; Mora Basto, 2015). La conversión de 2θ a Å se realiza mediante la Ley de Bragg.

En la Figura 5 se muestra el análisis cuantitativo de las fases cristalinas, como se indicó anteriormente en las muestras analizadas se identifican diferentes fases, pero no es posible cuantificarlas todas debido a la baja concentración que presentan en las muestras. Los compuestos amorfos, las fases cristalinas de baja concentración u otros componentes de la muestra se agrupan en la cuantificación.

La muestra de la Formación León es la que mayor concentración de caolinita y anatasita (TiO_2) presenta; la muestra de la Formación Guayabo presenta el mayor contenido de moscovita y hematita (Fe_2O_3), lo que justifica el color rojo característico de las arcillas de esta formación en su estado natural y cocido. La muestra de la Formación Carbonera

contiene la mayor concentración de cuarzo, lo que significa que es la muestra más arenosa; el cuarzo suele utilizarse en las pastas cerámicas como material desgrasante o no plástico, con el fin de controlar la plasticidad en la pasta (Santos Amado et al., 2011).

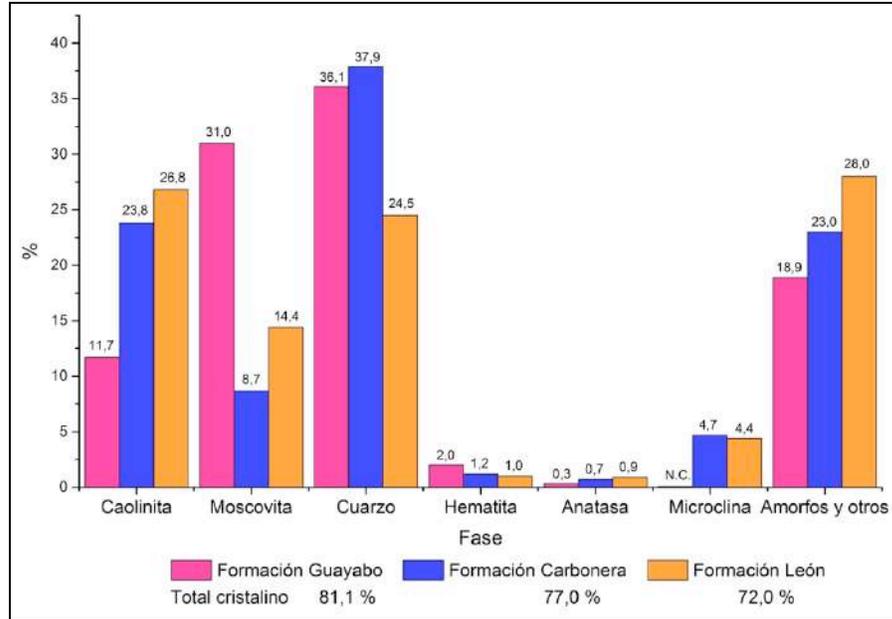


Figura 5. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a temperatura ambiente (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

La fase de microclina es identificada en las tres muestras, pero sólo se puede cuantificar en la muestra de la Formación León y Carbonera, siendo esta última en presentar la mayor concentración, por ende, es el único feldespato que se puede cuantificar. La muestra de Formación Guayabo es la que presentó el mayor contenido de fases cristalinas con un 81,1 %; la Formación León presenta el menor valor en el total de cristalinos con un 72,0 %, lo que indica que es la muestra que más tiene amorfos y fases no cuantificables. Aunque la fase de anatasa se puede cuantificar en las tres muestras, presentan bajas concentraciones.

La muestra en estado natural se calienta hasta 200 °C siguiendo la curva de calentamiento de la Figura 73. En la Figura 6 y 7 se presentan los resultados que se obtienen en el análisis de DRX, tanto la identificación como la cuantificación. En el patrón de DRX se observa la identificación de nuevas fases con respecto a la muestra en estado natural. En la muestra de la Formación Guayabo se identifica la fase de gibsita que es la forma más estable del aluminio (Gallardo Lancho, Sanchez Camazano, Saavedra Alonso, & García Sanchez, 1976) y suele hacer parte de las estructuras de otros minerales intercalándose entre las láminas de estos, el feldespato anortoclasa nuevamente se identifica, el óxido de hierro y halloisita se cuantifica obteniéndose el 1,0 % y 21,5 %,

respectivamente. El aumento de la fase de halloisita se puede relacionar con la formación de aluminosilicatos.

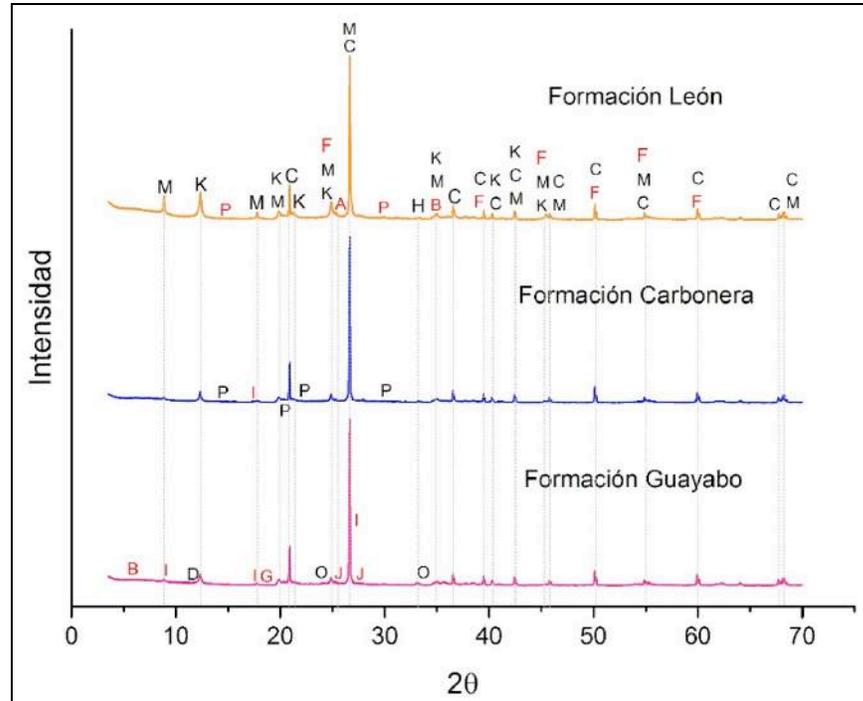


Figura 6. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C
Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Anortoclasa (J); Halloisita (D); Albita (P); Montmorillonita (B); Illita (I); Óxido de Hierro (O); Gibsita (G).

El feldespato microclina se identifica en todas las muestras, pero no se puede cuantificar, ya que su concentración disminuye respecto a las muestras a temperatura ambiente; lo mismo le ocurre a la fase de anatasa. En todas las muestras se identifica montmorillonita; en las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera se identifica la fase cristalina illita presentando un pico $8,93^\circ 2\theta$ (9,9 Å) y otro en $27^\circ 2\theta$ (3,3 Å) (Chin et al., 2017). En la muestra de la Formación carbonera se cuantifica la fase del feldespato albita obteniéndose 2,1 %, este aluminosilicato de sodio le confiere a la muestra resistencia a altas temperaturas, es decir, se hace difícil la fusión.

La concentración de caolinita en la muestra de la Formación Guayabo y Carbonera disminuye, pero en la Formación León aumenta. La concentración de moscovita en la muestra de la Formación Carbonera y León aumenta considerablemente, pero en la Formación Guayabo disminuye. El cuarzo aumenta en todas las muestras. La fase de hematita disminuye en la muestra de la Formación León y Carbonera, pero en la Formación Guayabo aumenta; además en esta muestra se forma óxido de hierro que cristaliza en forma diferente a la hematita. Todas las fases que se identificaron a temperatura ambiente para la muestra de la Formación Guayabo se encontraron el patrón

DRX a 200 °C, pero para las muestras de la Formación Carbonera y León no sucede lo mismo, las fases de calcita, sepiolita, rancieita y rutilo no se pueden identificar.

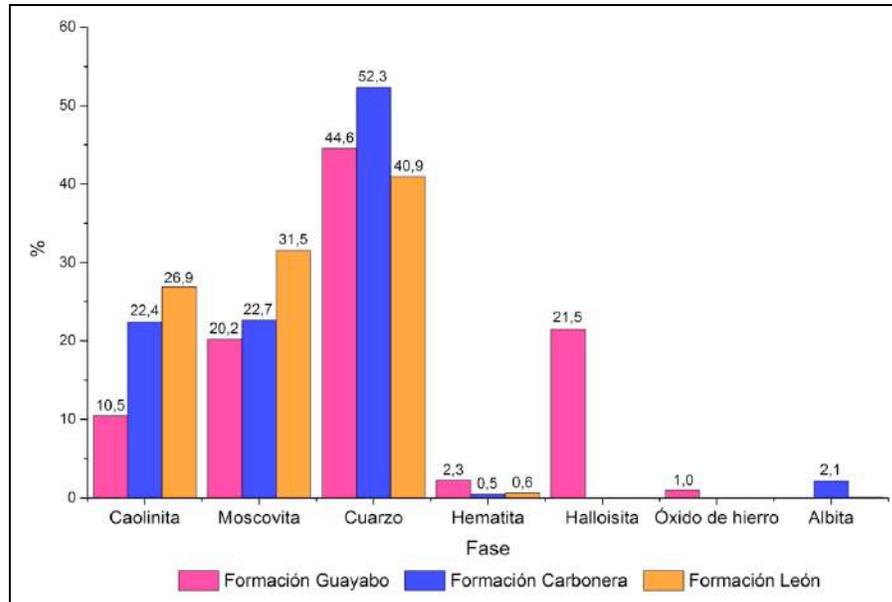


Figura 7. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 200 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

La Figura 8 corresponde al patrón de DRX de las muestras analizadas a 500 °C y en esta se puede evidenciar las fases cristalinas identificadas, en común las muestras analizadas presentan caolinita, moscovita, cuarzo, hematita, anatasa y microclina.

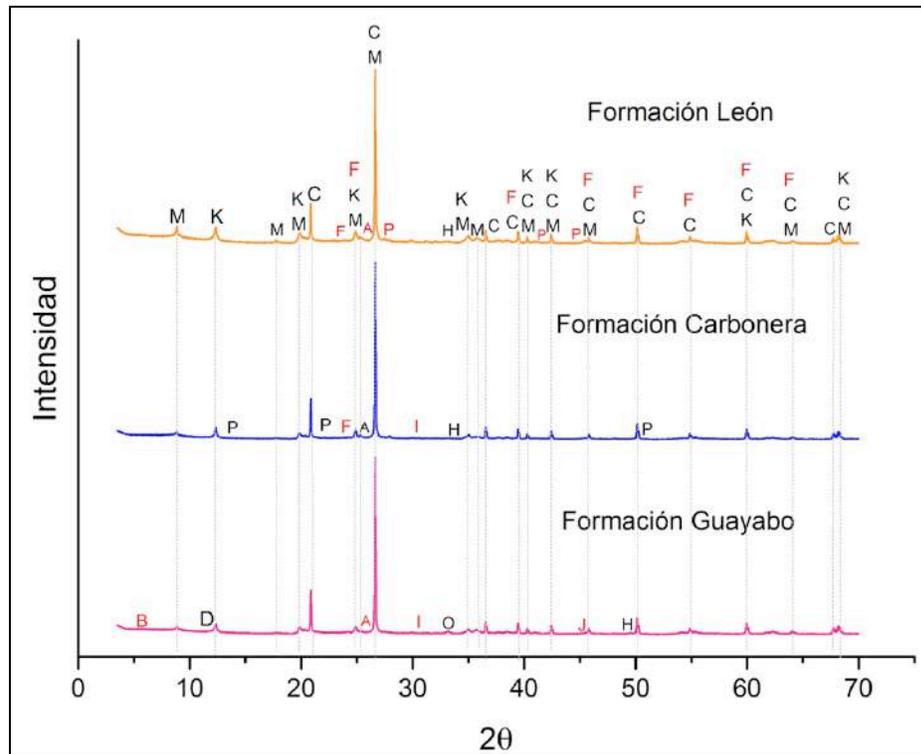


Figura 8. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C
 Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Anortoclasa (J);
 Halloisita (D); Albita (P); Montmorillonita (B); Illita (I); Óxido de Hierro (O).

La concentración de caolinita en las muestras no varía drásticamente, excepto en la muestra de la Formación Carbonera que aumenta casi en un 8 % (Figura 9). La concentración de moscovita sigue aumentando en todas las muestras, mientras que el cuarzo disminuye levemente. Así mismo, la fase de hematita se acentúa en todas muestras desarrollándose un poco más en la Formación León, lo que explicaría que el mayor contenido de hierro este asociado a esta muestra.

En todas las muestras se identifica la fase de anatasa, pero sólo es cuantificable en la muestra de la Formación Carbonera y corresponde al 0,95 %. En la formación Guayabo la concentración de halloisita y óxido de hierro disminuye con respecto a la muestra cocida a 200 °C. La fase albita se identifica en la muestra de la Formación León y Carbonera, pero sólo en esta última se logra cuantificar obteniéndose 1,58 %.

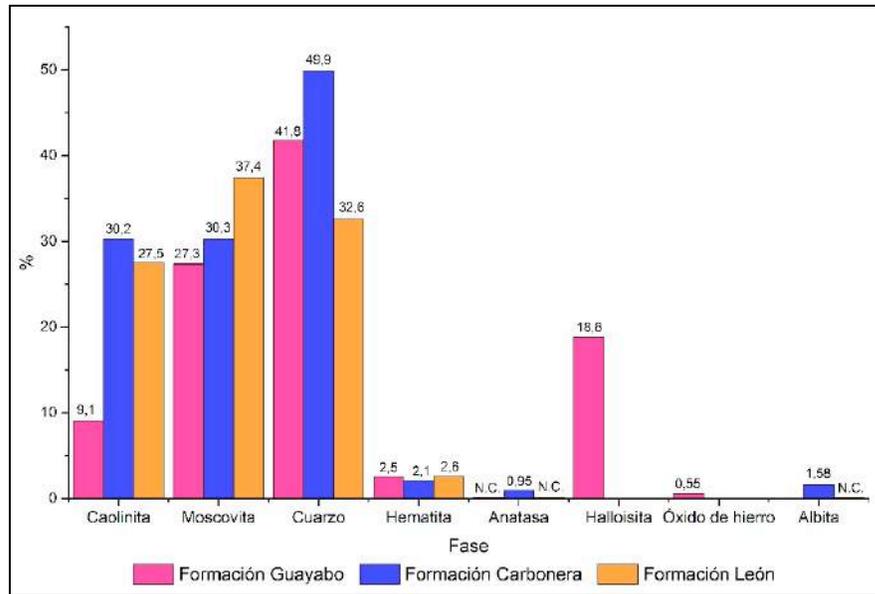


Figura 9. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 500 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

En el patrón de DRX a 700 °C (Figura 10) se observa que los picos de caolinita desaparecen, esto se debe al proceso de deshidroxilación que le ocurre; mientras que la fase de cuarzo, moscovita y hematita aumentan en todas las muestras. La moscovita que es un aluminosilicato de sodio y aluminio no expandible alcanza la máxima concentración de todo el proceso de cocción analizado (Figura 11).

Para las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera el contenido de anatasa aumenta a 700 °C, en la muestra de la Formación León sólo es posible identificarla.

En la Figura 12 se observa que a partir de 1000 °C se puede identificar la fase de mullita en todas las muestras, pero no se logra cuantificar por la baja proporción que presenta. La fase de moscovita disminuye en su concentración, ya que a esta temperatura ocurren procesos donde el material se está sinterizando (Rossini R., Mennucci, & Figueras, 1970); la fase de cuarzo sigue aumentando.

En la Figura 12 y 13 se observa que en la Formación León y Carbonera se encuentra la fase de paragonita que es un filosilicato de sodio que pertenece a la familia de las micas, la concentración obtenida es de 15,1 % y 14,8 %, respectivamente.

A esta temperatura la fase de anatasa obtiene el máximo valor de contenido en las muestras de la Formación Guayabo y Carbonera (0,84 % y 1,02 %, respectivamente), mientras que en la Formación León sólo se identifica; esta fase tiene propiedades interesantes como antibacterial.

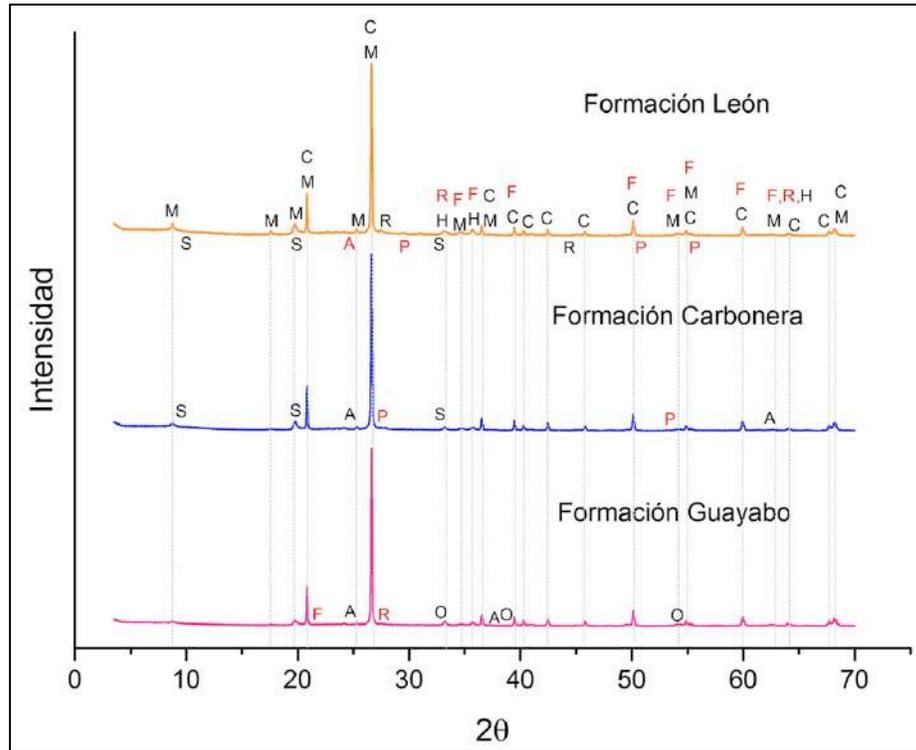


Figura 12. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C
 Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Albita (P); Mullita (R);
 Paragonita (S); Óxido de Hierro (O).

A la temperatura de cocción de 1100 °C la fase de mullita no sólo se identifica sino además se puede cuantificar, tal como se muestra en la Figura 14 y 15; esto se debe a que su concentración aumenta por el incremento de la temperatura (Chin et al., 2017). La muestra de Formación Carbonera y León es en la que mayor proporción se forma, esto se debe a que estas dos muestras son las que presentan mayor contenido de caolinita en estado natural.

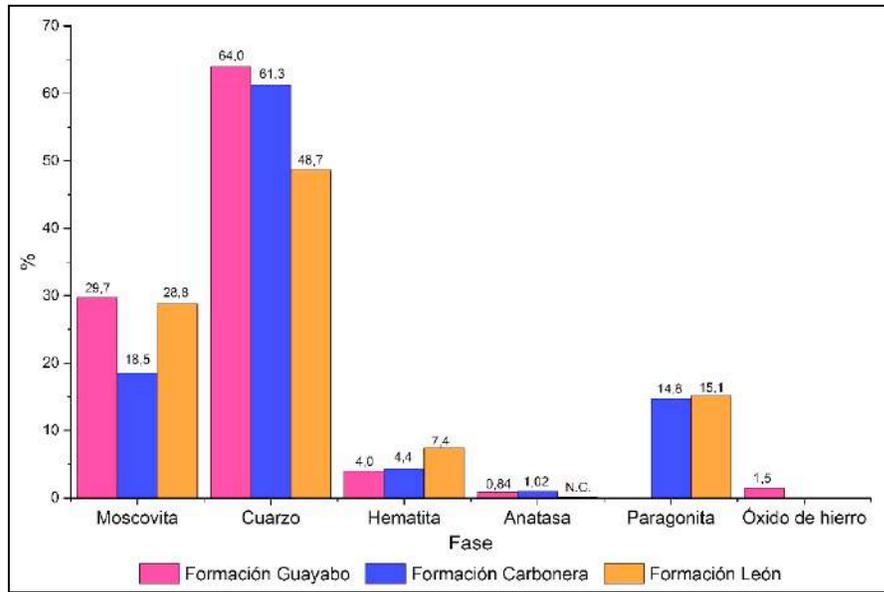


Figura 13. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1000 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

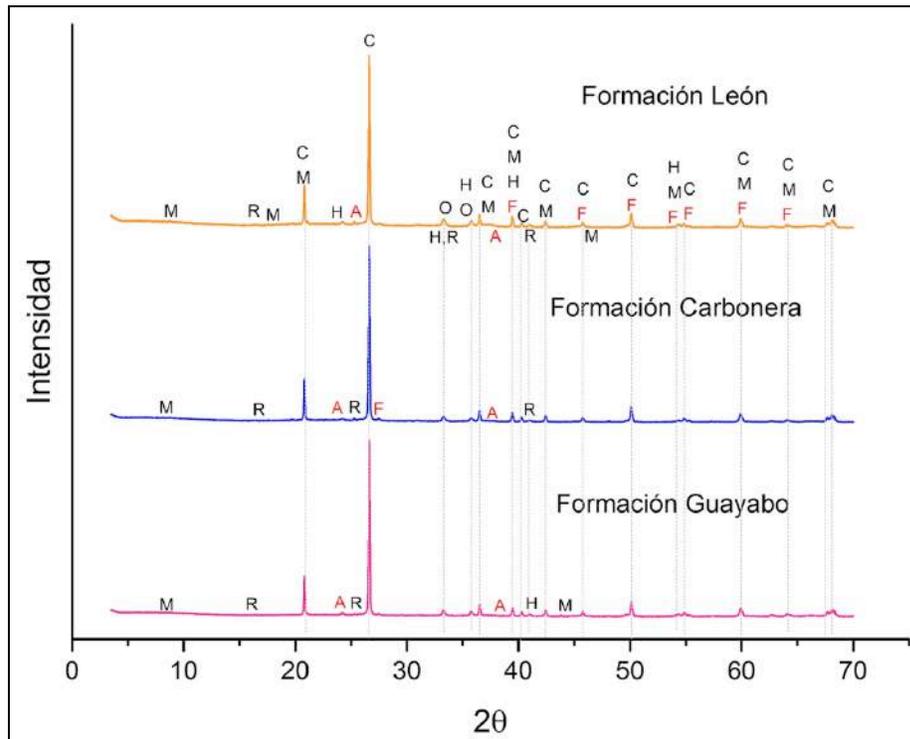


Figura 14. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C
 Moscovita (M); Cuarzo (C); Hematita (H); Anatasa (A); Microclina (F); Óxido de Hierro (O); Mullita (R).

Así mismo, en la Figura 15 se evidencia que la fase de cuarzo en todas las muestras aumenta, pero a esta temperatura es donde se obtiene el mayor contenido durante el proceso de cocción; en la muestra de la Formación León aumenta en un 35,3 % con respecto al contenido encontrado a 1000 °C.

Es importante resaltar que en la muestra de la Formación León se obtiene 10,3 % de hematita, lo que comprueba que esta fase es la responsable de la coloración roja de los productos cerámicos, las piezas en cocido de este material arcilloso son las más oscuras con respecto a las otras dos muestras. A 1100 °C la fase anatasa se logra identificar en todas las muestras, pero no se puede cuantificar.

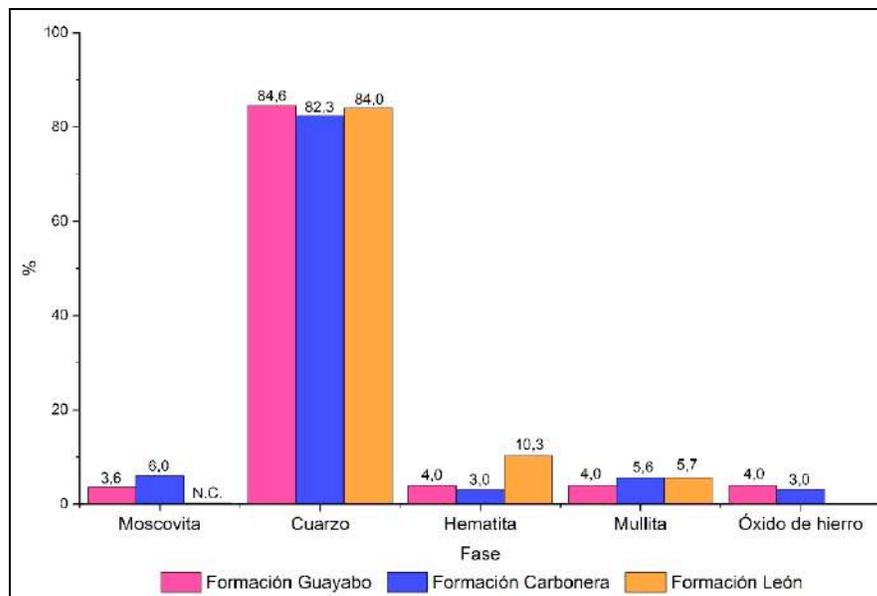


Figura 15. Análisis cuantitativo DRX de las muestras analizadas – Bulk a 1100 °C (N.C. La fase fue identificada pero debido a la baja proporción que presenta en la muestra, no es posible cuantificarla)

Es importante resaltar que la fase anatasa se puede identificar en todo el proceso de cocción al igual que la microclina. Otro feldespato que predomina en las muestras de la Formación León y Carbonera es la albita que funde a 1090 °C, principalmente en la carbonera, lo que comprueba la resistencia al calor (Barba et al., 2002). La anortoclasa que también es un feldespato que contiene sodio y potasio se puede verificar que a 1000 °C posiblemente se funde, lo que indica que efectivamente es miscible a altas temperaturas.

En las Figuras 16 a la 18 se muestran los patrones de DRX a diferentes temperaturas agrupados para cada muestra analizada.

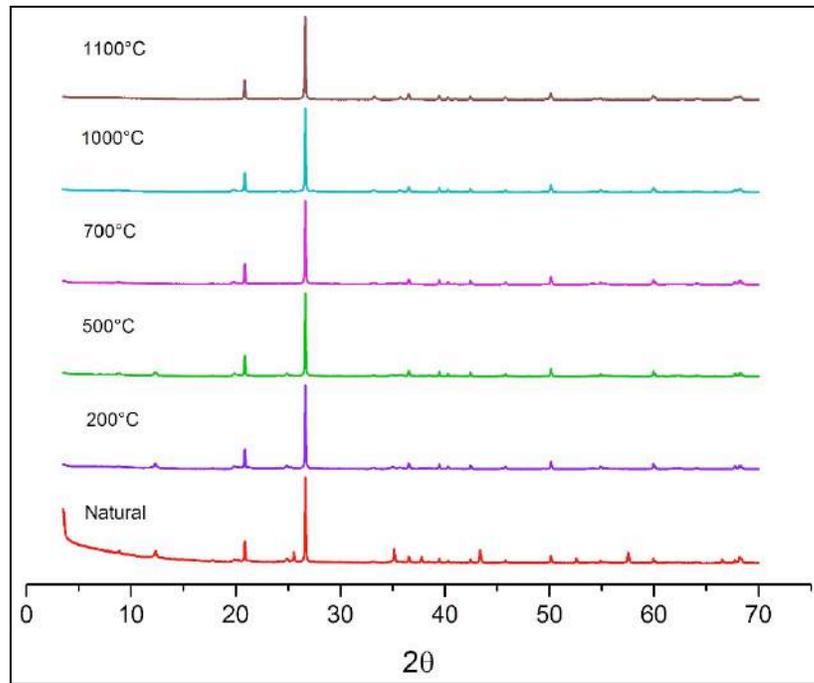


Figura 16. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Guayabo.

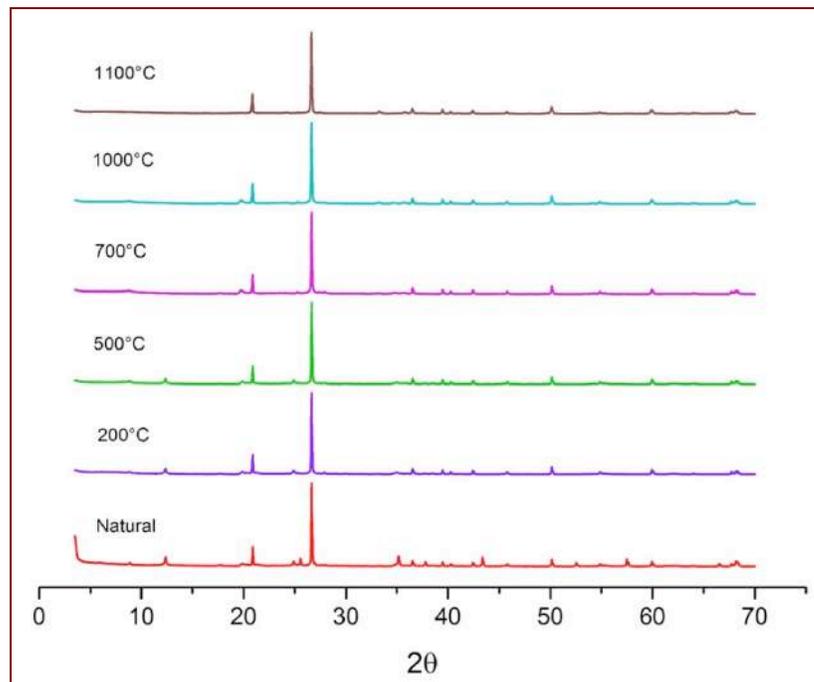


Figura 17. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación Carbonera.

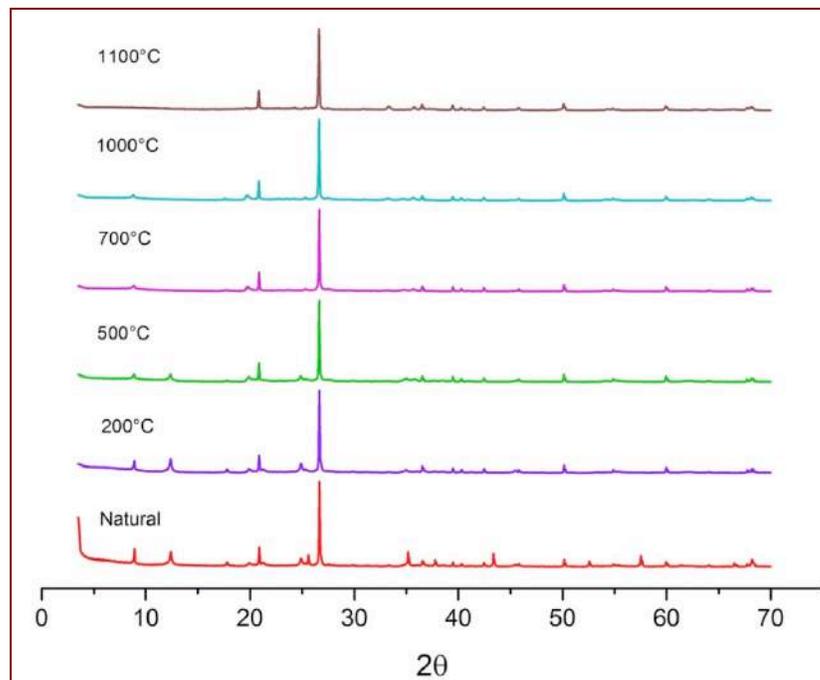


Figura 18. Patrones de DRX a diferentes temperaturas de la muestra de la Formación León.

La presencia de caolinita en las muestras es importante, ya que en el proceso de cocción se combinan procesos de fases liberadas en descomposición con nueva formación de fases cristalinas, al descomponerse se convierte en una fuente de alúmina para la formación de otras fases como la mullita (Abajo, 2000; Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990). En los patrones DRX se puede comprobar la descomposición de caolinita en el intervalo de 500 °C – 700 °C y la formación de mullita a partir de 1000 °C (Centro Ricerche SITI, 1992); esta reacción es catalizada por óxidos de magnesio y litio en pequeñas cantidades, disminuyendo entre 40 °C – 50 °C. En cocción la correcta relación estequiométrica SiO_2 y alúmina conlleva a la formación de mullita (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990).

Las impurezas que aportan las arcillas debido a su origen sedimentario, pueden mejorar algunas propiedades del material cerámico, pero perjudicar otras. El proceso de fusión y la formación de la fase vítrea, se ve favorecido por la presencia de sustancias que contienen álcalis, como los feldespatos, o varios álcalis adsorbidos en la muestra. La sílice, la alúmina, los metales alcalinos y alcalinotérreos, y los óxidos de hierro pueden dar mezclas con puntos de fusión bajo (Centro Ricerche SITI, 1992). Las fases vítreas generadas por la presencia de altos contenidos de feldespatos, pueden ocasionar la disminución de la resistencia mecánica de la pieza, aumentar las deformaciones y disminuir las fases cristalinas (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990; Barba et al., 2002).

El cuarzo en los productos cerámicos cocidos aporta dureza y resistencia, porque mejora la compacidad de la arcilla (Barba et al., 2002). Actúan como desgrasante en las pastas cerámicas, lo que genera la disminución de la homogeneidad en la mezcla, con el fin de evitarlo se debe moler muy finamente en la preparación de la pasta cerámica. En los cuerpos cerámicos cocidos se hallan residuos de cuarzo que depende del contenido inicial de cuarzo en la pieza cruda, la granulometría, el tipo de fundente que contenga la pasta, la temperatura máxima de cocción y el tiempo de permanencia en la misma. En las muestras analizadas se observa durante todo el proceso de cocción el aumento de cuarzo residual, lo que significa que en el calentamiento se producirá una brusca dilatación lineal la cual es reversible en el enfriamiento, debido a la transformación alotrópica a 573 °C del cuarzo $\alpha - \beta$, por ende, la cocción y enfriamiento a esta temperatura se debe realizar a un gradiente bajo de temperatura para evitar fisuras en el material (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; Centro Ricerche SITI, 1992).

En la Figura 19, se muestran algunos componentes típicos que contienen las muestras de materiales arcillosos en función de la temperatura (Centro Ricerche SITI, 1992). Se puede observar que a temperaturas superiores de 1000 °C aún se pueden hallar micas en la muestra; tal como se evidencia en los patrones de DRX obtenidos, en todo el proceso de cocción se observa la presencia de la fase de moscovita.

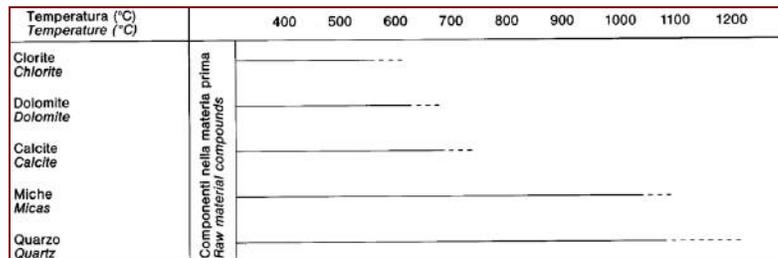


Figura 19. Fases cristalinas en función de la temperatura
Fuente: Centro Ricerche SITI, 1992.

El estudio mineralógico que se realiza a las muestras analizadas a diferentes temperaturas, sirve de base para futuras investigaciones que se pretendan realizar. Se evidencian las diferentes fases que se forman en proceso de cocción y esta información permite tener herramientas en la toma de decisiones del proceso que se esté llevando a cabo.

Mediante los patrones de DRX obtenidos para los materiales arcillosos en forma natural, se puede determinar el ordenamiento estructural que presenta la caolinita en cada muestra. La anchura a la mitad de la altura del máximo (FWHM) del plano de reflexión 001 ($12,3^\circ 2\theta$) y 002 ($24,8^\circ 2\theta$) de la caolinita, se utiliza como índice para determinar si la estructura esta ordenada/desordenada; si FWHM es menor a 0,3 se considera la estructura ordenada, si el valor esta entre 0,3 – 0,4 se considera parcialmente ordenada y

si el FWHM es mayor a 0,4 la estructura se define como desordenada. Existen otros índices de orden/desorden de la caolinita que se pueden determinar por DRX, pero estos se ven afectados por las impurezas que puedan contener las muestras; sin embargo, los índices $FWHM_{001}$ y $FWHM_{002}$ no se ven afectados por las otras fases que componen las muestras, por ende, estos índices resultan ser una buena opción para determinar el ordenamiento estructural de la caolinita (Mora Basto, 2015).

En la Figura 20 se observan los patrones de DRX de los planos de reflexión (001) y (002) de las muestras de material arcilloso estudiadas.

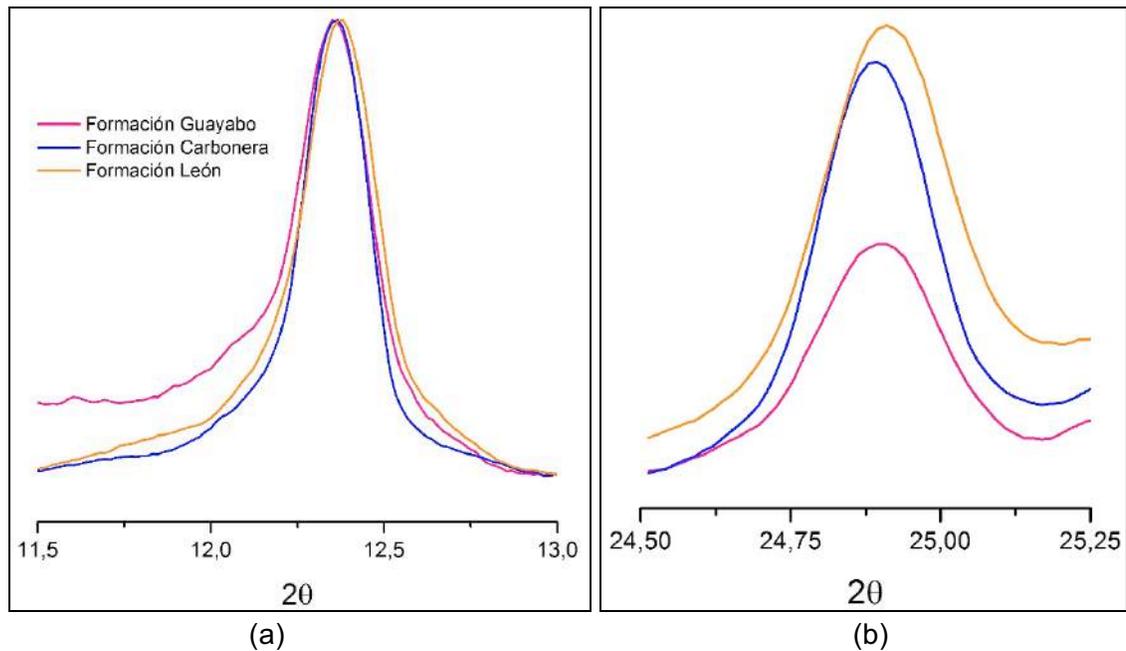


Figura 20. Patrones de DRX de los planos de reflexión de la caolinita en las muestras analizadas:
a) hkl (001) $12,3^\circ 2\theta$ y b) hkl (002) $24,8^\circ 2\theta$

En la Figura 21 se muestran los valores de $FWHM_{001}$ y $FWHM_{002}$, los cuales se calculan a $12,3^\circ 2\theta$ y $24,8^\circ 2\theta$, respectivamente. De acuerdo a los resultados se puede deducir que la estructura de caolinita en las muestras analizadas es ordenada, ya que los valores obtenidos para $FWHM_{001}$ y $FWHM_{002}$ fueron inferiores a 0,3.

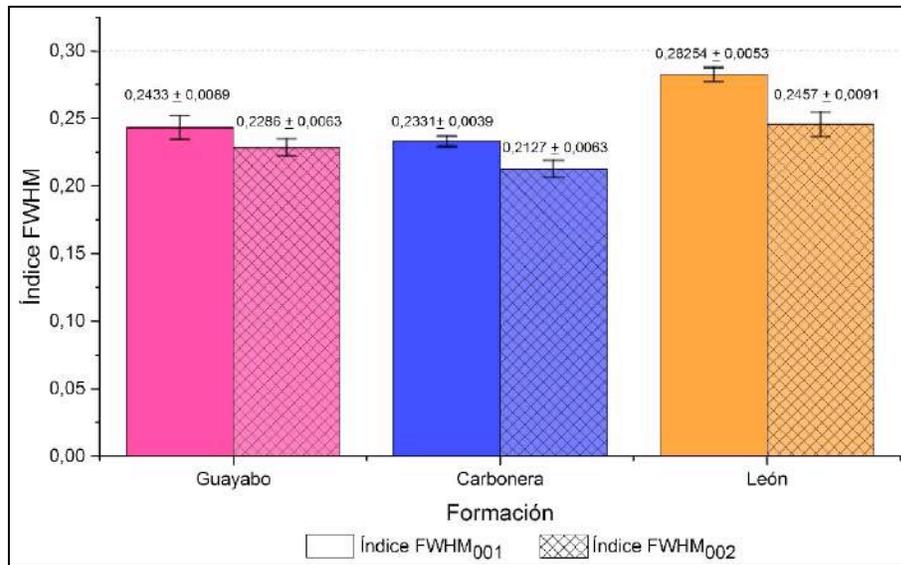


Figura 21. Índices de orden/desorden estructural FWHM₀₀₁ y FWHM₀₀₂ para las muestras analizadas

1.7 Patrones de DRX por el método de agregados orientados

El método de agregados orientados se realiza con el fin de identificar la fracción arcillosa de las muestras analizadas. En las Figuras 22 a la 27 se muestran los patrones de DRX obtenidos con los diferentes tratamientos químicos y térmicos; en todas las muestras se observan las fases de mica tipo moscovita y esmectita.

La fase moscovita no presenta cambios bajo ningún tratamiento químico y térmico a la cual fue sometida la muestra, se mantiene constante con picos característicos a $8,93^\circ 2\theta$ ($9,9 \text{ \AA}$), $18,1^\circ 2\theta$ ($4,9 \text{ \AA}$) y $27^\circ 2\theta$ ($3,3 \text{ \AA}$) (Gorbunov, 1968).

La montmorillonita pertenece a la familia de las esmectitas y son consideradas minerales expandibles, es decir, presentan estructuras que permiten que el agua penetre entre las láminas tetraédricas y octaédricas mediante de puentes de hidrógeno, esto conlleva a que la celda cristalográfica sufra expansión y por ende aumente la plasticidad en la muestra (Bernal et al., 2003).

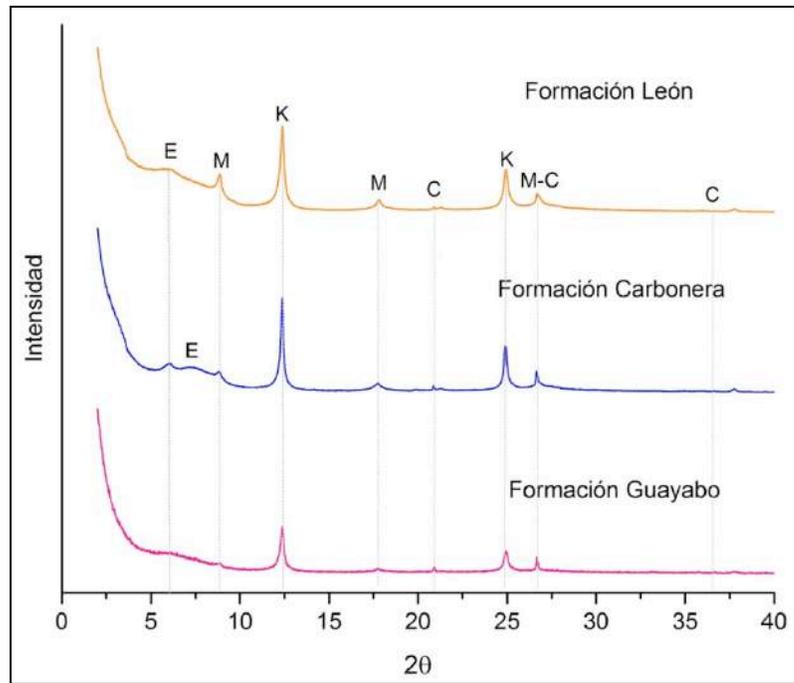


Figura 22. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa normal Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E).

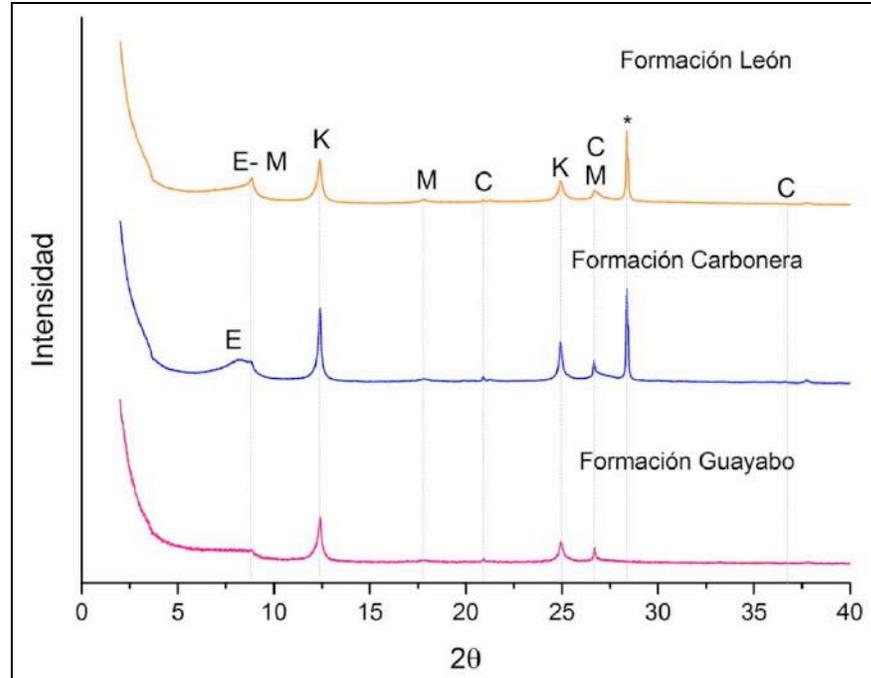


Figura 23. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K^+ secada al aire libre. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E); Residuos de K^+ (*).

Según el análisis mineralógico sólo en la muestra de la Formación Carbonera en estado natural se puede identificar la fase de montmorillonita, pero al calentarse a 200 °C se identifica en todas las muestras; en la Figura 22 se observa en todas las muestras un pico a 6,05° 2θ (14,6 Å) que es característico de las esmectitas tipo montmorillonita, pero en la Formación Carbonera se observa otro pico a 7,3° 2θ (12,1 Å) que también es característico de la montmorillonita, lo cual indica que esta muestra es la que mayor contenido de esta fase tiene con respecto a las otras dos (Gorbunov, 1968).

La difracción de rayos X varía con la clase de cationes utilizados en la saturación, materiales de solvatación y el tipo de mineral.

En condiciones de saturación con Mg^{+2} y solvatando con glicerol la montmorillonita presenta un pico diagnóstico a 5,26° 2θ (16,8 Å); las muestras saturadas con K^{+} a temperatura ambiente y calentadas a 350 °C y 550 °C las láminas colapsan dando un pico a 8,93° 2θ (9,9 Å) lo que coincide con el pico de la moscovita, por eso es que este pico en las Figuras 23, 24 y 25 se observa más definido (Jackson, 1964).

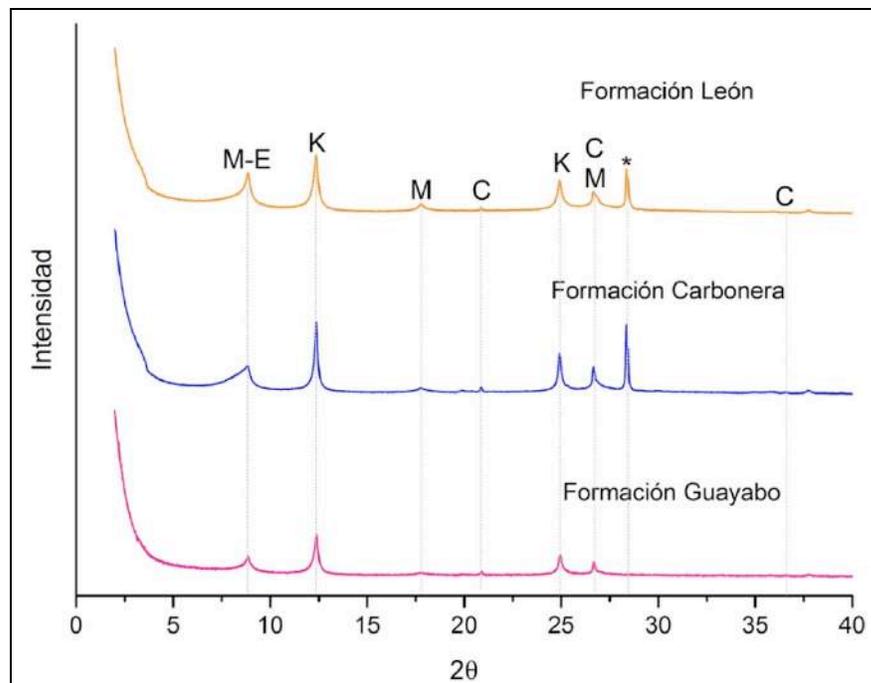


Figura 24. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K^{+} secada a 350 °C.

Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E); Residuos de K^{+} (*).

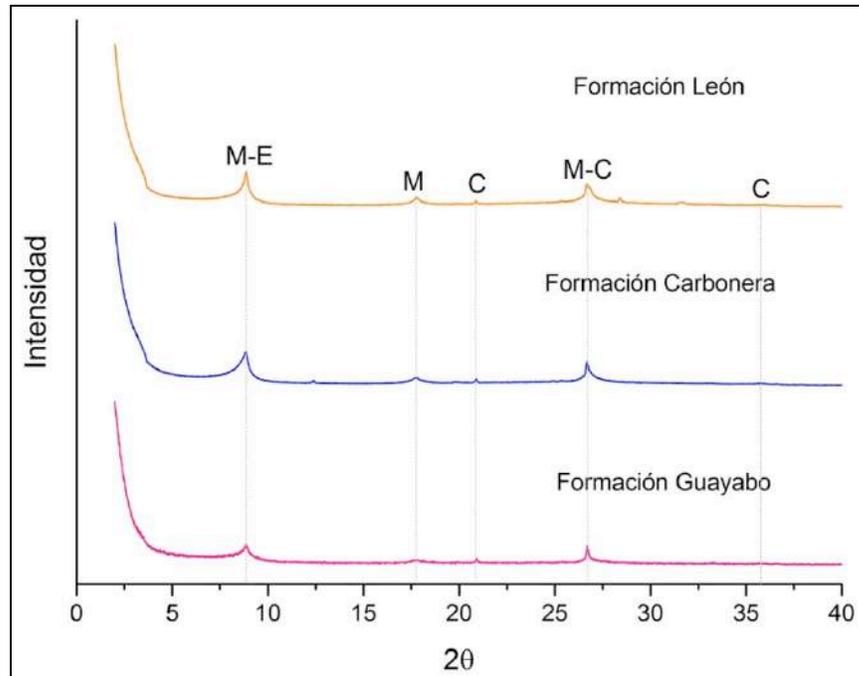


Figura 25. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de K⁺ secada a 550 °C. Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E).

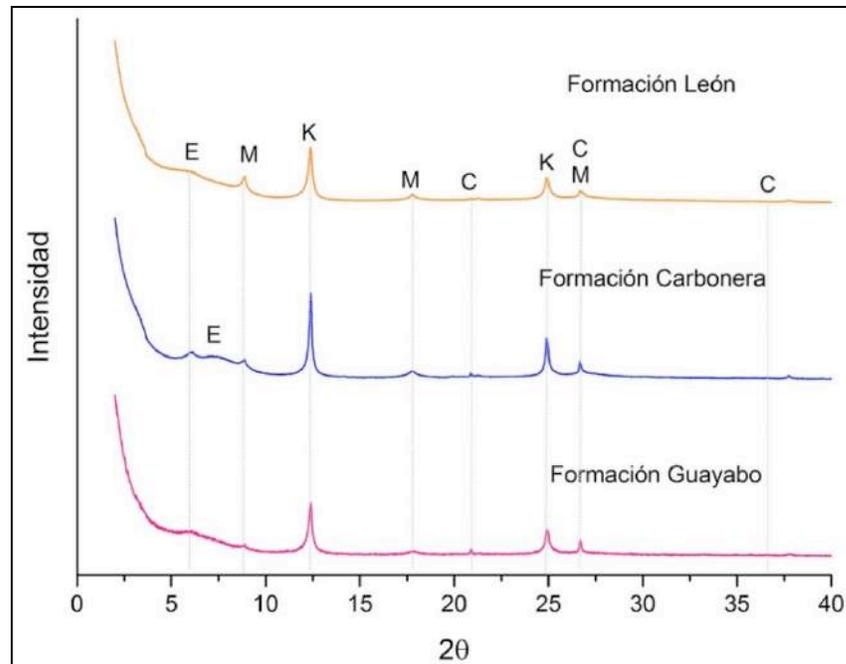


Figura 26. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de Mg⁺² secada al aire libre. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmeclita (E).

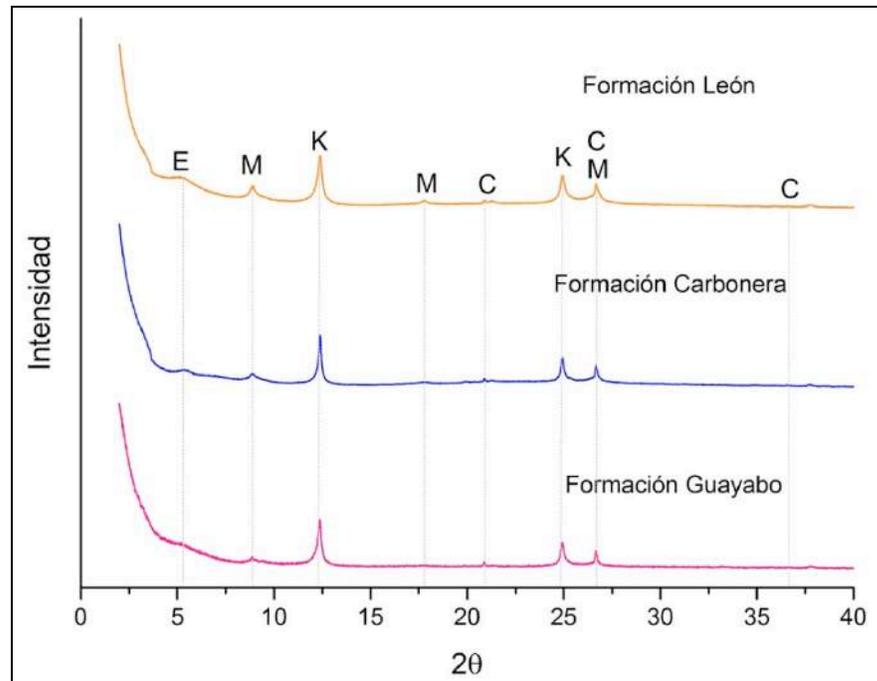


Figura 27. Patrones de DRX de las muestras analizadas – Fracción arcillosa saturada con iones de Mg^{+2} solvatada con etilenglicol. Caolinita (K); Moscovita (M); Cuarzo (C); Esmectita (E).

La caolinita presenta picos característicos en $12,3^\circ 2\theta$ ($7,15 \text{ \AA}$) y $24,8^\circ 2\theta$ ($3,56 \text{ \AA}$), tanto en estado natural como en las muestras saturadas con Mg^{+2} y K^+ , incluso no cambia cuando se calienta a 350°C pero cuando es calentada a 550°C como se observa en la Figura 25 los picos característicos de este mineral arcilloso desaparecen, debido a la pérdida de su estructura cristalina y la formación de metacaolín (Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011; Gorbunov, 1968; Jackson, 1964).

En todos los perfiles de difracción se encuentran reflexiones en $21^\circ 2\theta$ ($4,25 \text{ \AA}$), $26,7^\circ 2\theta$ ($3,34 \text{ \AA}$) y $36,7^\circ 2\theta$ ($2,45 \text{ \AA}$) que corresponde a la fase de cuarzo, aunque este es un mineral no arcilloso se encuentra en la fase arcillosa, debido a la proporción de cuarzo que se presenta en la muestra, el tamaño de partícula o los limos que posiblemente quedan en la fracción arcillosa; se debe tener en cuenta que los limos es una mezcla de micas, feldespatos, cuarzo y minerales de arcilla (Gorbunov, 1968; Jackson, 1964).

En las Figuras 28 a la 30 se muestran los patrones de DRX de la fracción arcillosa con diferentes tratamientos químicos y térmicos, agrupados para cada muestra analizada.

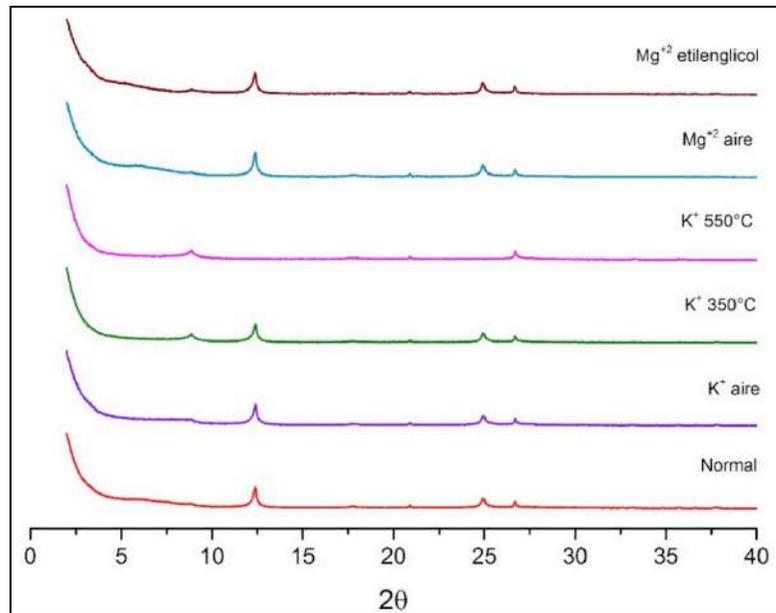


Figura 28. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Guayabo con diferentes tratamientos

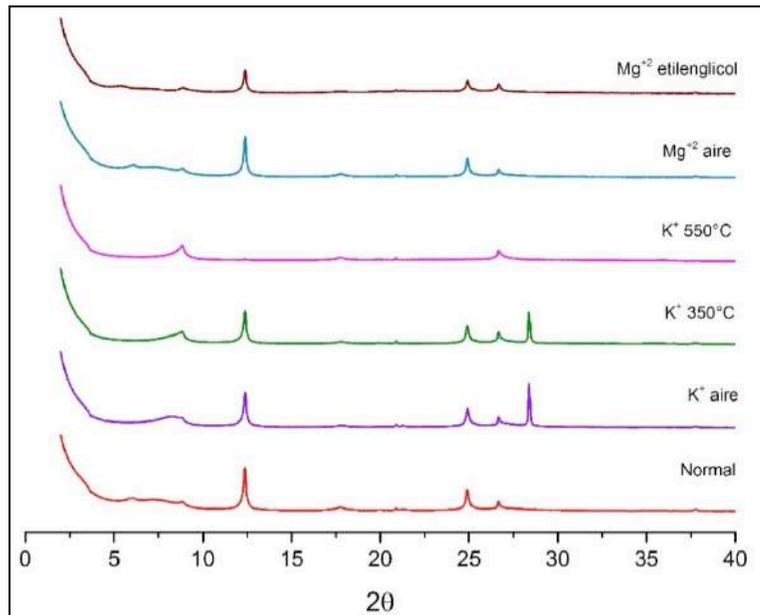


Figura 29. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación Carbonera con diferentes tratamientos

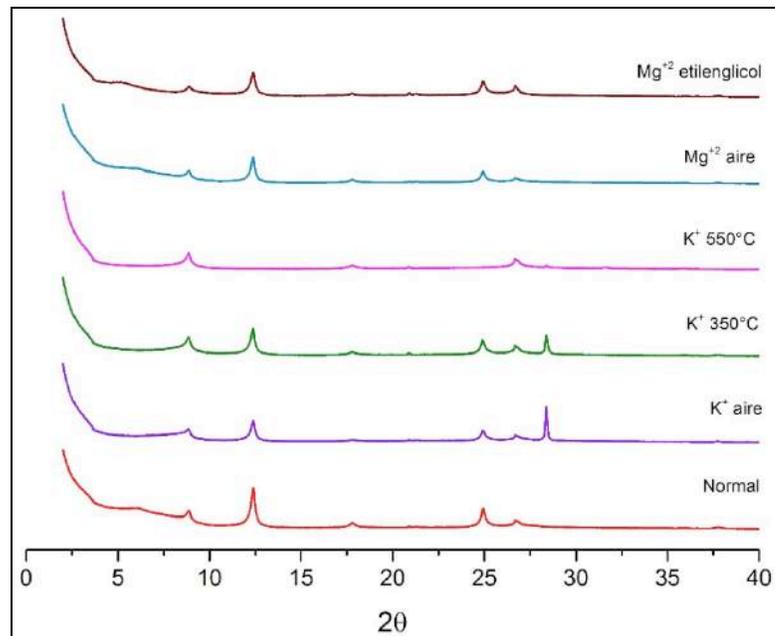


Figura 30. Patrones de DRX de la fracción arcillosa de la muestra de la Formación León con diferentes tratamientos

2 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja se utiliza para la determinación de los grupos funcionales presentes en las muestras y se complementa con la difracción de rayos X, ya que permite diferenciar diversos minerales arcillosos y provee información acerca de su composición química y cambios que ocurren en sus características superficiales y estructurales como resultado de modificaciones químicas (Fadil-Djenabou et al., 2015; Madejova & Komadel, 2001; Tomul & Balci, 2009; Vaculikova, Plevová, Vallová, & Koutnik, 2011).

Mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizan los análisis mineralógicos complementarios en las muestras de los materiales arcillosos, con el propósito de determinar los principales grupos funcionales. Estos análisis se realizan en el polvo de arcilla y en las muestras calcinadas, tanto para las muestras que se cuecen bajo los parámetros de la curva diseñada (Figura 73) y la curva propuesta por el CIMAC (Figura 105).

La principal ventaja que tiene la espectroscopia IR es la identificación de los cambios tanto de las fases cristalinas como las de las amorfas, mientras que difracción de rayos X se limita a las fases cristalinas (Shoval & Beck, 2005). A partir de los espectros FTIR se pueden distinguir diferentes tipos de minerales en los materiales arcillosos y obtener información con respecto a su estructura, composición y cambios estructurales (Madejová, 2003). La espectroscopia IR por transmisión es el método más antiguo y

comúnmente utilizado en los estudios de minerales de arcilla, por ende, la amplia información que existe en la literatura permite comparar los espectros de las muestras.

2.1 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizan en un espectrofotómetro FTIR marca SHIMADZU modelo IR Prestige-21, provisto de un detector DLATGS (Deuterated L-Alanine Doped Triglycene Sulphate). Los espectros se obtienen en la región del infrarrojo medio, con un barrido de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} y 40 scans.

2.2 Medición por transmitancia

En las mediciones por transmitancia la radiación infrarroja atraviesa la muestra (Figura 31) y de esta manera el equipo registra la cantidad de energía absorbida por la misma; a partir de esta información y teniendo en cuenta el material de referencia se obtiene el espectro infrarrojo (Madejová, 2003). El método que se utiliza para esta medición fue el de la pastilla de KBr, para esto las muestras (previamente pulverizadas) se maceran con bromuro de potasio (ópticamente transparente) en una relación 1:100 en un mortero de ágata, y luego se prensan hasta obtener una pastilla delgada, la cual se expone a la radiación infrarroja. Esta metodología de medición se aplica para las muestras de polvo de arcilla y el material calcinado.

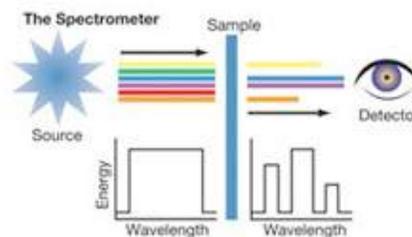


Figura 31. Medición por transmitancia

Fuente: ThermoFisher Scientific, n.d.

2.3 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en las muestras se realiza mediante comparación de los espectros de infrarrojo reportados en la literatura.

2.4 Espectros de FTIR del polvo de arcilla

En la Figura 32 se muestran los espectros FTIR normalizados que se obtienen para las muestras estudiadas en su estado natural, para asignar las respectivas absorciones se utiliza la técnica de segundas derivadas (Figuras 33 – 35).

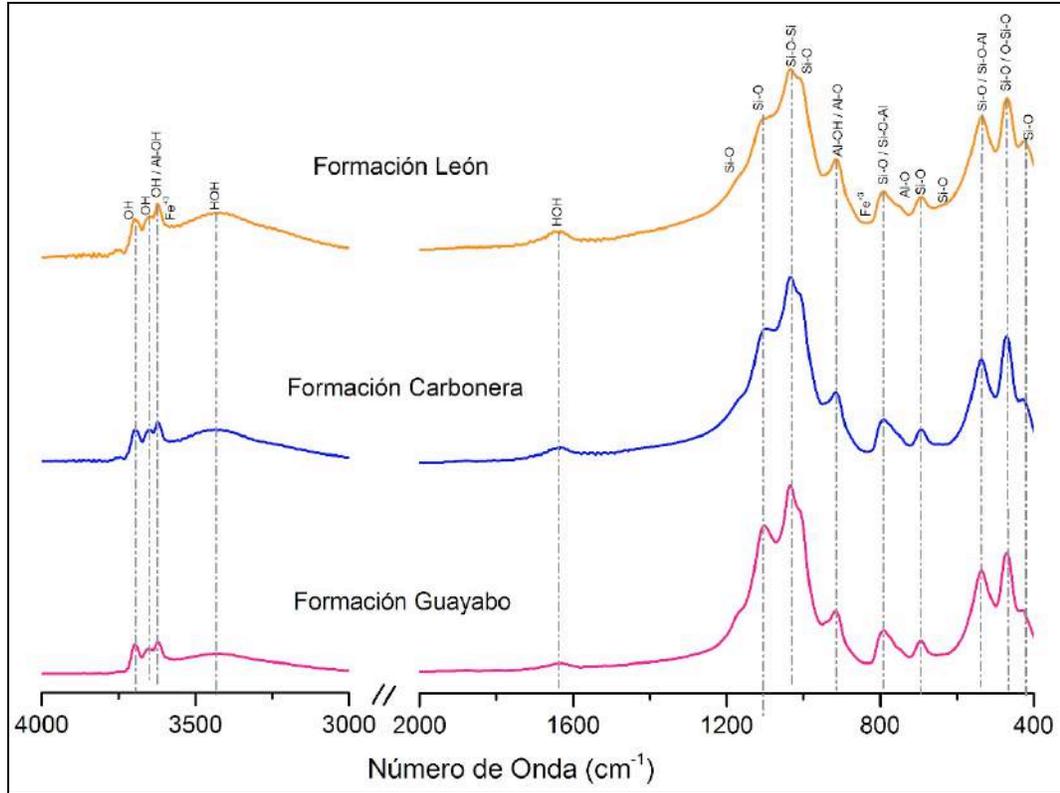


Figura 32. Espectros FTIR de las muestras analizadas en estado natural

En los análisis de FTIR para los minerales de arcilla, las bandas de absorción que producen los grupos OH estructurales y Si-O son muy importantes para la identificación de un mineral de arcilla con respecto a otro. Los minerales de arcilla se diferencian por la disposición de apilamiento de sus hojas y por la ocupación de los iones en los sitios octaédricos y tetraédricos (Madejová, 2003).

La caolinita presenta cuatro bandas de absorción de los grupos OH en la región de tensión. Los grupos internos que se extienden entre las láminas tetraédricas y octaédricas generan una absorción cerca a los 3620 cm^{-1} ; los otros tres grupos OH se presentan en la superficie octaédrica de las capas, formando enlaces de hidrógeno débiles con los oxígenos de los enlaces Si-O-Si sobre la superficie inferior de la capa siguiente. Una banda cerca a los 3695 cm^{-1} está relacionada con la vibración de estiramiento en la fase simétrica, las absorciones débiles cerca de 3669 y 3653 cm^{-1} son asignados a las vibraciones que se extienden fuera del plano (Eloussaief et al., 2011; Madejová, 2003; Russell & Fraser, 1994; Selmani et al., 2015). En los espectros FTIR de

las muestras de materiales arcillosos el doblete entre 3669 – 3652 cm^{-1} correspondiente a la caolinita, por lo general se observa es una banda ancha a 3653 cm^{-1} debido a las otras fases que contiene la muestra (Mora Basto, 2015; Russell & Fraser, 1994; Tironi, Trezza, Scian, & Irassar, 2012).

En el espectro FTIR se observa dos bandas anchas alrededor de 3430 cm^{-1} y 1633 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones H-O-H de agua absorbida en las muestras (Madejová, 2003; Nayak & Singh, 2007; Shoval & Beck, 2005). La moscovita presenta una vibración de estiramiento de los grupos OH característica en 3620 cm^{-1} la cual se solapa con la vibración de la caolinita; así mismo, presenta bandas de estiramiento Si-O (1010 cm^{-1}) y una banda de deformación Al-Al-OH (935 cm^{-1}), las bandas a 535 cm^{-1} y 470 cm^{-1} corresponde a la deformación Al-O-Si y Si-O-Si, respectivamente (Nayak & Singh, 2007; Ritz, Vaculíková, & Plevová, 2010).

Los espectros de los minerales de arcillas muestran bandas de estiramiento y flexión del enlace Si-O, y absorciones de flexión del grupo OH en el intervalo de 1200 – 400 cm^{-1} . Los diferentes arreglos dentro de las capas de los minerales se refleja en la forma y posiciones de las bandas (Madejová, 2003). La ocupación de la lámina octaédrica tanto minerales tipo 1:1 y 2:1 influye en la posición de las bandas de flexión OH. En los minerales dioctaédricos absorben en la región de 800 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , mientras que en los trioctaédricos se desplaza a frecuencias más bajas de 700 cm^{-1} a 600 cm^{-1} (Madejová, 2003).

En el estudio de FTIR de las muestras analizadas, la vibración de estiramiento de Si-O de la lámina tetraédrica genera una banda de absorción a 1120 – 1000 cm^{-1} (Madejová, 2003); alrededor de 1180 cm^{-1} se observa un hombro, este corresponde a la tensión asimétrica del enlace Si-O del cuarzo. Las bandas que se presentan alrededor de 520 cm^{-1} es característico de los enlaces Si-O-Al de los minerales dioctaédricos y la banda de 470 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión Si-O-Si.

Tabla 2. Bandas IR importantes de las muestras analizadas con sus asignaciones, en función del número de onda (cm^{-1})

N°	Formación			Asignación
	Guayabo	Carbonera	León	
1	3699,58	3696,61	3695,42	Tensión OH superficiales internos Tensión Al---O-H
2	3649,61	3650,80	3651,39	Tensión OH superficiales internos
3	3621,06	3623,44	3623,44	Tensión OH internos de la hoja octaédrica Estiramiento Al---O-H
4	3597,85	3600,24	3604,40	Fe ⁺³ en la capa octaédrica
5	3431,29	3433,67	3432,48	Estiramiento H-O-H
6	1633,55	1637,36	1642,18	Estiramiento H-O-H

7	1177,63	1183,34	1178,11	tensión asimétrica Si-O
8	1104,82	1108,15	1110,53	Tensión Si-O en el plano Si-O normal al plano de estiramiento
9	1031,05	1031,05	1033,34	Tensión del plano Si – O Estiramiento Si-O-Si
10	1025,82	1022,96	1016,30	Tensión Si-O en el plano Al – O Deformación
11	915,41	916,84	914,93	Al---O-H Estiramiento Al-Al-OH Flexión
12	854,97	855,92	854,02	Fe ⁺³ en la capa octaédrica Si – O Tensión del cuarzo y del silicio Si-O Estiramiento
13	788,34	789,29	788,82	Si-O-Al Estiramiento (vibración de la superficie interna) (Al, Mg)---O-H Si-O-(Mg, Al) Estiramiento
14	757,41	760,74	762,17	Si-O Perpendicular Si-O Estiramiento
15	695,06	692,21	691,73	Si-O Estiramiento Si-O-Al Estiramiento Deformación OH
16	630,34	631,29	630,34	Si-O Perpendicular
17	605,59	603,21	602,34	Si-O Perpendicular Si-O-Al Estiramiento
18	536,58	537,06	537,54	Si-O Estiramiento O-Si-O Tensión Si-O-Si Deformación
19	472,24	470,43	468,05	Si-O Estiramiento Si-O-Fe Estiramiento O-Si-O Tensión
20	427,60	425,70	423,79	Deformación Si-O

Las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O fueron observadas alrededor de 790 cm⁻¹, 692 cm⁻¹, 537 cm⁻¹ y 470 cm⁻¹ mostrando la presencia de cuarzo (Nayak & Singh, 2007; Shoal & Beck, 2005). Las bandas alrededor de 1031 cm⁻¹, 915 cm⁻¹, 790 cm⁻¹, 692 cm⁻¹, 538 cm⁻¹, 468 cm⁻¹ muestran la presencia de caolinita. Las vibraciones observadas a 914 cm⁻¹ indican la presencia de hematita (Davarcioglu, 2010; Ritz et al., 2010).

Las absorciones a 1031 cm⁻¹ y 915 cm⁻¹ corresponde a vibraciones de flexión del enlace Al-Al-OH; las bandas a 788 cm⁻¹ y 470 cm⁻¹ son asignadas a la vibración de flexión del enlace O-Si-O que indican la presencia de moscovita (Davarcioglu, 2010; Eloussaief et al.,

2011; Selmani et al., 2015). En la Tabla 2 se muestran las bandas IR más importantes de las muestras analizadas con sus respectivas asignaciones.

La espectroscopia FTIR presentan la posibilidad de distinguir ciertos tipos o grupos de minerales de arcilla; sin embargo, la situación se hace más complicada si se analiza una mezcla de minerales arcillosos, debido a que algunas bandas características se superponen (Madejová, 2003).

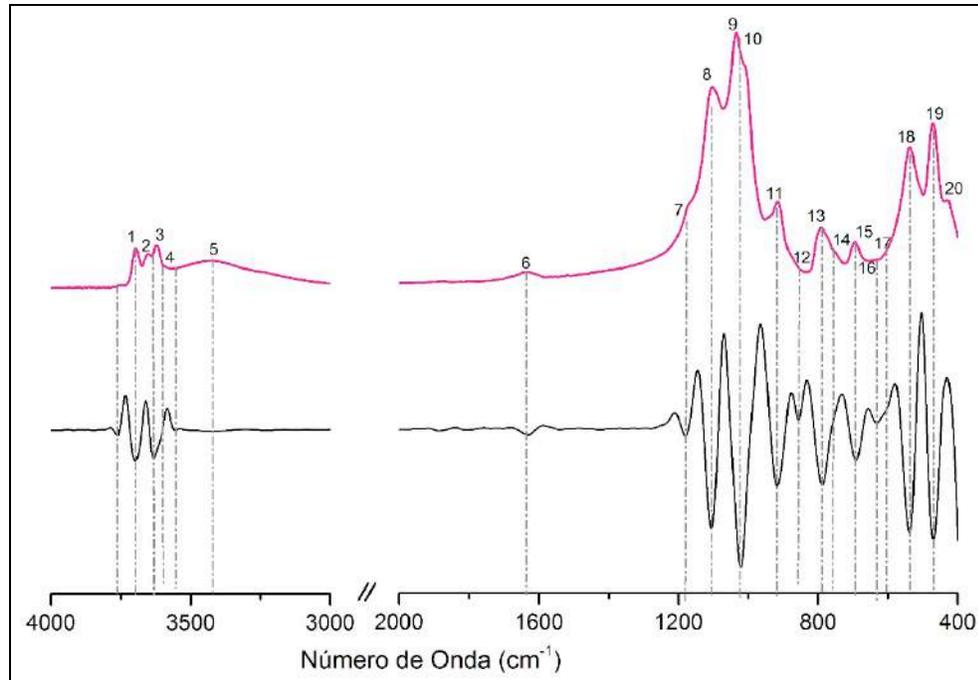


Figura 33. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo en estado natural y su respectiva segunda derivada

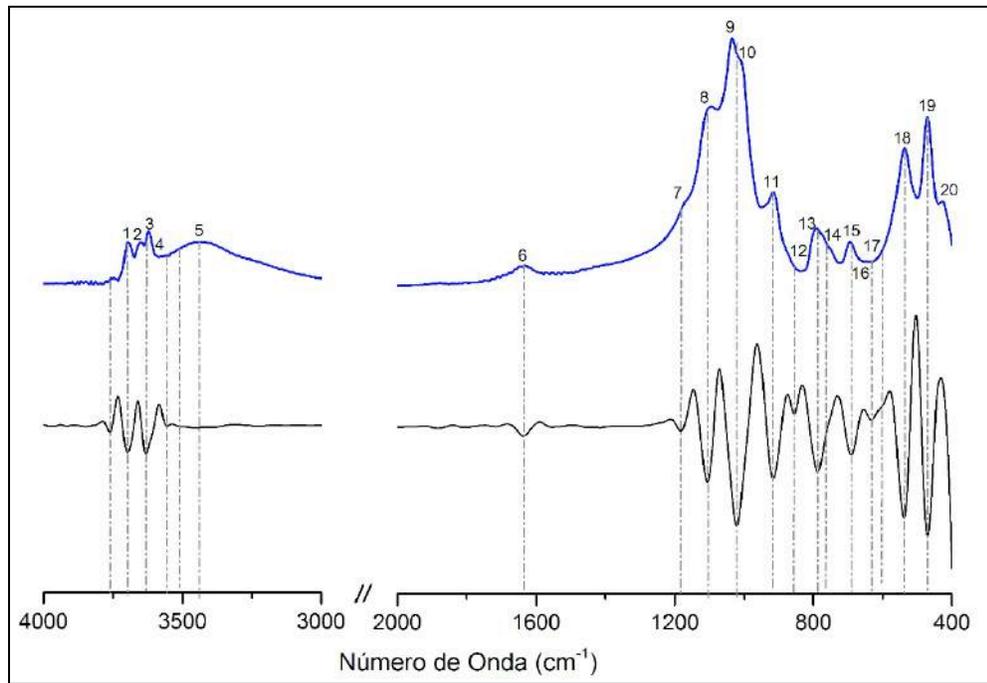


Figura 34. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera en estado natural y su respectiva segunda derivada

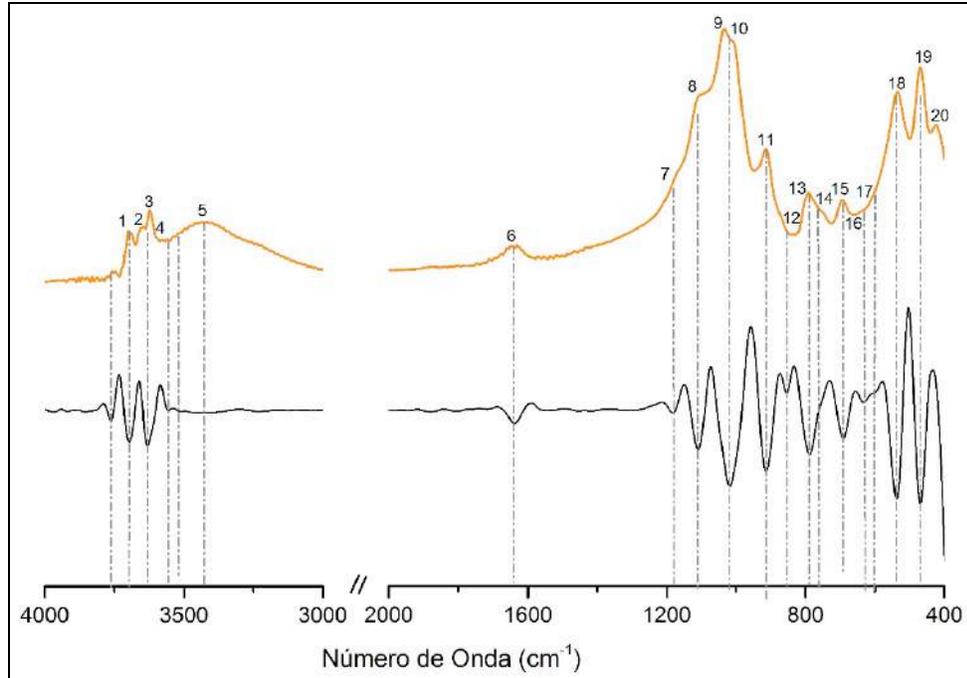


Figura 35. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León en estado natural y su respectiva segunda derivada

Los espectros FTIR proporcionan información acerca del orden o desorden de la estructura de la caolinita en las muestras analizadas, teniendo en cuenta la relación de intensidad de las bandas de OH en la región de 3700 – 3600 cm^{-1} se puede determinar (Russell & Fraser, 1994; Tironi et al., 2012). La estructura desordenada de la caolinita es detectable principalmente en la región de estiramiento del grupo hidroxilo, aunque también puede ocurrir alguna ampliación general en todas las bandas del espectro (Tironi et al., 2012).

Existen diferentes índices usados en espectroscopia infrarroja para determinar el orden estructural de la caolinita, tales como Cl_1 , Cl_2 , P_0 , P_2 , entre otros (Bich, Ambroise, & Péra, 2009; Mora Basto, 2015; Parker, 1969; Ramasamy, Murugesan, & Mullainathan, 2004; Razva, Anufrienkova, Korovkin, Ananieva, & Abramova, 2014; Ritz et al., 2010; Russell & Fraser, 1994; Tironi et al., 2012; Vaculikova et al., 2011). Las bandas a 3620 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} de la caolinita se caracterizan por no presentar cambios, por ende, permiten determinar el grado de ordenamiento con mayor exactitud en las muestras (Bich et al., 2009; Tironi et al., 2012).

Para determinar cuantitativamente el orden/desorden de la estructura de la caolinita en las muestras se calcula el índice P_0 y P_2 , que relacionan las intensidades de las bandas a 3620 cm^{-1} , 3700 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} , tal como se muestra en la Ecuación 1. Si $P_0 > 1$ y $P_2 < 1$ la estructura de la caolinita está bien ordenada, pero si $P_0 < 1$ indica una estructura desordenada (Bich et al., 2009; Mora Basto, 2015; Tironi et al., 2012). La intensidad de las bandas para el análisis se miden con el método de la línea base de dos puntos (Mora Basto, 2015).

$$P_0 = \frac{I_{3620}}{I_{3700}} \quad P_2 = \frac{I_{3670}}{I_{3650}}$$

Ecuación 1. Definición de P_0 y P_2

Fuente: Bich et al., 2009.

En el espectro de FTIR de la caolinita se presentan dos bandas características, una banda cerca de 3620 cm^{-1} que corresponde a la tensión OH de los grupos hidroxilos internos de la hoja octaédrica y la otra cerca de 3700 cm^{-1} debido a la tensión OH de los grupos hidroxilos superficiales internos. (Mora Basto, 2015; Tironi et al., 2012). En el espectro de la Figura 36 se observan las bandas características de la caolinita para todas las muestras.

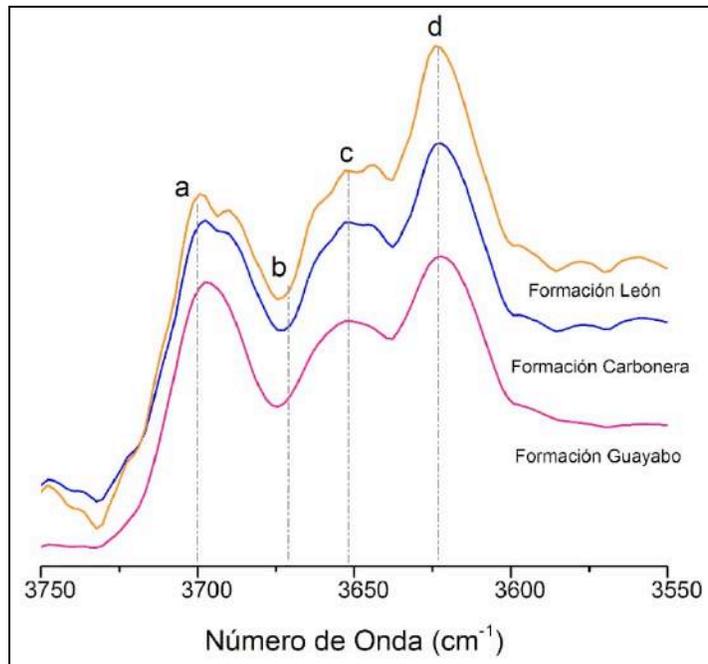


Figura 36. Espectros FTIR de las muestras analizadas en el intervalo de 3750 cm⁻¹ a 3550 cm⁻¹. Bandas usadas para la obtención de los índices P₀ y P₂: (a) 3700 cm⁻¹, (b) 3670 cm⁻¹, (c) 3650 cm⁻¹ y (d) 3620 cm⁻¹

En la Figura 37 se muestran los resultados que se obtienen para los índices P₀ y P₂.

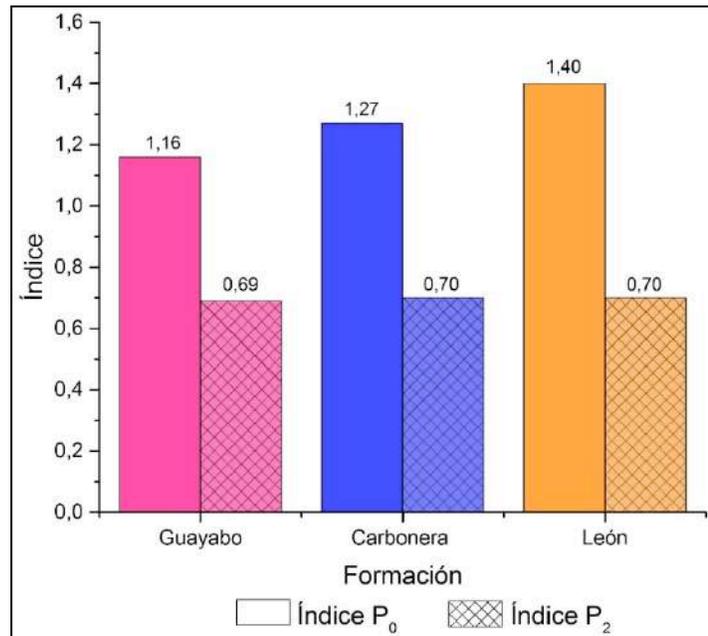


Figura 37. Índices de orden/desorden estructural P₀ y P₂ para las muestras analizadas

Los índices P_0 que se obtienen para la muestra de la Formación Guayabo, Carbonera y León son 1,16, 1,26 y 1,40, respectivamente, y para P_2 son 0,69, 0,70 y 0,70, respectivamente. De acuerdo con los resultados se puede deducir que la estructura de caolinita en las muestras analizadas es ordenada, ya que los valores obtenidos para P_0 fueron mayores a 1,0 y para P_2 fueron inferiores a 1,0. Estos resultados coinciden con los obtenidos por DRX. En los patrones DRX de las Figuras 4 y 20 se observa que los picos a $12,3^\circ 2\theta$ (7,17 Å) y $24,8^\circ 2\theta$ (3,56 Å) característicos de la caolinita de la muestra Formación León es más alto y perfilado con respecto a las otras dos muestras, lo que indica una estructura cristalizada con mayor ordenamiento.

Los valores del índice P_0 pueden verse afectados por el solapamiento de la banda de moscovita en la región de 3620 cm^{-1} ; en los FTIR de las muestras calcinadas se observa que la banda disminuye considerablemente, lo que significa que la intensidad de la misma en las muestras naturales se debe a la caolinita. Por ende, se deduce que los valores P_0 no se ven afectados.

En las caolinitas muy desordenadas estructuralmente, las bandas a 3650 cm^{-1} y 3670 cm^{-1} desaparecen y no se puede medir el índice P_2 (Bich et al., 2009; Mora Basto, 2015). En las muestras analizadas se observan estas bandas, aunque no son muy definidas, ya que la caolinita en mezclas complejas tiende a presentar una sola banda ancha a 3653 cm^{-1} .

2.5 Espectros de FTIR del material calcinado

En las Figura 38 y 39 se muestran los espectros FTIR normalizados que se obtienen para las muestras que se cuecen bajo los parámetros de la curva diseñada y la curva propuesta por el CIMAC, respectivamente. Para asignar las respectivas absorciones se utiliza la técnica de segundas derivadas (Figuras 40 – 45).

Los espectros FTIR calcinados permiten el estudio de las transformaciones de los minerales, la descomposición de la arcilla y la formación de nuevos minerales (Manoharan, Sutharsan, & Dhanapandian, S., Venkatachopathy, 2012).

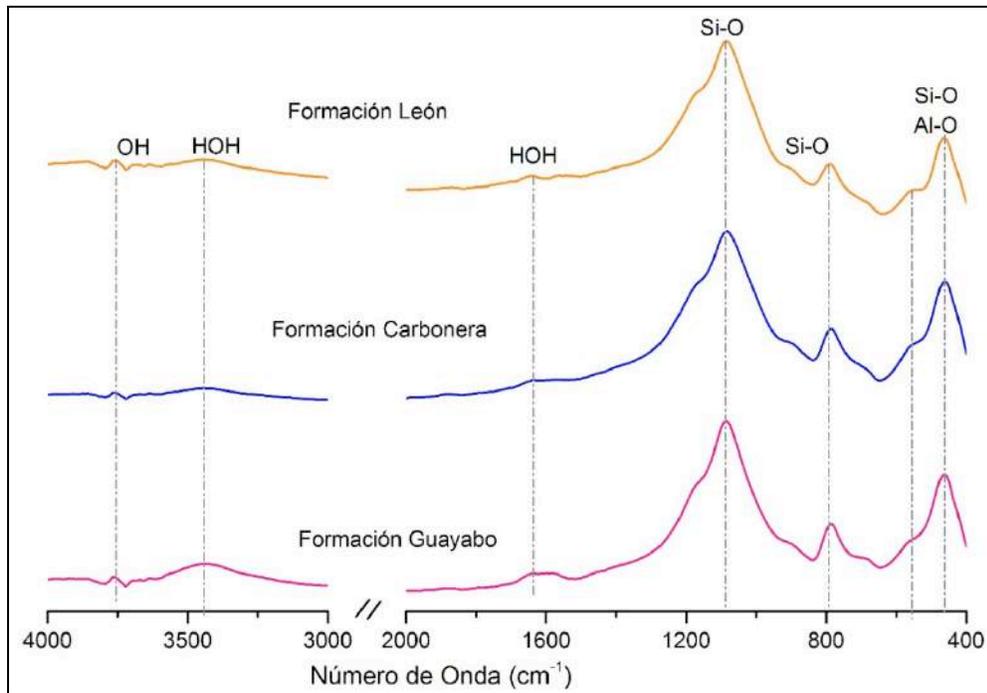


Figura 38. Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada

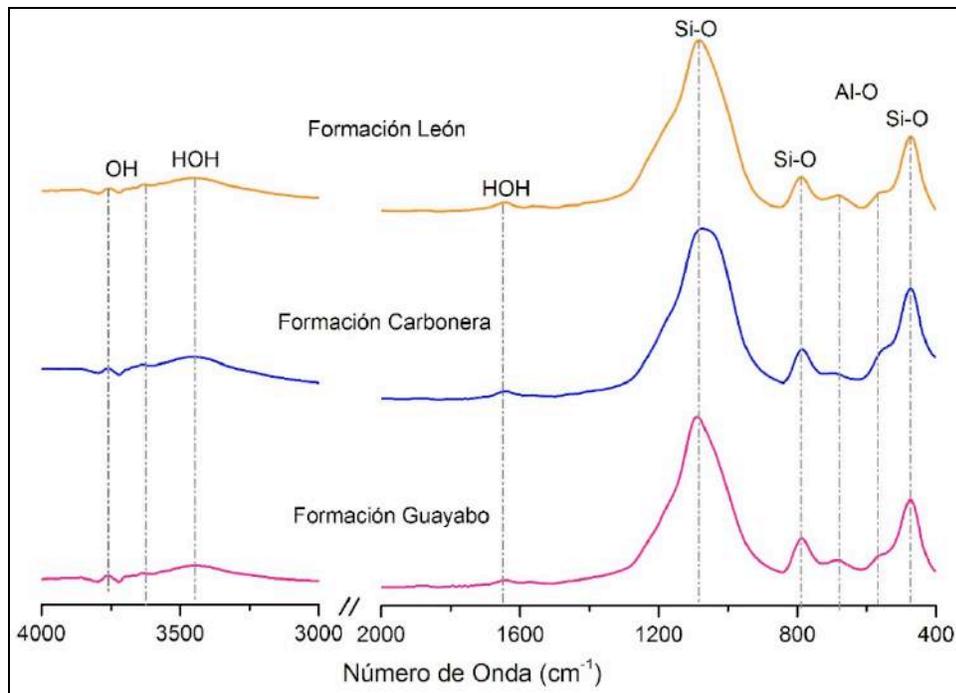


Figura 39. Espectro FTIR de las muestras calcinadas bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC

En los espectros que se obtienen la principal banda de absorción de estiramiento del enlace Si-O se observa alrededor de 1080 cm^{-1} . La banda alrededor de 470 cm^{-1} se le atribuye a la deformación combinada de los enlaces Si-O y Al-O resultante de una disposición aleatoria de los anillos de sílice. En el intervalo de 3800 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} se observan bandas de estiramiento de los grupos OH muy débiles distorsionados por las bandas de agua absorbida; la banda entre $3620 - 3632\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con la presencia de moscovita, la baja intensidad indica cantidades pequeñas de este aluminosilicato lo que corrobora la información obtenida por DRX (Ritz et al., 2010; Shoal & Beck, 2005; Tironi et al., 2012; Vaculíková & Plevová, 2005).

Las bandas típicas de la caolinita desaparecen debido a la deshidroxilación producida por el aumento de la temperatura, lo que genera el colapso del cristal y el desorden estructural de la capa tetraédrica; esto se puede evidenciar con el ensanchamiento producido en la banda de estiramiento de Si-O en la región de $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ (Ravinsankar et al., 2010; Vaculíková & Plevová, 2005).

La banda de hombro débil que se observa en los espectros de la Figura 38 a 875 cm^{-1} corresponde a minerales ricos en hierro presentes en las muestras, esto se puede evidenciar en los análisis de DRX a 1100 °C y en el color de las muestras en cocido (Ravinsankar et al., 2010). En estos espectros también se observa claramente el hombro formado a 1175 cm^{-1} el cual es característico del enlace Si-O del cuarzo cristalino (Vaculíková & Plevová, 2005). La banda a 470 cm^{-1} de la vibración Si-O se mantiene constante después de la cocción, lo que refleja que esta banda es libre de efectos de temperatura (Ravinsankar et al., 2010).

Las vibraciones a 1165 cm^{-1} y 553 cm^{-1} se le atribuyen a la formación de mullita en las muestras, esta fase en los materiales cerámicos tradicionales es muy importante por sus excelentes propiedades como alta resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y buen comportamiento dieléctrico; químicamente es una única fase estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, formando una red cristalina ortorrómbica con una composición $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (Manoharan et al., 2012).

En las Figuras 46 – 48 se muestran los espectros FTIR estudiados en forma agrupada para cada muestra.

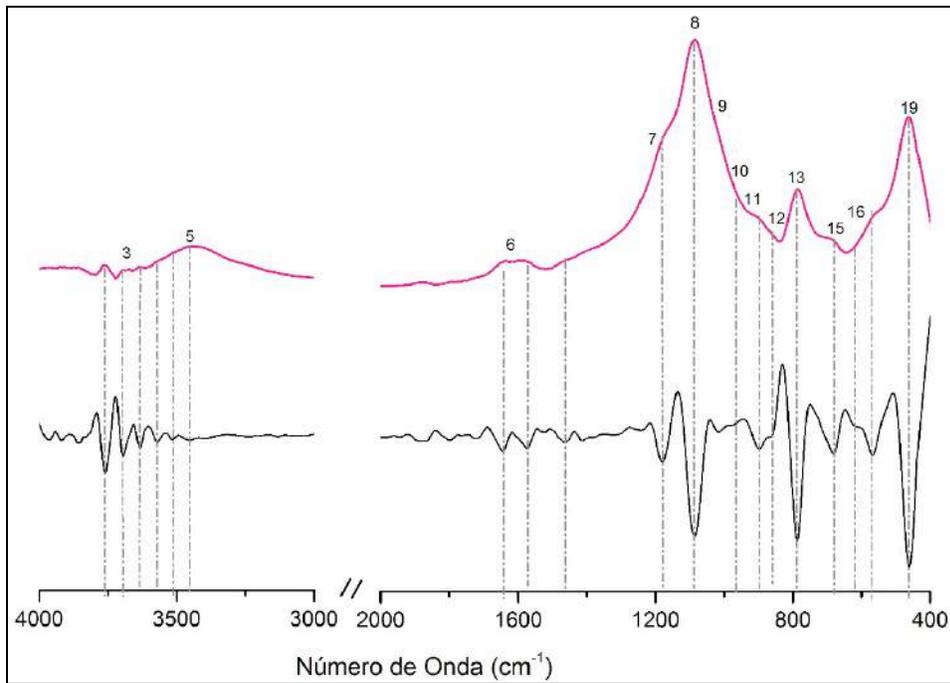


Figura 40. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada

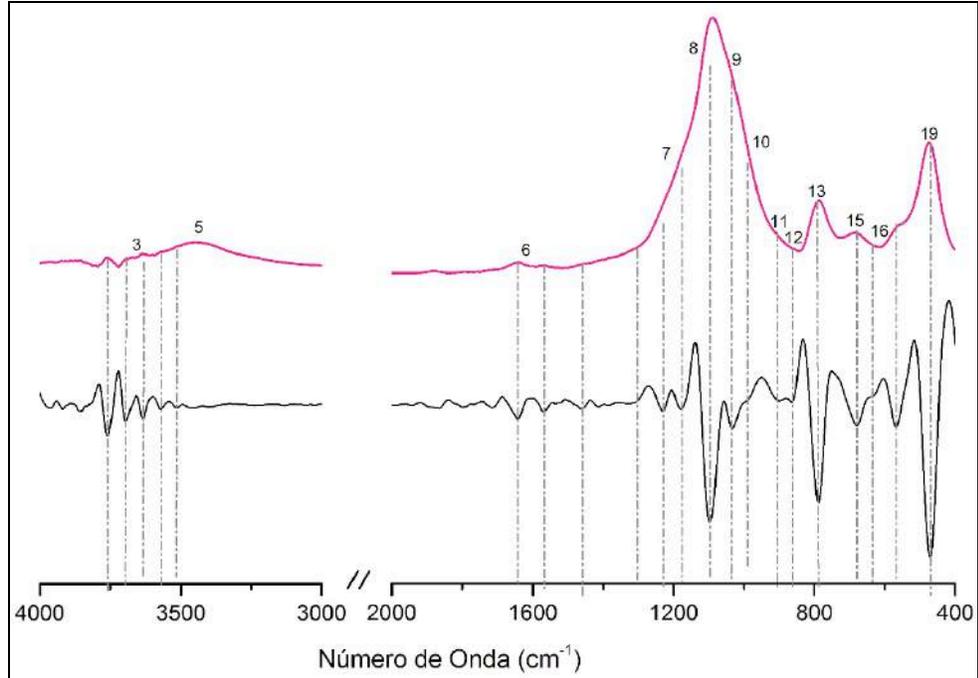


Figura 41. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Guayabo calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada

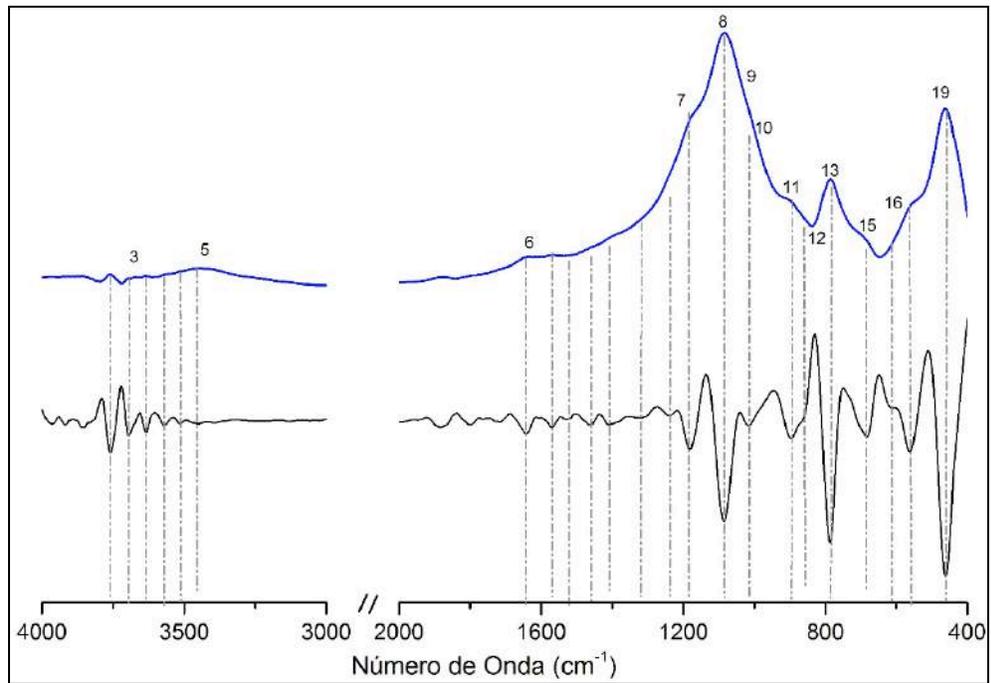


Figura 42. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada

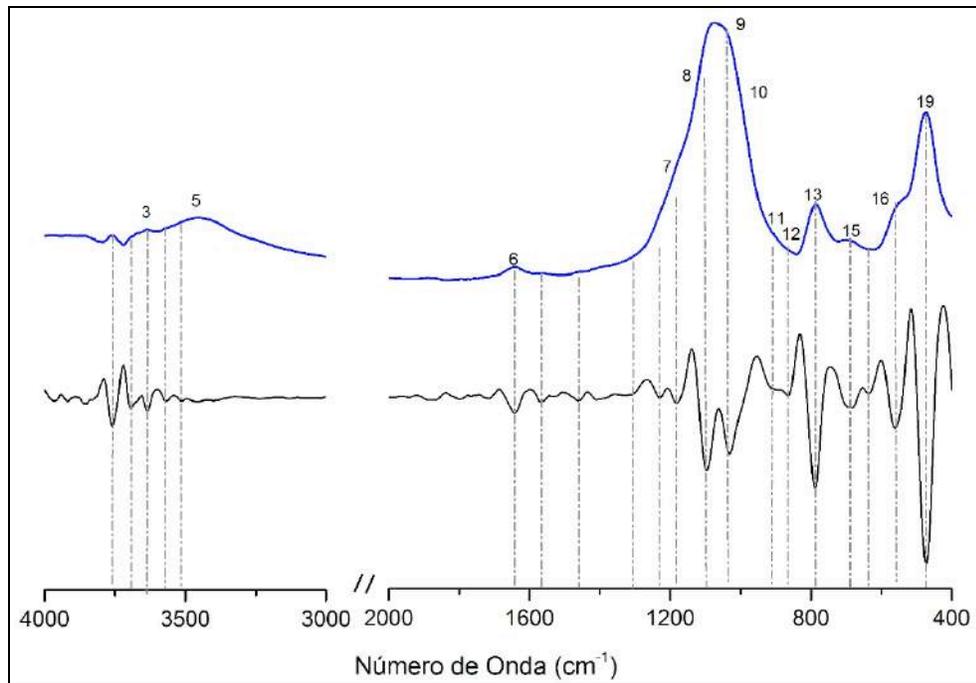


Figura 43. Espectro FTIR de la muestra de la Formación Carbonera calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada

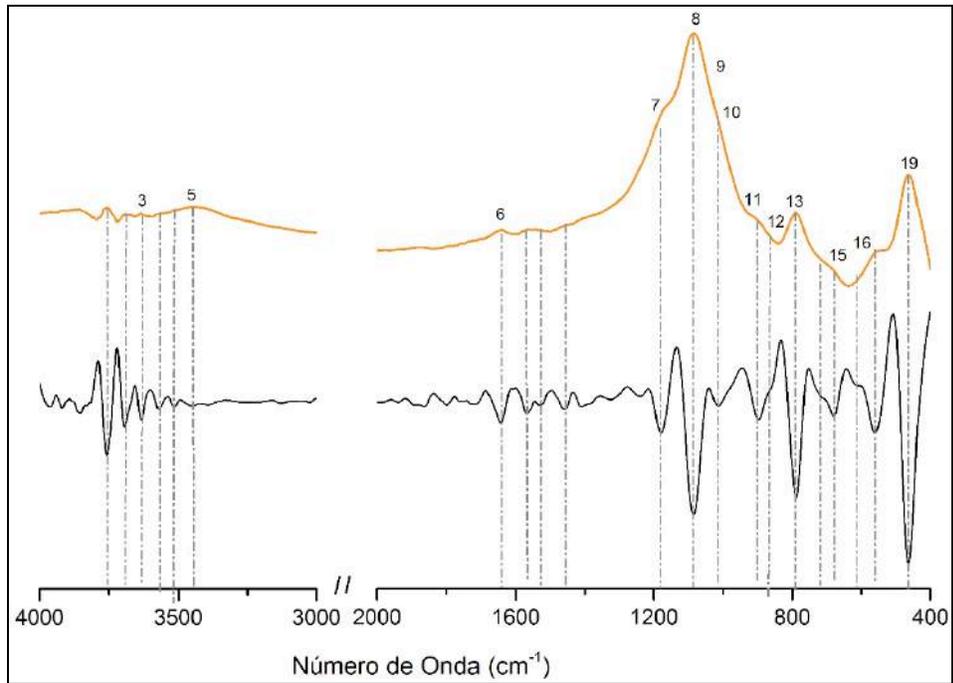


Figura 44. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada y su respectiva segunda derivada

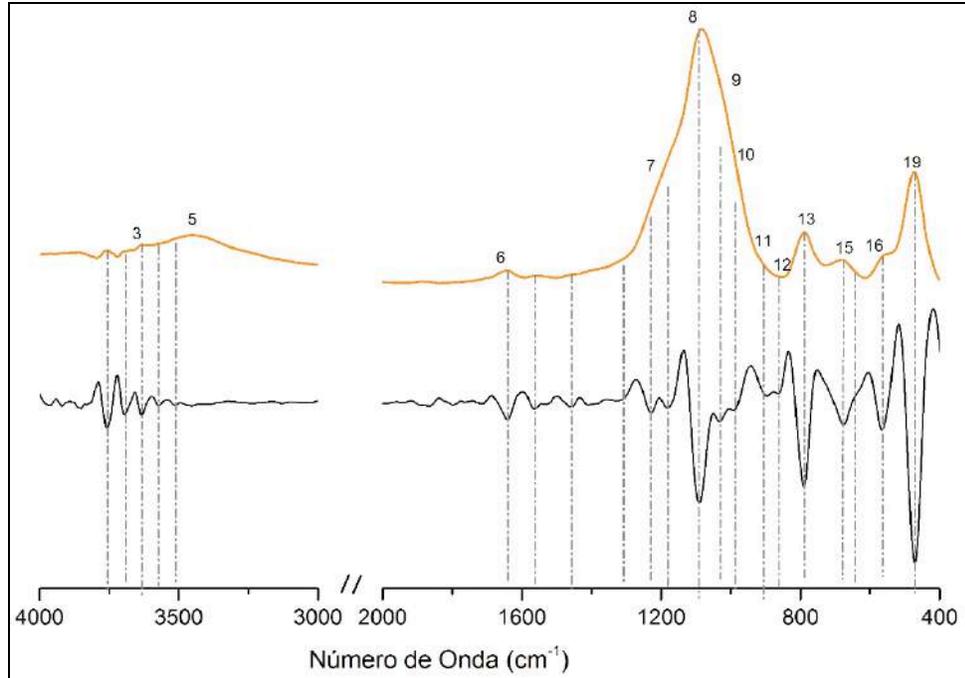


Figura 45. Espectro FTIR de la muestra de la Formación León calcinada bajo los parámetros de la curva de cocción CIMAC y su respectiva segunda derivada

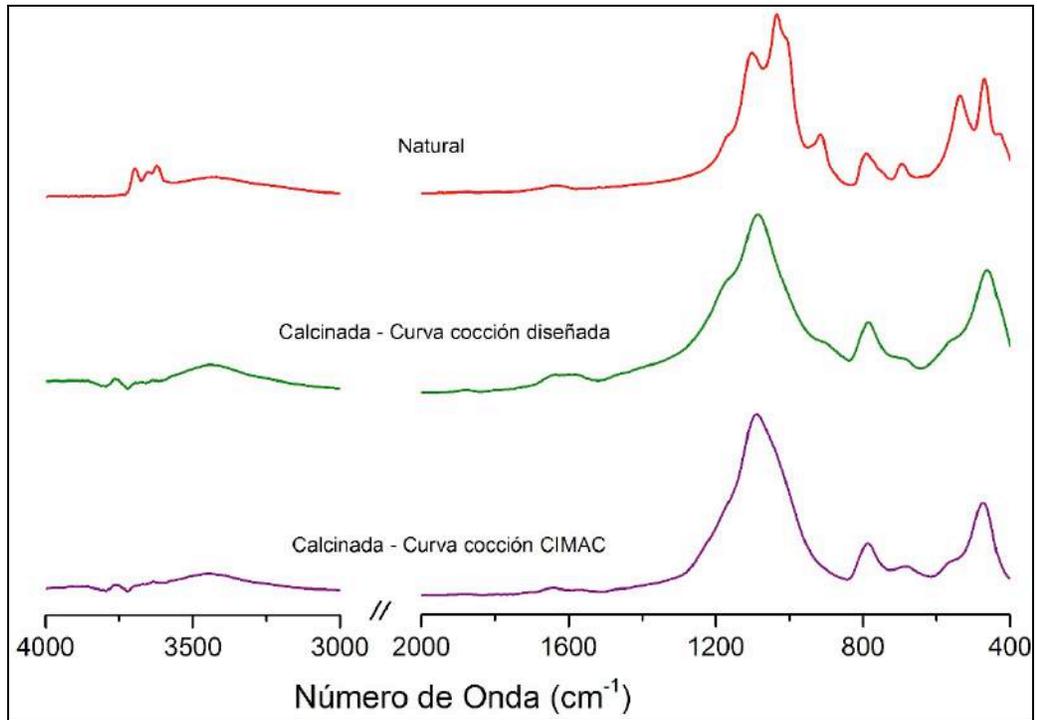


Figura 46. Espectros FTIR de la muestra de la Formación Guayabo

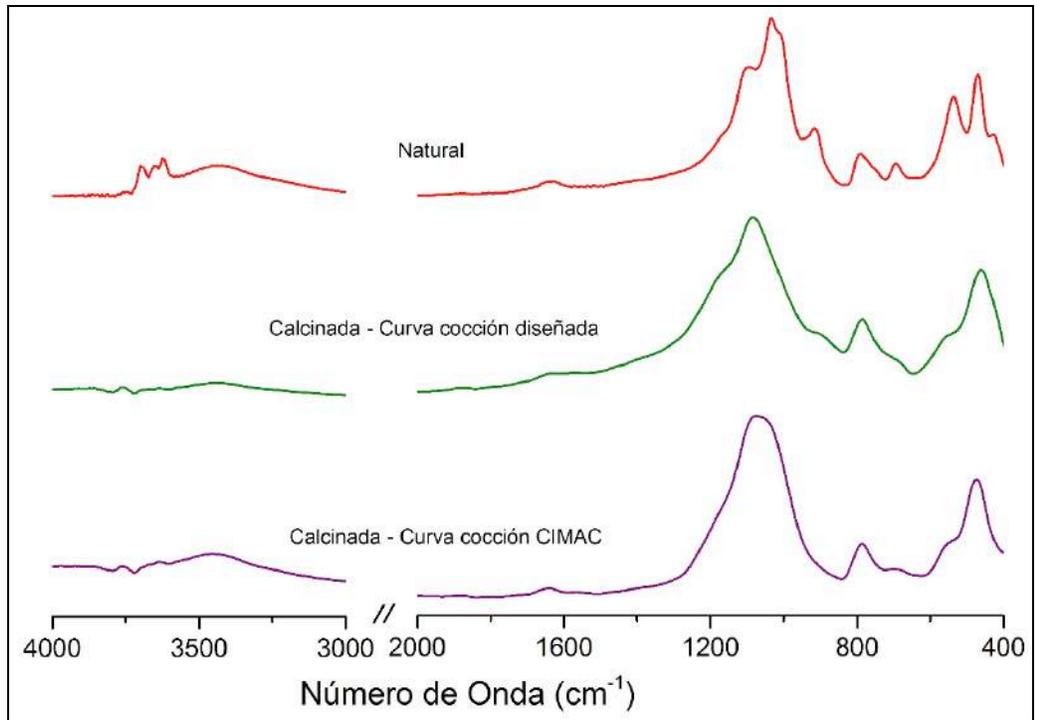


Figura 47. Espectros FTIR de la muestra de la Formación Carbonera

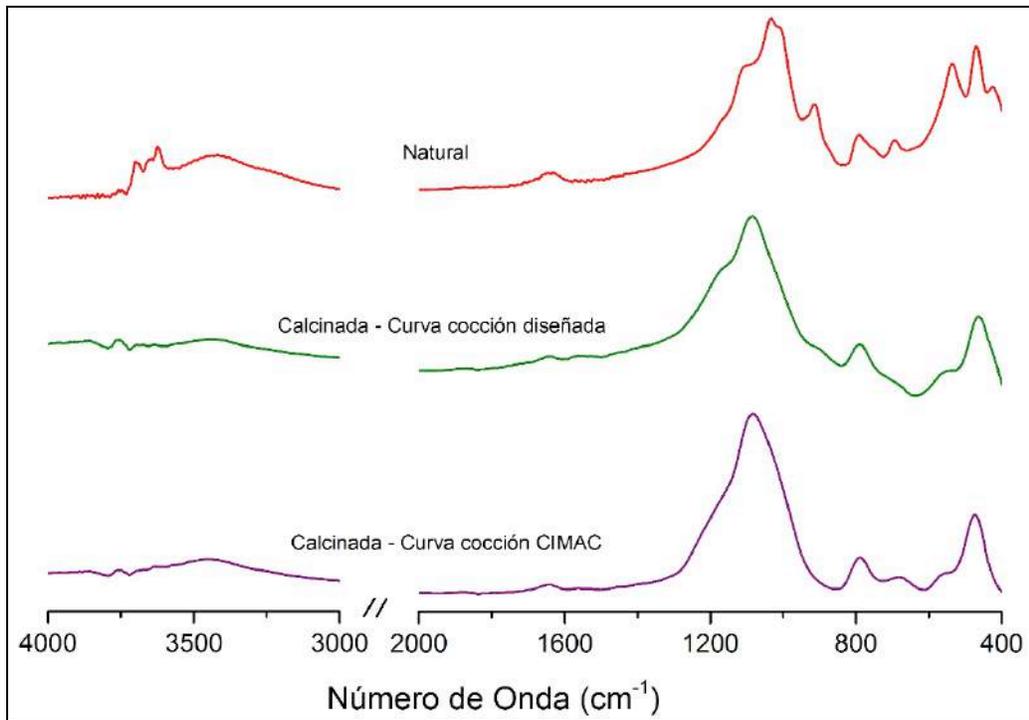


Figura 48. Espectros FTIR de la muestra de la Formación León

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química de las muestras de polvo de arcilla se puede realizar mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), con el fin de obtener un análisis cuantitativo de los componentes químicos que conforman las muestras de material arcilloso.

1 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X se caracteriza por ser un ensayo no destructivo, consiste en bombardear una muestra con rayos X con el fin de obtener un espectro de rayos X emitido por la muestra. Al hacer incidir rayos X sobre una muestra, esta radiación afecta a los electrones más cercanos al núcleo generando un aumento de energía entre ellos, lo que permite que los electrones cambien a un orbital más alejado del núcleo o en muchos casos que abandonen el átomo; por ende, se tendrá en el interior del átomo un vacante, el cual será ocupado por un electrón que este en un nivel de mayor energía, este electrón perderá energía mediante la emisión de un rayo X característico, tal como se muestra en la Figura 49 (Roquet, 2012).

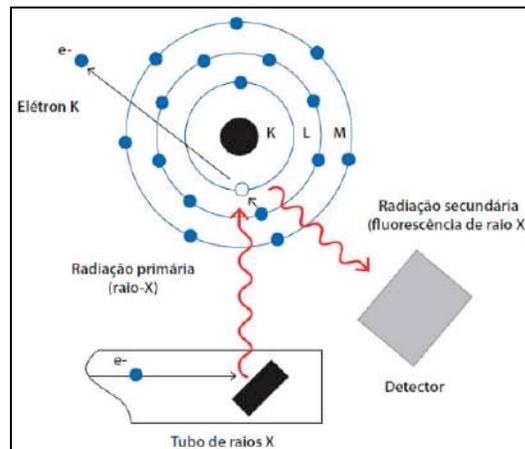


Figura 49. Principio de medición por FRX

Fuente: ABTS - Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície, 2012.

Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, ya que del espectro generado se puede identificar la composición de la muestra, tanto en los elementos que la conforman como en la proporción en la que se encuentran (Muñoz Meneses et al., 2007; Tomul & Balci, 2009; Zanelli et al., 2015). Esto se debe a que cada elemento de la tabla periódica genera una radiación característica correspondiente a cada transición posible.

1.1 Tratamiento de las muestras

El tratamiento de las muestras se realiza mediante calcinación con el fin de que todos los elementos se lleven a su máximo estado de oxidación formando los respectivos óxidos; para esto se pesa de 5 g de material, se macera en un mortero de ágata, se reduce a un tamaño de partícula menor a 38 μm (malla ASTM 400) y se calcina a 950 °C durante dos horas, de esta manera también se determinan las pérdidas por ignición, es decir, el contenido de materia orgánica en la muestra. El material calcinado se coloca en un portamuestra de polímero de celulosa y se realiza la medición.

1.2 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por fluorescencia de rayos X se realizan en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X, de longitud de onda dispersiva de 4 kW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Para detectar los elementos pesados se utiliza un detector de Centelleo y para los elementos livianos un detector de flujo, la fuente de rayos X que se utiliza es un tubo de Rodio (Rh) y el goniómetro es de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

1.3 Análisis cuantitativo

Los análisis cuantitativos se realizan mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U).

1.4 FRX de muestras arcillosas

El análisis químico se realiza por fluorescencia de rayos X (FRX) y con la información obtenida, se puede complementar la caracterización mineralógica de las muestras estudiadas. En la Figura 50 se expresan los resultados en función de los principales óxidos y se incluyen las pérdidas por ignición (LOI). Así mismo, en la Figura 51 se expresan los resultados en forma elemental de estos óxidos.

Relacionando los resultados obtenidos por FRX y DRX, se realiza un análisis estequiométrico para el silicio, aluminio, hierro y titanio determinando la proporción de cada elemento en la fase cristalina, en la fase amorfa y otros que no se pueden cuantificar en DRX por la baja concentración. Los resultados se muestran en la Figuras 52 – 55.

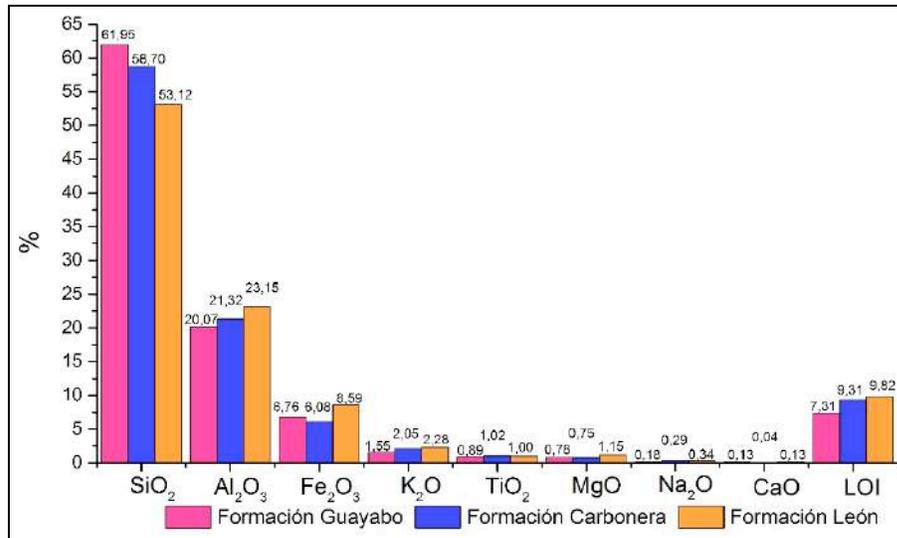


Figura 50. Composición química de las muestras analizadas en función de óxidos

De la Figura 50 se puede deducir que los componentes mayores al 1,0 % en las todas las muestras analizadas son el SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O. En la muestra de la Formación León el contenido de TiO₂ y MgO es > 1,0 %, mientras que en las muestras de Formación Guayabo y Carbonera es < 1,0 %. En las tres muestras la proporción de Na₂O y CaO es menor al 1,0%.

Así mismo, las muestras presentan bajos contenidos de otros óxidos que no se muestran en la Figura 50. En la muestra de la Formación Guayabo se encuentra P₂O₅ (0,14 %), V₂O₅ (0,05 %), BaO (0,05%), ZrO₂ (0,03 %) y ZnO (0,03 %). La muestra de la Formación Carbonera contiene P₂O₅ (0,13 %), V₂O₅ (0,05 %), BaO (0,05%), SO₃ (0,05 %), ZrO₂ (0,03 %), ZnO (0,03 %), CuO (0,02 %), Cr₂O₃ (0,02 %) y SrO (0,01 %). Finalmente, en la muestra de la Formación León se determina que contiene P₂O₅ (0,11 %), SO₃ (0,05 %), V₂O₅ (0,04 %), BaO (0,04%), ZrO₂ (0,03 %), ZnO (0,03 %), MnO (0,03 %) CuO (0,02 %), Rb₂O (0,01 %) y SrO (0,01 %).

Los resultados de FRX muestran la presencia de algunos elementos con concentraciones menores de 100 mg/kg y se consideran como elementos traza. La Formación Guayabo tiene Mn, Sr, Rb, Ni, Cr, S, Cu, Y, As, Ga y Nb. Formación Carbonera Mn, Ni, Y, Ga, As y Nb. Para la Formación León se encuentra Cr, Ni, Y, Pb, Ga y Nb.

En el análisis FRX también se detectan elementos que no se pueden cuantificar por la baja proporción que presentan en la muestra. Formación Guayabo: Sc, Co y Pb; Formación Carbonera: Pb y Sc; Formación León: Sc, La y Mo.

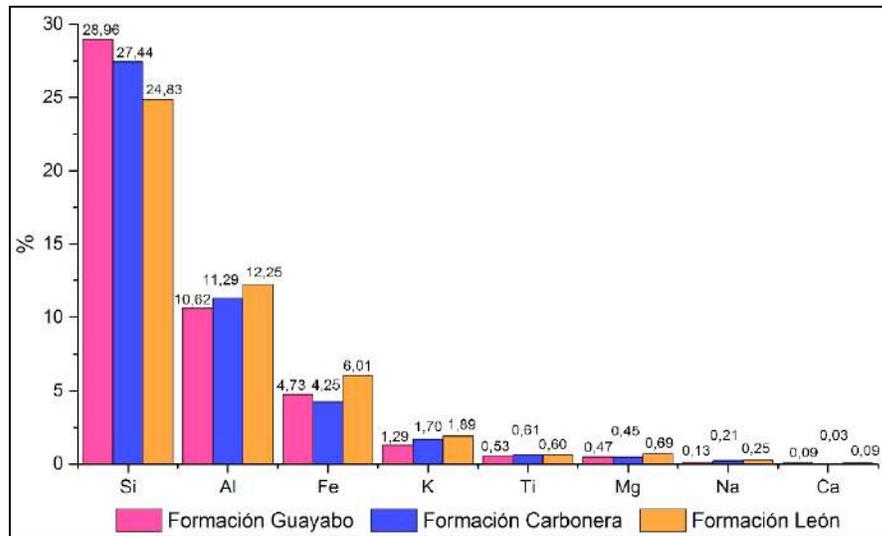


Figura 51. Composición química de las muestras analizadas en forma elemental

En la Figura 51 se presenta la composición química de las muestras analizadas en forma elemental. Como espera el elemento más importante es el silicio: 28,96%, 27,44 y 24,83 para la muestra de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León, respectivamente, y se puede atribuir a la presencia del cuarzo, silicoaluminatos y amorfos.

Así mismo, las muestras presentan una cantidad considerable de aluminio que corresponden principalmente a los aluminosilicatos que contiene el material arcilloso. La muestra de la Formación León es la que presenta la mayor concentración de hierro, esto explica la coloración que toman las muestras en cocido. El titanio está presente en todas las muestras casi en la misma proporción y se le puede atribuir a la anatasa y otras fases amorfas que pueda contener las muestras (Selmani et al., 2015).

La relación de Al_2O_3/SiO_2 es un indicativo para determinar la pureza de la caolinita, en una arcilla caolinita pura esta relación tiene un valor teórico de 0,85. Entre mayor sea la relación mayor será la cantidad de caolinita en la muestra arcillosa (Chin et al., 2017). La relación Al_2O_3/SiO_2 para las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Carbonera y León fueron 0,32, 0,36 y 0,43, respectivamente; su relación es media con respecto al valor teórico, pero se puede resaltar que la muestra de la Formación León es la que tiene mayor carácter caolínítico y estos resultados coinciden con el análisis cuantitativo obtenido por DRX para las muestras en su estado natural que se muestra en la Figura 5 y Figura 52 (Tironi et al., 2012).

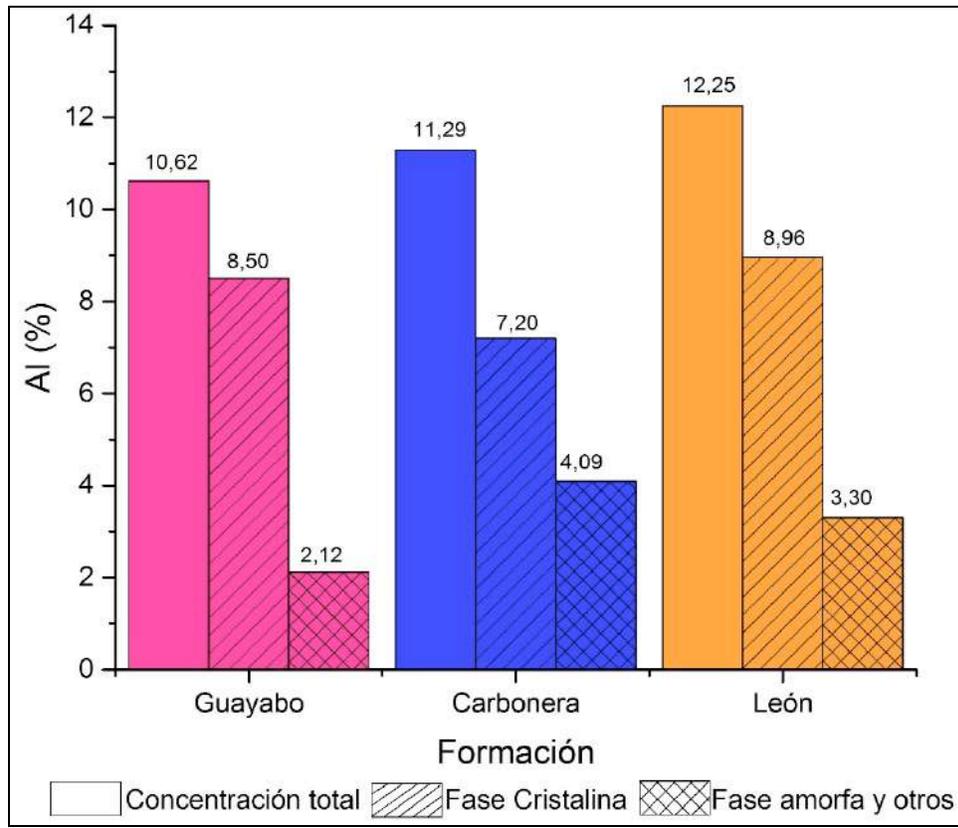


Figura 52. Relación estequiométrica del aluminio en las muestras analizadas

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporciona información con respecto a la cantidad de cuarzo que contiene la muestra estudiada, cuanto mayor sea la relación indicará mayor contenido de cuarzo presente en la muestra (Chin et al., 2017). La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Carbonera y León fueron 3,09, 2,75 y 2,29, respectivamente (Tironi et al., 2012).

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para una arcilla caolinita pura es de 1,178 (Mora Basto, 2015), lo cual confirma que la muestra de la Formación León tiene mayor carácter caolínico e indica que la muestra de Formación Guayabo es la que tiene mayor presencia de cuarzo libre. En los resultados obtenidos en DRX el contenido de cuarzo para la muestra de Formación Carbonera es mayor en 1,8 % con respecto a la muestra de la Formación Guayabo, es decir, no difieren mucho. Se debe tener en cuenta que estos valores corresponden a la fase cristalina del cuarzo y que la diferencia en el valor de los óxidos, se debe además a la presencia de caolinita, moscovita, microclina, fases amorfas y otros que contiene la muestra, tal como se observa en la Figura 52.

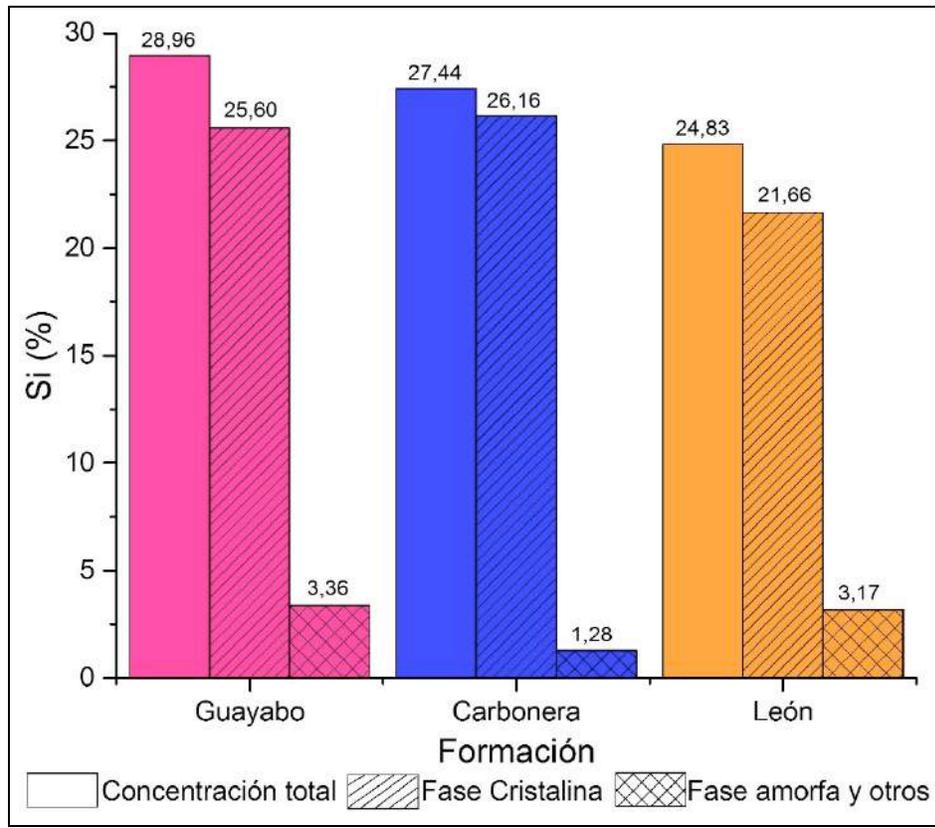


Figura 53. Relación estequiométrica del silicio en las muestras analizadas

Un material arcilloso apto para elaborar materiales cerámicos para la construcción debe tener entre un 50 % y 60 % de SiO_2 , y en Al_2O_3 debe contener entre un 20 % y 30 % (Santos Amado et al., 2011). Las arcillas estudiadas de la Formación Carbonera y León por si solas son apropiadas para la fabricación de este tipo de productos, mientras que la muestra de la Formación Guayabo excede en 1,65 % la cantidad de SiO_2 sugerido.

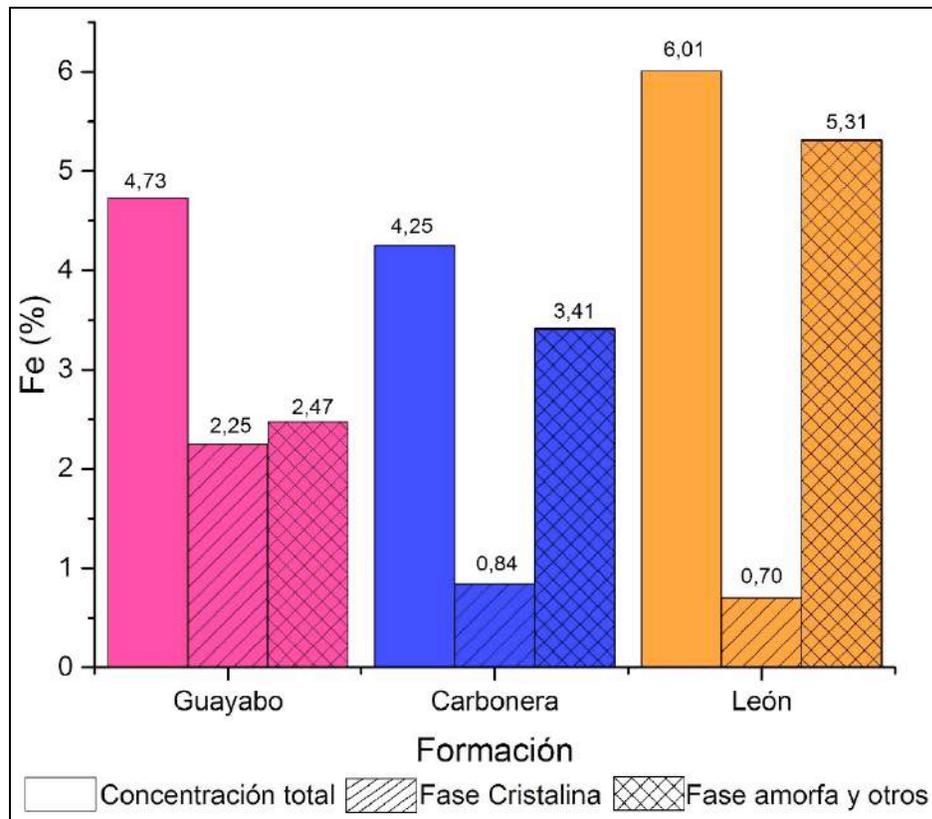


Figura 54. Relación estequiométrica del hierro en las muestras analizadas

Todas las muestras de arcillas analizadas presentan Fe_2O_3 y TiO_2 , estos óxidos son sensibles a las condiciones de cocción y en muchos casos producen resultados inesperados en cocido como el color de los productos (Chin et al., 2017). El óxido de hierro en las muestras es relativamente alto y es el responsable del color rojizo que se obtiene en los productos cocidos, así mismo, actúa como fundente ya que la temperatura de cocción en las pastas cerámicas disminuyen (Mora Basto, 2015; Shoval & Beck, 2005).

Es importante resaltar que la concentración de hematita (Fe_2O_3) en las muestras no supera el 2,0 % y la mayor concentración de hierro la presenta la muestra de la Formación León 6,01 %, esto se debe principalmente a que el hierro se halla en forma amorfa o como sustituyente en los aluminosilicatos (Madejová, 2003). En la Figura 54 se muestra la relación del hierro obtenido en la fase cristalina y la fase amorfa, lo cual confirma los resultados obtenidos.

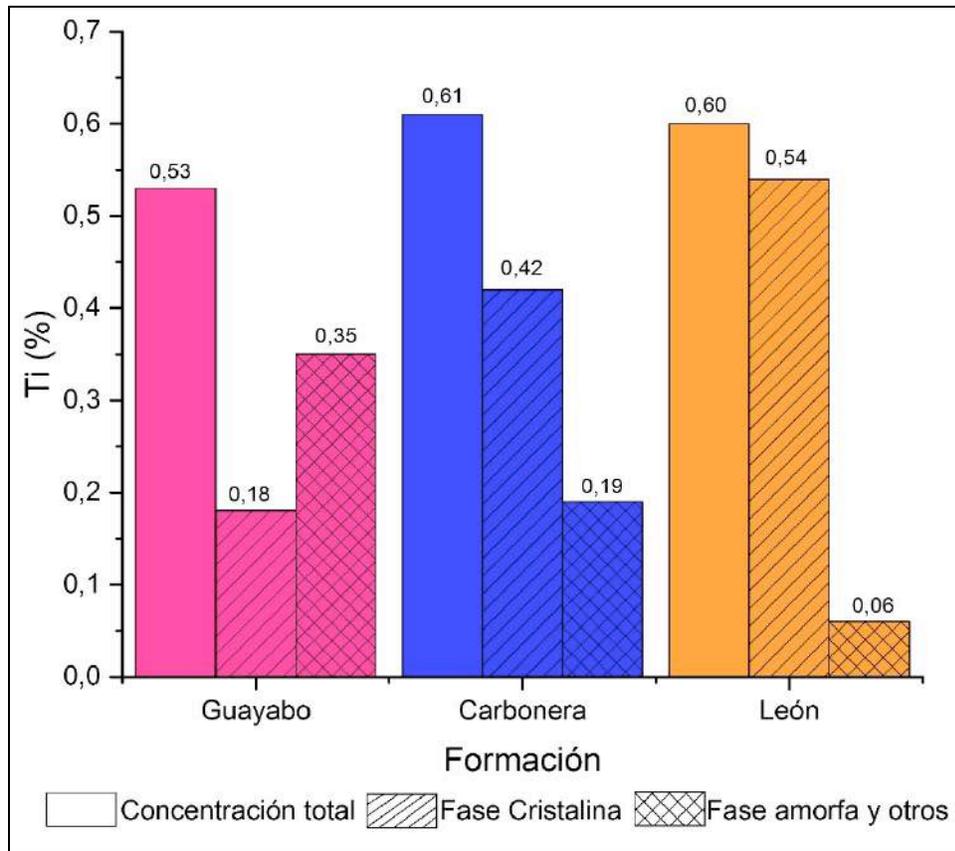


Figura 55. Relación estequiométrica del titanio en las muestras analizadas

Las pérdidas por ignición se relacionan con la deshidroxilación de los minerales de arcilla, la oxidación de la materia orgánica, la descomposición de carbonatos, hidróxidos, etc. (Nayak & Singh, 2007). También se puede utilizar como indicador para determinar la pureza de la caolinita, la pérdida por ignición para una caolinita pura es de 13,96 % (Chin et al., 2017). Según la Figura 50 las pérdidas por ignición (LOI) para las muestras de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León son de 7,31 %, 9,31 % y 9,82 %, respectivamente.

El total de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) y óxidos alcalinotérreos (MgO y CaO) en las muestras analizadas de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León son de 2,64%, 3,13% y 3,90%, respectivamente. Los óxidos alcalinos son capaces de reducir la temperatura de vitrificación del material arcilloso; en este estudio todas las muestras manifiestan la presencia de K_2O como el principal óxido alcalino, el análisis mineralógico indica que el K_2O se obtiene principalmente de la moscovita y microclina presentes en las muestras (Tironi et al., 2012).

Las muestras presentan bajas concentraciones de CaO , lo que implica que en las muestras la concentración de CaCO_3 es baja, esto es muy importante porque beneficia la

fabricación de materiales cerámicos, ya que los altos contenidos de CaCO_3 favorecen la formación de caliches, por lo tanto, afecta la calidad estética del material (Abajo, 2000; Chin et al., 2017).

Las muestras de material arcilloso se pueden comparar basándose en la relación molar de cada elemento con respecto al silicio (Selmani et al., 2015). La relación Al/Si en las muestras son: 0,37 para la Formación Guayabo, 0,41 para la Formación Carbonera y 0,49 para la Formación León. En la relación Ca/Si se obtienen valores por debajo de 0,003 lo que significa que las muestras son pobres en minerales ricos en calcio. La relación K/Si puede sugerir la presencia de micas en las muestras arcillosas (Selmani et al., 2015).

CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El análisis térmico se ha usado intensamente en la mineralogía de arcillas, así como en un amplio rango de aplicaciones. Actualmente, también encuentra aplicaciones en la ciencia de suelos, ya que es una excelente alternativa en el análisis de materia orgánica. La aplicación de estas técnicas aporta conocimientos acerca del comportamiento de las arcillas durante su sometimiento a altas temperaturas (Eloussaief et al., 2011; Fadi-Djenabou et al., 2015; Kubiliūtė & Kaminskas, 2013; Mahmoudi et al., 2016).

El análisis térmico se ha convertido en una herramienta poderosa para entender las reacciones que le suceden al material arcilloso en función de la temperatura, es decir, las transformaciones de fase; de esta manera se puede comprender el comportamiento durante la vitrificación y sinterización de los productos cerámicos (Chin et al., 2017; Plante et al., 2009).

Durante el proceso de cocción de la arcilla o pasta cerámica ocurren cambios polimórficos, reacciones endotérmicas y exotérmicas a altas temperaturas. Inicialmente ocurre una deshidratación, luego viene la descomposición de la materia orgánica que pueda contener la arcilla, este proceso ocurre entre los 100 °C y 500 °C (Baïoumy & Ismael, 2014; Plante, Fernández, & Leifeld, 2009; Zahra, Asim, & Sutan, 2015).

En la fabricación de productos cerámicos los materiales arcillosos sufren procesos de vitrificación y sinterización, ya que las piezas moldeadas son sometidas a tratamientos térmicos a una temperatura de fusión inferior de la mezcla y al finalizar el tratamiento se logra mantener la pieza consolidada y compacta; y durante el tratamiento térmico algunos materiales de la mezcla se convierten en sólidos amorfos, es decir, carentes de estructuras cristalinas (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990).

El análisis térmico provee información importante que permite diferenciar los materiales arcillosos en función de la composición química, ambiente geológico y formación. La información obtenida en la caracterización mineralógica y química es crucial en la fabricación de productos cerámicos que implican un procesamiento a altas temperaturas, esta información se debe correlacionar con los análisis térmicos, con el fin de producir materiales cerámicos con características deseadas y de esta manera asegurar que los materiales que componen la pasta cerámica puedan reaccionar completamente (Chin et al., 2017).

Los materiales arcillosos al ser sometidos a temperaturas superiores a los 1000 °C experimentan cambios permanentes e irreversibles, sufriendo modificaciones en su forma, tamaño, estructura y composición. Los cambios producidos pueden ser físicos y químicos; las transformaciones que no alteran la composición química son fundamentalmente de tres tipos: cambios de inversión, sinterización y cambios de estado

sólido-líquido y líquido-gas. Los cambios alotrópicos o de inversión son reacciones que implican pequeñas variaciones estructurales, pero sin ruptura ni formación de nuevos enlaces. En la sinterización las partículas individuales o de un cuerpo poroso modifican algunas de sus propiedades, con el fin de obtener un estado de máxima compacidad (Barba et al., 2002; Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011).

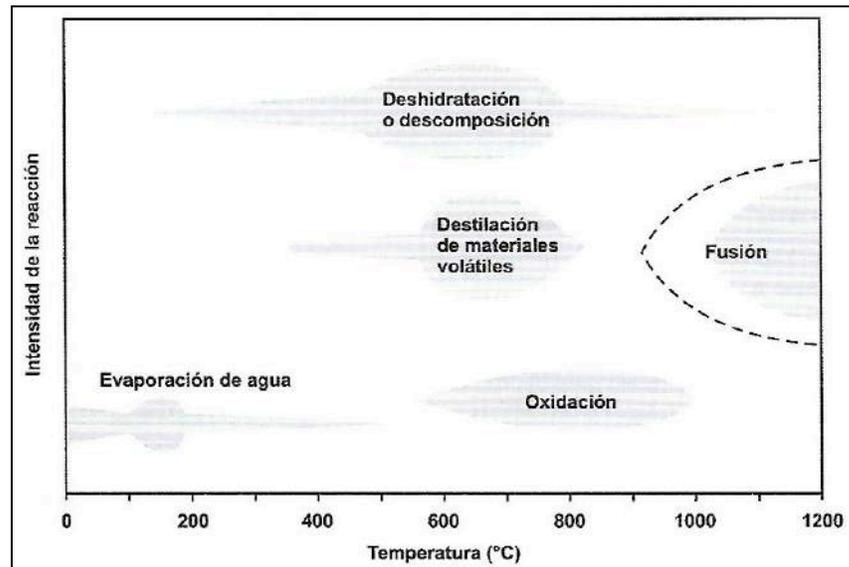


Figura 56. Cambios físicoquímicos que experimentan las arcillas durante la cocción
Fuente: Barba et al., 2002.

Las transformaciones que alteran la composición química de los materiales arcillosos son: la oxidación de la materia orgánica, la descomposición de los compuestos que contienen oxígeno (sulfatos y carbonatos), las deshidroxilaciones, la cristalización y la formación de soluciones sólidas.

Las deshidroxilaciones de los minerales arcillosos son reacciones que consisten en la descomposición de los cristales del mineral para dar lugar a una estructura amorfa, es decir, desordenada, lo que conlleva a pérdida de grupos OH^- en forma de agua. Al incrementarse la temperatura, los productos inestables amorfos formados en la deshidroxilación comienza a cristalizarse; los cristales adyacentes de dos materiales diferentes pero con estructuras similares pueden reaccionar entre sí, formando una solución sólida (Barba et al., 2002; Plante et al., 2009; Selmani et al., 2015).

En la Figura 56 se resumen los cambios físicoquímicos más importantes que tienen lugar durante el calentamiento de los materiales arcillosos, así como el intervalo de temperaturas donde se producen.

Las técnicas que estudian las propiedades de una muestra con los cambios de temperatura se conocen como análisis térmico. Los métodos más comunes son el análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), dilatometría (DIL), entre otros (Plante et al., 2009).

Los análisis térmicos de las muestras del polvo de arcilla se realizan mediante las técnicas de dilatometría (DIL), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA); con el fin de identificar los cambios químicos y físicos que presentan las muestras de material arcilloso durante el calentamiento, con base en estos análisis se puede establecer una curva adecuada de cocción para los materiales arcillosos.

1 Dilatometría

Los análisis dilatométricos de las muestras de los materiales arcillosos permiten medir con gran precisión los cambios en la dimensión de los sólidos, materiales fundidos, polvos y pastas en un cambio de temperatura programado.

Los análisis dilatométricos permiten medir los cambios de volumen cuando una muestra es sometida a un proceso de calentamiento (Rossini R. et al., 1970; Vasić, Pezo, Zdravković, Bačkalić, & Radojević, 2017); la composición mineralógica y química está directamente relacionada con estos cambios, debido a que la variación de volumen es consecuencia de las diferentes reacciones físicas y químicas que le ocurren al material (Vasić et al., 2017).

La interpretación de las curvas dilatométricas permiten programar curvas óptimas de cocción, con el objeto de obtener productos bien densificados y de esta manera mejorar las propiedades físicoquímicas del material (Rossini R. et al., 1970; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018b). Así mismo, el comportamiento dilatométrico permite fijar en forma absoluta las variaciones de longitud, es decir, las contracciones y expansiones que sufrirá el material, y por ende, establecer las dimensiones correctas del producto (Abajo, 2000).

El proceso de cocción es una de las etapas más sobresalientes del proceso cerámico, ya que en este se pueden corregir algunos defectos que se hayan podido generar en las etapas anteriores como en la preparación de la pasta, el moldeo y hasta en el mismo secado; así mismo, una cocción inapropiada también podría modificar de manera negativa todas las etapas anteriores que se hayan podido realizar correctamente en el proceso de producción (Abajo, 2000; Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990; Barba et al., 2002).

En el proceso de cocción los minerales que componen la pasta cerámica se ven afectados por el aporte de calor, modificando su estructura y formando nuevas fases cristalinas y amorfas, que finalmente le confieren al material propiedades que son fundamentales en los productos cerámicos como resistencia mecánica, durabilidad, valor estético, entre otros (Rossini R. et al., 1970; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018b).

Con el fin de optimizar los procesos de cocción y evitar defectos que se pudieran producir en el producto terminado, es importante conocer las reacciones químicas que se presentan en las muestras durante la cocción. Durante el calentamiento de la pasta cerámica no solo ocurren cambios físicos sino también químicos, por esta razón, la dilatación térmica cobra importancia en los procesos cerámicos, ya que las reacciones producidas pueden generar variaciones bruscas de tamaño sino se controlan (Abajo, 2000; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018b; Vasić et al., 2017).

1.1 Condiciones de las mediciones

Las mediciones por dilatometría se realizan en un dilatómetro marca NETZSCH modelo DIL 402C y se trabaja a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 1200 °C.

1.2 Tratamiento de las muestras

Se elabora una probeta de 25 mm de longitud por el método de extruido y posteriormente se mide en el equipo.

1.3 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de los cambios dimensionales que presentan las muestras se realiza mediante comparación de los dilatogramas para material arcilloso reportados en la literatura.

1.4 Análisis dilatométricos

Los análisis dilatométricos se realizan tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, en la Figura 57 se muestran las curvas dilatométricas que se obtienen para los materiales arcillosos estudiados pertenecientes a la Formación Guayabo, Carbonera y León. Para asignar las respectivas inflexiones en las curvas se utiliza la técnica de primeras derivadas (Figura 58 – 60).

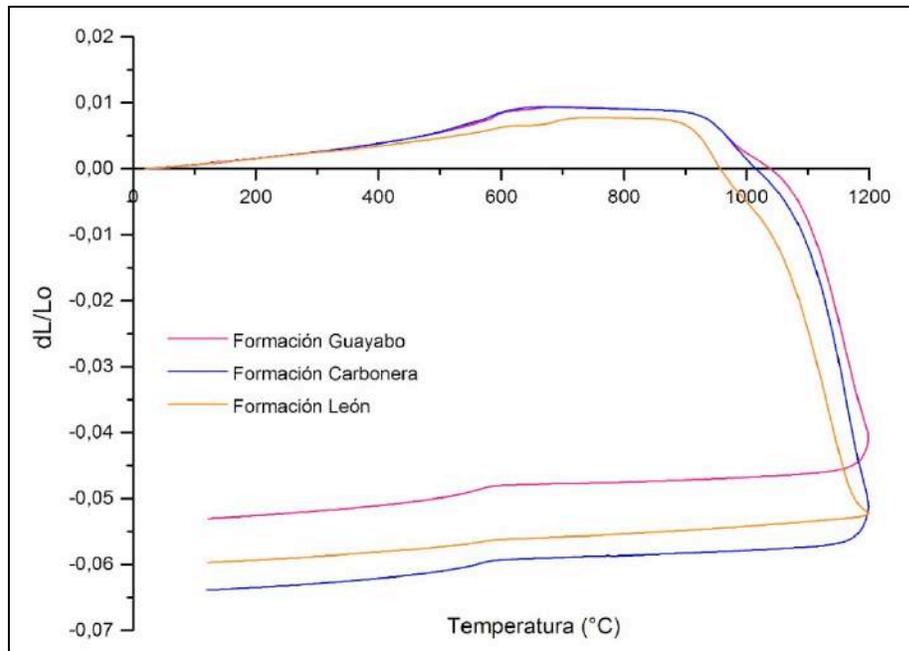


Figura 57. Curvas dilatométricas de los materiales arcillosos pertenecientes a la Formación Guayabo, Carbonera y León

De la Figura 57 se puede deducir que las curvas dilatométricas para la muestra de la Formación Guayabo y Carbonera tienen cierta similitud en el proceso de cocción, la dilatación que se presenta desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 980 °C es similar, estas arcillas según el análisis mineralógico presentan concentraciones de cuarzo de 36,1 % y 37,4 % respectivamente, mientras que la muestra de la Formación León presenta valores más bajos 24,5 %, aunque esta muestra es la que presenta mayor concentración de caolinita.

Entre 550 °C – 650 °C se produce una leve contracción debido a la deshidroxilación de la caolinita en metacaolín, pero en este intervalo también ocurre la modificación del cuarzo el cual hace que el material se dilate, es por esto que en la curva no se observa esta leve contracción, es decir, fue inhibida por la presencia del cuarzo. En el rango de 980 °C – 1190 °C se generan contracciones cuyo comportamiento se asocia con el reordenamiento molecular gradual de la fase de metacaolín dando lugar a la formación de la fase de mullita (Rossini R. et al., 1970; Vasić et al., 2017).

La muestra arcillosa de la Formación León presenta mayor contenido de caolinita con respecto a las otras, alrededor de 550 °C se convierte en metacaolín estabilizándose, al alcanzar temperaturas superiores a 1000 °C se forma la fase de mullita, siendo esta muestra la que presenta la mayor concentración a los 1100 °C que es la temperatura máxima de cocción.

Los dilatogramas en forma general presentan las siguientes inflexiones:

Al inicio del calentamiento se presenta una suave dilatación que llega a un máximo aproximadamente a 500 °C, este leve aumento de volumen se debe a la dilatación térmica propia del sólido y es dependiente de la naturaleza química, mineralógica o cristalográfica del material arcilloso.

Desde temperatura ambiente hasta 150 °C se elimina el agua de hidratación, lo que produce una leve contracción si se encuentra en cantidades apreciables, es decir, si la muestra está muy húmeda; las muestras se secan con el fin de eliminar la humedad, y es la razón por la cual no se observa la contracción.

En este mismo rango de temperatura la materia orgánica es eliminada de la pasta cerámica en forma de gases (producto de la combustión) lo que produce una leve dilatación, al mismo tiempo los poros formados en el material se cierran produciendo contracción (Abajo, 2000; Barba et al., 2002).

Posteriormente el material se contrae levemente entre 500 °C y 580 °C, esto se debe a la pérdida de agua, por condensación de los grupos hidroxilos del retículo cristalino de la especie mineralógica caolinita la cual se transforma en metacaolín (Vaculíková & Plevová, 2005).

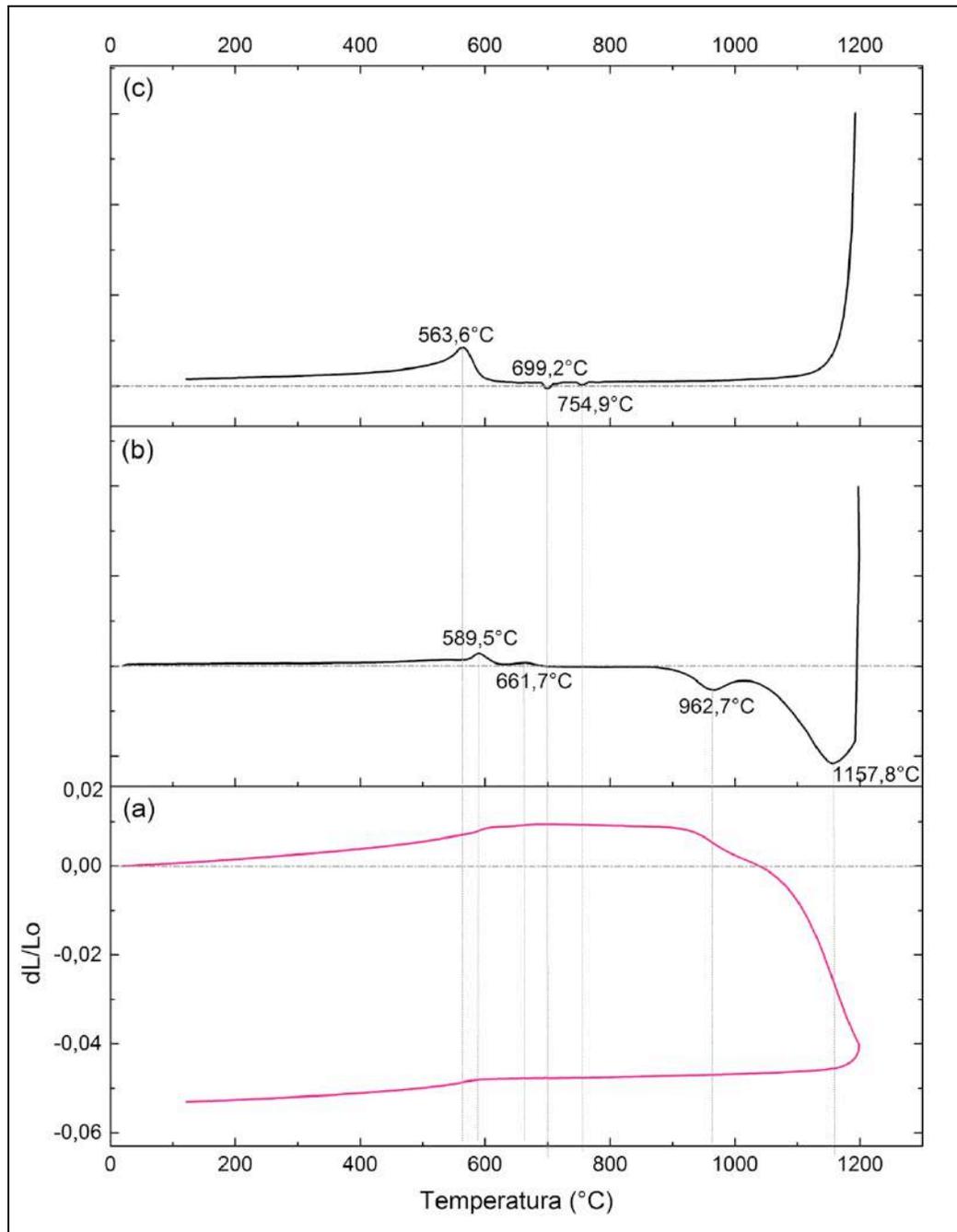


Figura 58. Muestra Formación Guayabo: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento

Entre 500 °C y 650 °C también ocurre la transformación alotrópica del cuarzo α en cuarzo β específicamente a 573 °C lo cual produce una brusca dilatación, es decir, produce un aumento de volumen en la pieza cerámica lo cual afecta el producto. Esta transformación es reversible, en el enfriamiento a 573 °C el cuarzo β libre que no reacciona en la

formación de nuevas fases de silicoaluminatos y silicatos se transforma a cuarzo α produciendo una fuerte contracción dimensional, haciendo que el volumen del material disminuya.

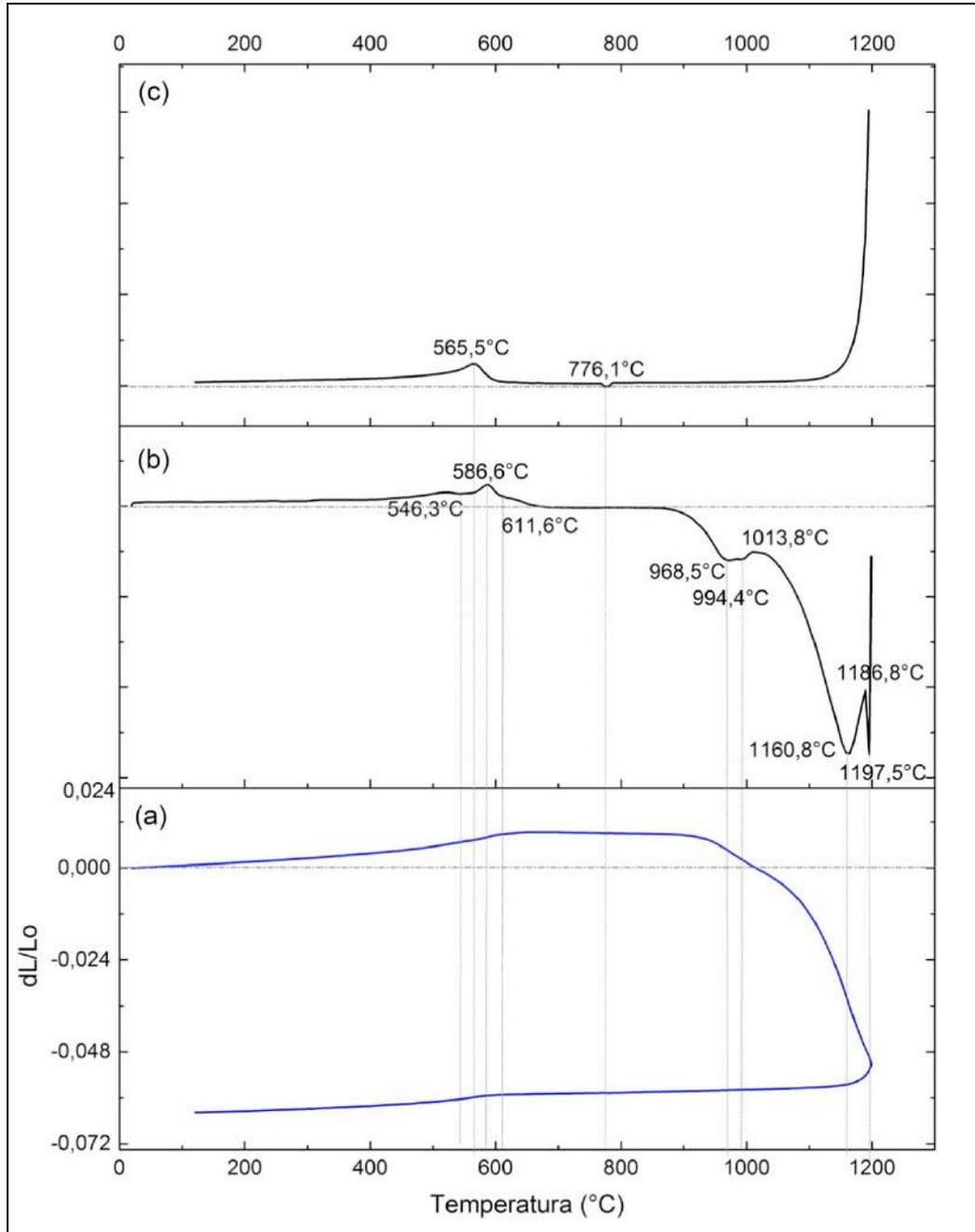


Figura 59. Muestra Formación Carbonera: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento

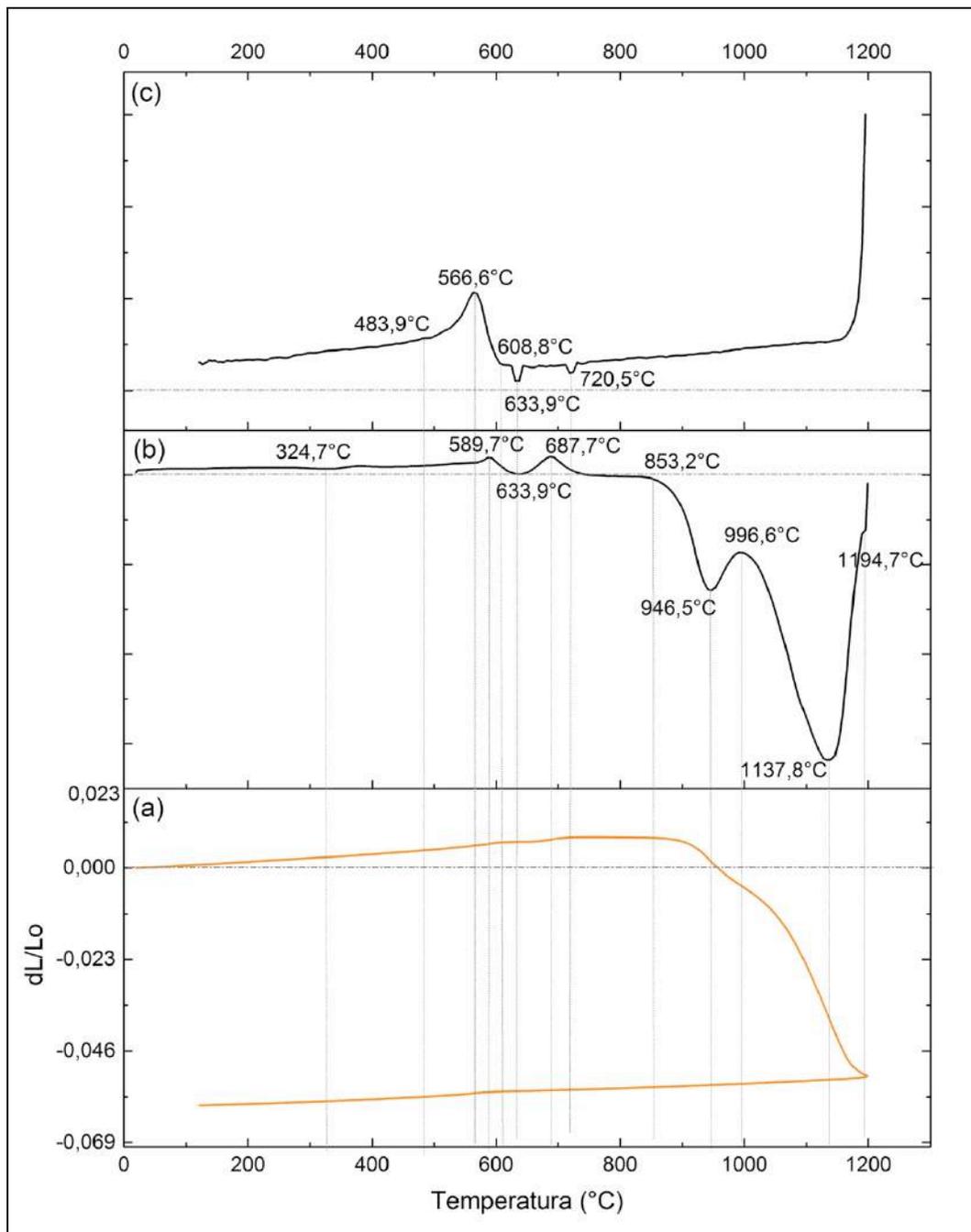


Figura 60. Muestra Formación León: (a) Curva dilatométrica de cocción y enfriamiento; (b) Primera derivada cocción; (c) Primera derivada enfriamiento

El cuarzo es una de las formas de cristalización de la sílice, es un componente muy común y abundante en las pastas cerámicas para la fabricación de materiales cerámicos para la construcción, lo que hace necesario que tanto en la cocción como el enfriamiento se realice a un gradiente bajo, con el fin de evitar que el producto no sufra tensiones, y de

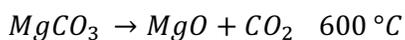
esta manera se obtendrían productos terminados sin fisuras ni roturas (Abajo, 2000; Bernal et al., 2003; Chin et al., 2017).

En la Figuras 58 – 60 se observa en la primera derivada de la curva dilatométrica en el proceso de cocción que entre 586 °C – 590 °C ocurre la inversión de α -cuarzo a β -cuarzo produciendo dilatación en el material. Así mismo, en la gráfica de la primera derivada de la curva dilatométrica en el proceso en enfriamiento, se observa la inversión nuevamente del cuarzo de β -cuarzo a α -cuarzo.

En el intervalo de temperatura entre 550 °C y 650 °C se produce una contracción debido a la pérdida de una parte de agua de cristalización en la moscovita, muchas veces esta contracción queda enmascarada con la dilatación de la transformación del cuarzo como en el caso de las muestras analizadas, ya que el contenido de este mineral es considerable. La pérdida del resto de agua de cristalización o agua residual de la red cristalina de los minerales arcillosos generan el rompimiento de la estructura cristalina, esto ocurre entre 650 °C y 850 °C provocando una suave contracción según lo observado en las curvas dilatométricas (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990; Barba et al., 2002).

La formación de silicatos amorfos se da entre 800 °C y 1000 °C lo que provoca una fuerte contracción con pérdida de porosidad. En las muestras analizadas se observa una segunda gran contracción, la cual inicia aproximadamente a 850 °C y se mantiene hasta completar el análisis. Entre 850 °C y 900 °C se observa una contracción que corresponde a la formación de metacaolín y/o reordenamientos de las formas cristalinas no perfeccionadas de silicatos aluminio anhidro, con liberación de sílice amorfa. La formación de mullita se produce por encima de 1000 °C, lo que no es muy frecuente que se produzca en materiales cerámicos de color rojo, ya que estos se suelen cocer a temperaturas inferiores a 1100 °C. La contracción que se observa entre 880 – 980 °C es debida al inicio de la sinterización de las muestras, sobre los 950 – 980 °C la contracción se mantiene por los procesos de recristalización hasta aproximadamente 1050 °C. A temperaturas más elevadas la contracción es debida a la sinterización de las fases existentes (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; Chin et al., 2017; Manoharan et al., 2012).

Es importante resaltar que en las curvas dilatometricas no se presenta el buque característico de la descomposición de carbonatos, lo que confirma la baja concentración de estos en las muestras (Selmani et al., 2015; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018b). Durante la cocción los carbonatos se decomponen liberando dióxido de carbono y el óxido correspondiente, tal como se muestra a continuación:



Al descomponerse los carbonatos se liberará el dióxido de carbono y en el interior de la pieza quedará un residuo de óxido de calcio y óxido de magnesio, estos óxidos pueden reaccionar con la sílice presente en la muestra, dando silicato de magnesio $MgSiO_3$ y silicato de sodio (pseudowollastonita) $CaSiO_3$. Estos cristales contribuyen a la formación de estructuras cristalinas internas, lo que permite que la resistencia a la deformación de la pieza cocida aumente (Abajo, 2000).

2 Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico

Los análisis térmicos de las muestras de los materiales arcillosos aplicando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), permiten determinar el flujo de calor (DSC) y los cambios de peso (TGA) que presenta cada muestra como función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada.

Al realizar las mediciones de manera simultánea la capacidad de análisis se mejora, lo que permite que la interpretación de los resultados se simplifique ya que se obtiene información concerniente al comportamiento de la muestra, que permite diferenciar entre eventos endotérmicos y exotérmicos no asociados a la pérdida de peso como la fusión y la cristalización, y aquellos que involucran pérdida de peso como la degradación.

2.1 Condiciones de las mediciones

Las mediciones de TGA y DSC se realizan en un equipo de análisis térmico simultáneo marca Thermal Analysis modelo SDT Q600. Para realizar las mediciones de TGA/DSC, la muestra se pulveriza y se coloca aproximadamente 10 mg en una celda de alúmina, en una atmósfera de aire sintético cuyo caudal es de 100 mL/min y la velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 1200 °C; se trabaja hasta esta temperatura con el fin de asemejar los procesos a nivel industrial.

2.2 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo de los cambios que presentan las muestras se realiza mediante comparación de los termogramas para material arcilloso reportados en la literatura.

2.3 Termogramas de muestras arcillosas

Mediante los análisis térmicos se logra conocer la pérdida de masa que sufre el material en el calentamiento y es posible detectar las transformaciones que implican cambios energéticos, los cuales se deben tanto a los fenómenos físicos y químicos que se presentan en las muestras estudiadas. Los cambios presentados pueden ser endotérmicos (absorción de calor) y exotérmicos (desprendimiento de calor) (Plante et al., 2009). El tratamiento térmico proporciona información valiosa tal como la deshidroxilación

de la arcilla, que involucra la formación de fases de metacaolín, espinela y mullita bajo temperatura específica debido a la naturaleza de la arcilla. La fase de mullita se considera como una de las fases más importantes en la producción de baldosas cerámicas (Chin et al., 2017).

En las Figuras 61 – 63 se muestran las curvas obtenidas en el análisis termogravimétrico (TGA) y su primera derivada (DTG). La información obtenida mediante estas curvas son las pérdidas de masa durante el calentamiento de las muestras que dependerán de su composición. En las Figuras 64 – 66 se muestran las curvas obtenidas del análisis térmico diferencial (DTA) y su primera derivada, así mismo, en las Figuras 67 – 69 se muestran las curvas relacionadas con el flujo de calor (DSC) y su respectiva segunda derivada. Estas curvas informan de los cambios energéticos ocurridos durante el calentamiento de las muestras, el análisis registra los cambios endotérmicos o exotérmicos (Pu, Pang, & Jia, 2015).

Las muestras analizadas en las curvas de TGA presentan pérdidas de masa del 1,3 % al 2,0 % entre temperatura ambiente y 150 °C, que se le atribuyen a la eliminación de agua absorbida y adsorbida, es decir, a la evaporación del agua físicamente unida y el agua adsorbida entre capas. Esta deshidratación es una reacción endotérmica, el cual se relaciona con el pico endotérmico ancho que se observan en la curvas DTA y DSC (Chin et al., 2017; Eloussaief et al., 2011; Selmani et al., 2015).

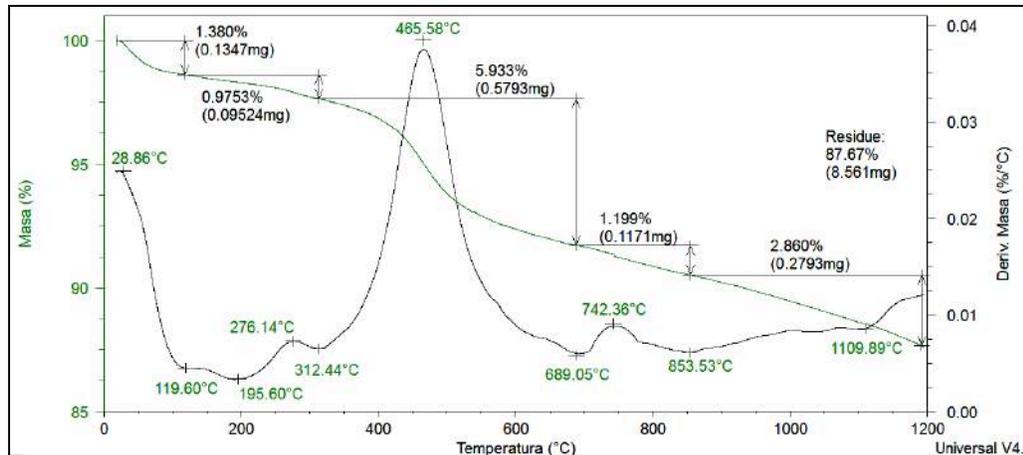


Figura 61. Curva TGA y DTG de la muestra Formación Guayabo

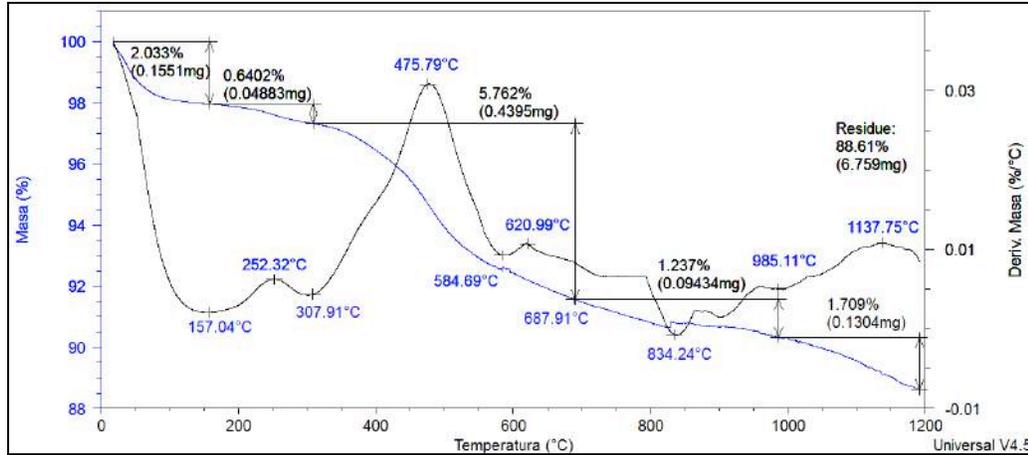


Figura 62. Curva TGA y DTG de la muestra Formación Carbonera

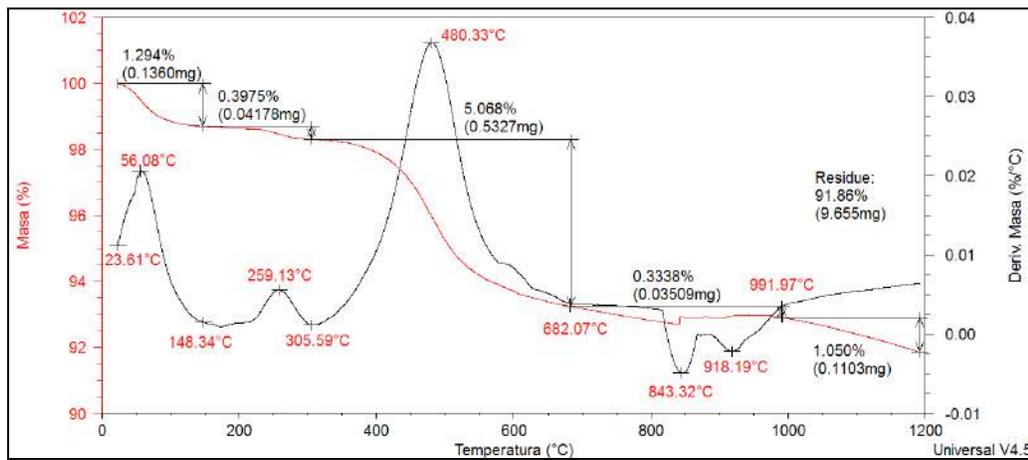


Figura 63. Curva TGA y DTG de la muestra Formación León

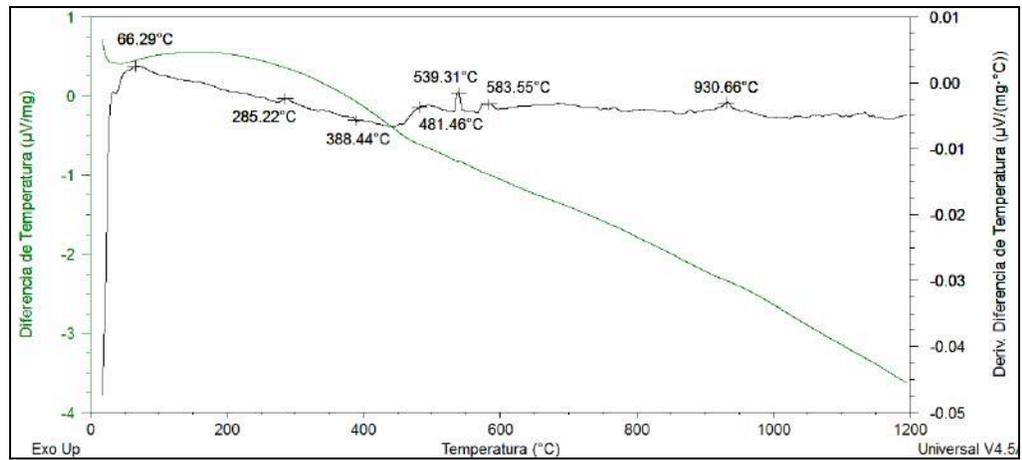


Figura 64. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación Guayabo

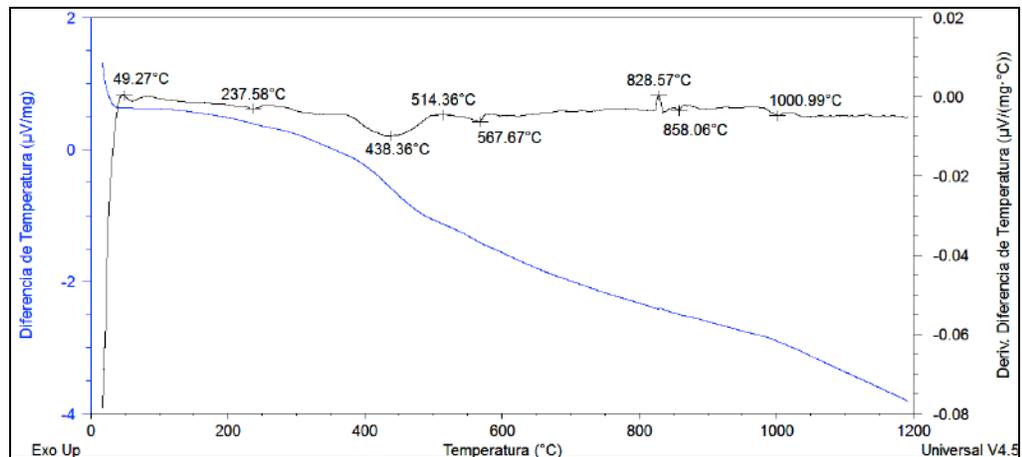


Figura 65. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación Carbonera

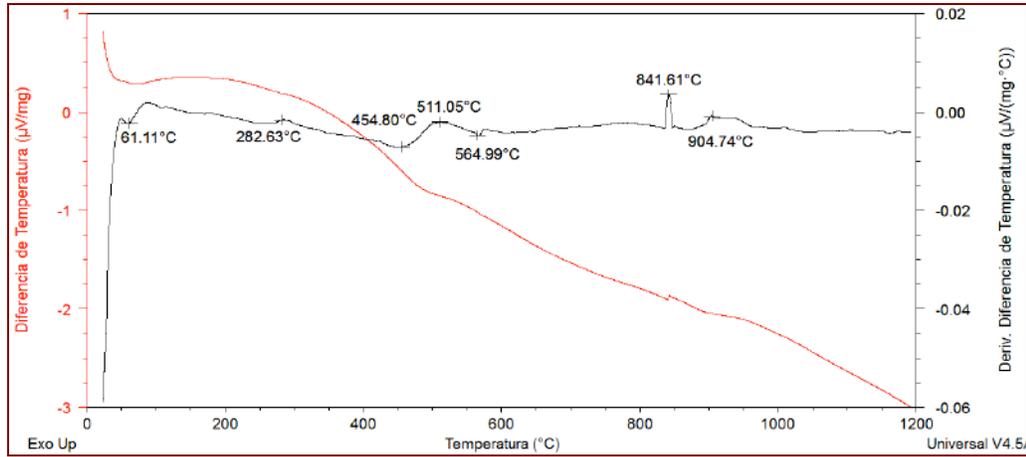


Figura 66. Curva DTA y su respectiva primera derivada de la muestra Formación León

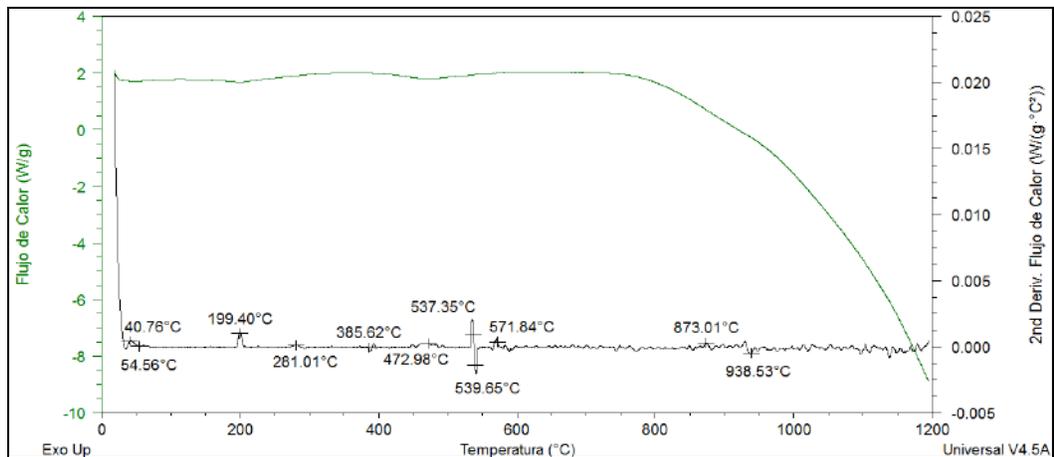


Figura 67. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación Guayabo

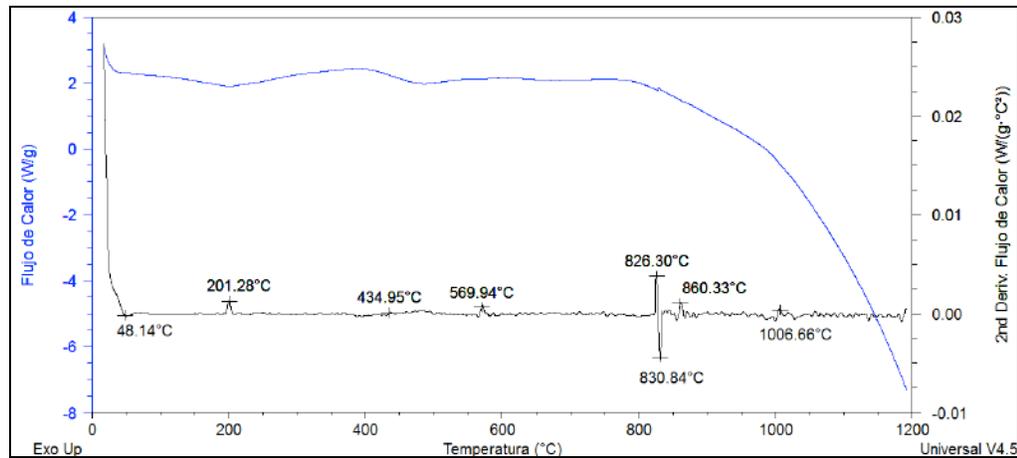


Figura 68. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación Carbonera

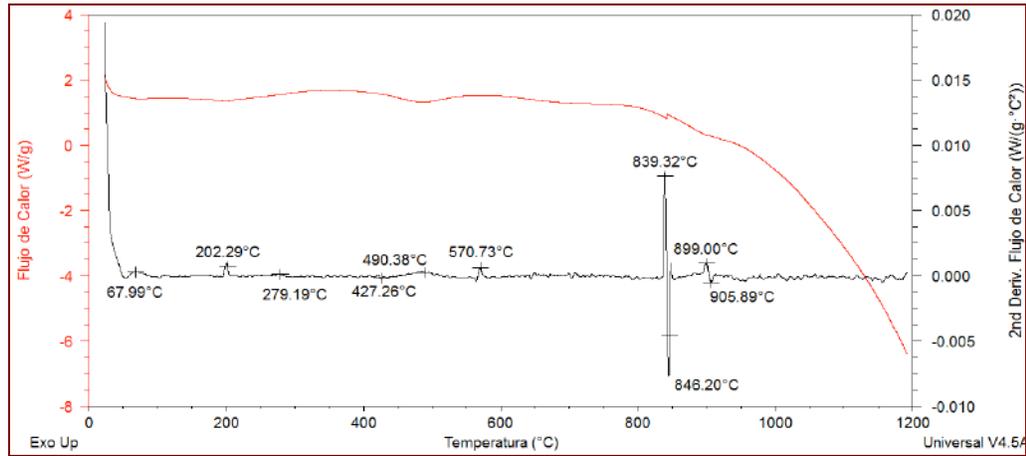


Figura 69. Curva DSC y su respectiva segunda derivada de la muestra Formación León

La descomposición de hidróxidos y otros minerales que contienen agua en la red cristalina proporciona picos endotérmicos, que frecuentemente caracterizan a minerales específicos; los cambios se pueden presentar entre 200 °C y 800 °C. La descomposición de compuestos que contienen oxígeno, como los sulfatos, carbonatos, entre otros, implican cambios entre 500 °C y 1200 °C (Manoharan et al., 2012).

Entre 300 °C – 500 °C se presenta un ligero pico exotérmico que corresponde a la oxidación de la materia orgánica cuya pérdida de masa es entre 0,4 % – 1,0 %. La pérdida de masa tiene valores bajo lo que significa que las muestras presentan poco contenido de este tipo de impureza (Plante et al., 2009).

Entre 400 °C – 500 °C ocurre una reacción endotérmica, la cual representa la deshidroxilación en el proceso de transformación de la caolinita en metacaolín, lo que

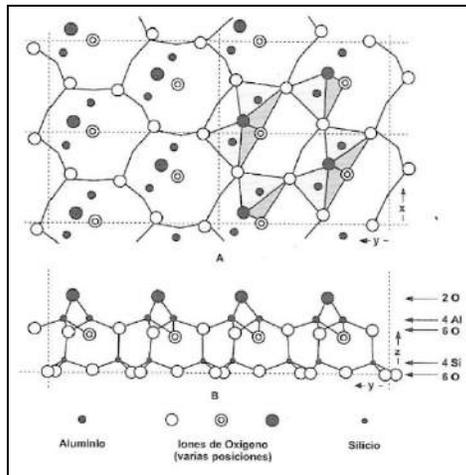


Figura 71. Estructura del metacaolín
Fuente: Barba et al., 2002.

Los cambios de conversión e inversión que experimenta la sílice al calentarse pueden ocasionar picos exotérmicos y endotérmicos, por los cambios de densidad que presenta. Para la sílice el análisis térmico es capaz de proporcionar información importante sobre las modificaciones del cristal de la sílice tales como la inversión de α a β cuarzo alrededor de $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; Moutou et al., 2012).

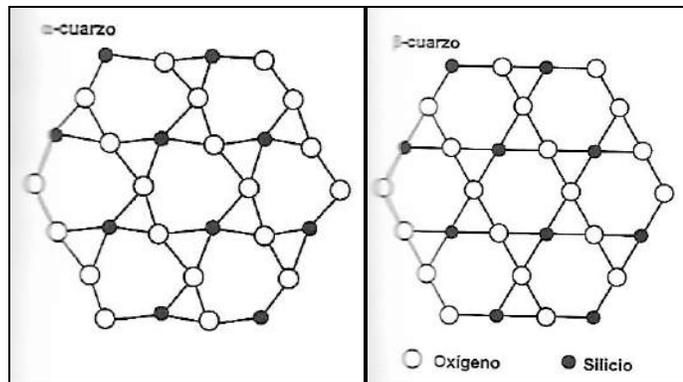


Figura 72. Estructuras del cuarzo
Fuente: Barba et al., 2002.

De la Figura 72, se observa que la inversión que sufre el cuarzo es sólo una variación estructural, pero no hay ruptura ni formación de nuevos enlaces (Barba et al., 2002).

La moscovita sufre dos eliminaciones de los grupos oxidrilos (OH) de la estructura cristalina siendo estas reacciones endotérmicas, a partir de los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocurre la primera pérdida. En la muestra se observa la segunda deshidroxilación progresiva en un amplio intervalo de temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un amplio efecto endotérmico (Chin et

al., 2017; Shoval & Beck, 2005). Al mismo tiempo se forman las nuevas estructuras como los silicoaluminatos, que corresponden a reacciones exotérmicas. En las curvas DTA y DSC entre 800 °C – 850 °C se observan estos cambios para la moscovita y para la formación de mullita a partir de los 900 °C. En las curvas de TGA las pérdidas de masa que se observan en el por encima de 700 °C se deben a las deshidroxilaciones presentadas en los minerales (Rossini R. et al., 1970).

Las reacciones de recristalización de fases amorfas o vítreas originan frecuentemente cambios exotérmicos bruscos. En las muestras se observa que entre 980 °C – 1150 °C ocurre una reacción exotérmica, que está asociada a la formación de mullita y a la redistribución de los aluminosilicatos (Selmani et al., 2015). El metacaolín formado a partir de la deshidroxilación de la caolinita, contribuye al proceso de mullitización, su formación inicia a temperaturas de 900 °C a 1000 °C, el perfeccionamiento y crecimiento de los núcleos de los cristales, por reacción de difusión de la sílice en los granos de alúmina, depende de la temperatura y de la naturaleza físico-química de sus componentes, tales como, el tamaño de partículas, forma cristalográfica, presencia de catalizadores, entre otros; su formación se acelera entre 1300 °C y 1400 °C y se hace mucho más rápida entre 1600 °C y 1700 °C. Cuanto mayor amplitud posea este pico aproximadamente a 980 °C, mayor será el intervalo de temperatura que limita dicha zona, y da indicios de la pureza de la caolinita, por ende, se genera un buen desarrollo cristalino. Tan pronto la fusión inicia, las fases cristalinas se disuelven en el fundido y reaccionan con la sílice para formar las nuevas fases (Chin et al., 2017; Mohsen & El-maghraby, 2010; Rossini R. et al., 1970; Vaculíková & Plevová, 2005).

Cuando se utilizan arcillas con carácter caolinítico para fabricar materiales cerámicos, la presencia de mullita en el producto final indica que ha sido de manera adecuada. La mullita al ser dura, químicamente resistente con estructura cristalina alargada proporciona una gran resistencia mecánica al material (Barba et al., 2002).

3 Curva de cocción diseñada

Con base en los análisis térmicos se establece una curva adecuada de cocción para las tres muestras, en la Figura 73 se muestra la curva de cocción y enfriamiento propuesta en donde se evidencia el tiempo, la temperatura, el gradiente y la mesa de calentamiento.

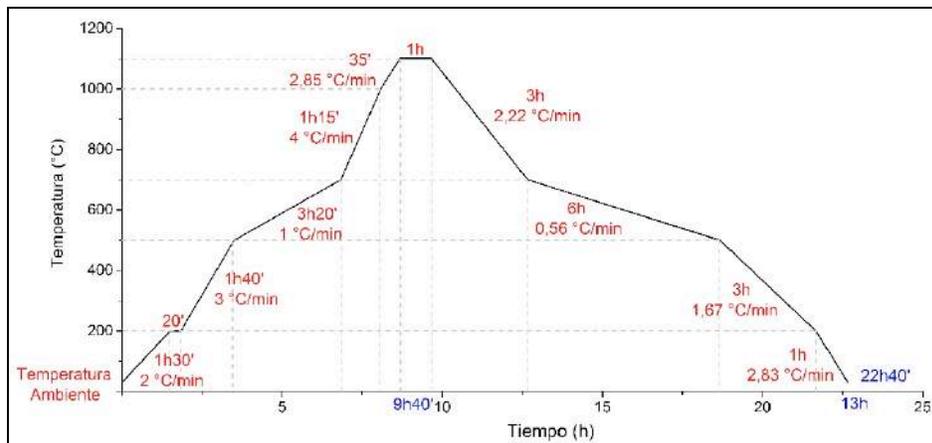


Figura 73. Curva de cocción diseñada

De temperatura ambiente a 200 °C se deja un gradiente de 2 °C/min con el fin de eliminar toda el agua higroscópica absorbida entre las capas del cristal y evitar el choque térmico, se debe tener en cuenta que las muestras ingresan al horno con un máximo de 1 % de humedad ya que el calentamiento en las muestras se da de afuera hacia adentro.

De 200 °C a 500 °C el incrementó de temperatura es de 3 °C/min, así de esta manera las muestras van a tener el tiempo suficiente para descomponer la materia orgánica y eliminar el agua de cristalización.

De 500 °C a 700 °C el gradiente establecido es de 1 °C/min, se hace de esta forma con el propósito que las transformaciones alotrópicas del cuarzo y las reacciones de deshidroxilación ocurran lo más lentamente posible y los cambios generados no causen tensiones al material. En este intervalo de temperatura la elasticidad de la muestra disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que lo hace más sensible a las tensiones.

A partir de 700 °C a 1000 °C el gradiente utilizado es de 4 °C/min, en este punto se debe asegurar que toda la pieza tenga la misma temperatura y se logra con el gradiente establecido anteriormente de 1°C/min, en este intervalo las reacciones de deshidroxilaciones se terminan, pero inicia el proceso de fusión. Al alcanzar la misma temperatura en la pieza se evitan generar fisuras y tensiones de tracción, que son aquellas que se derivan de las diferencias de contracción o dilatación que tienen lugar en la misma pieza. A partir de los 650 °C las piezas pasan del estado elástico al plástico, y ya no existen peligro de roturas, pero esto sólo se logra si toda la pieza tiene la misma temperatura, de lo contrario en la superficie de la pieza se encuentra en estado plástico y en el interior en estado elástico.

De 1000 °C a 1100 °C el gradiente es de 2,85 °C/min con el fin de que las reacciones de sinterización y cristalización se lleven a cabo. La mesa de una hora a 1100 °C tiene como

finalidad mantener la temperatura y de esta manera lograr completar las reacciones que se están llevando a cabo, es decir, que el material se sinterice correctamente.

En el enfriamiento el punto crítico que se considera es la transformación alotrópica del cuarzo, por esta razón entre 700 °C a 500 °C se utiliza un gradiente de 0,56 °C/min. A partir de los 500 °C el enfriamiento puede ser rápido ya que el material se encuentra en un estado priplástico y se adapta sin problemas a las tensiones derivadas del enfriamiento (Abajo, 2000).

CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-CERÁMICA

La caracterización físico cerámica de las muestras de los materiales arcillosos permiten analizar las propiedades físicas desde el punto de vista cerámico, que exhiben los materiales antes y después de ser sometido a un proceso de cocción.

Según la Norma Técnica Colombiana NTC 2401 las propiedades físicas que se deben determinar a las arcillas son: distribución del tamaño de partícula, contenido de arena, plasticidad, contracción lineal, entre otras (Icontec, 1998a). En la Figura 74 se muestra resumida la metodología que se puede implementar.

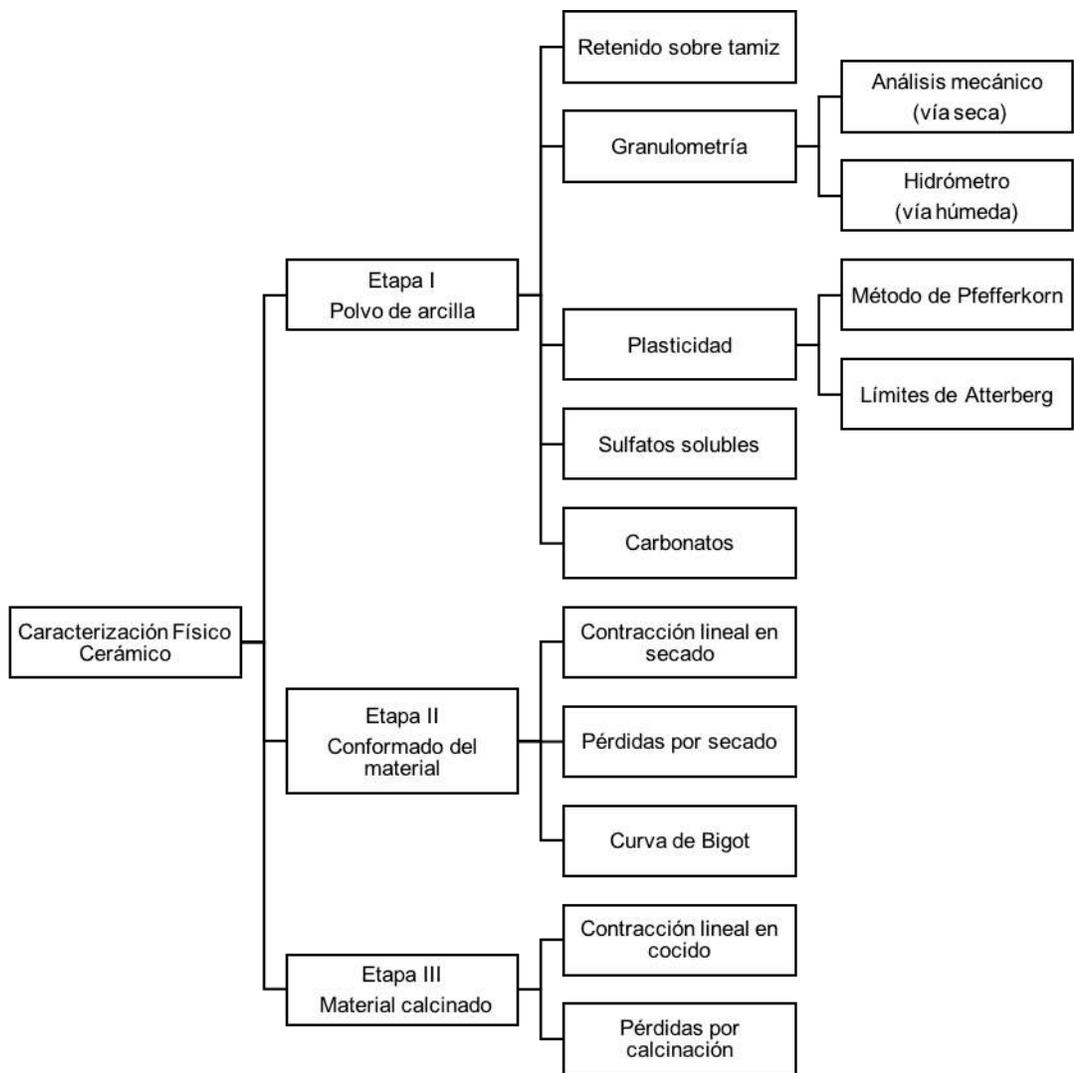


Figura 74. Metodología para la caracterización físico cerámica de las muestras

Las características obtenidas en los análisis que se realizan definen la calidad de la materia prima, en las plantas de fabricación se conocen como parámetros de calidad (Amorós et al., 2004). La calidad de un producto cerámico dependerá del grado de preparación de la materia prima utilizada en su elaboración, por lo tanto, es importante conocer las propiedades de los componentes de la pasta cerámica y de esta manera desarrollar las características tecnológicas que se requieran, con el fin de obtener productos de excelente calidad (Abajo, 2000).

1 Preparación de las muestras



Figura 75. Etapas en la preparación de las muestras

Las muestras se preparan por vía seca, tal como se muestra en la Figura 75; se realiza un secado previo a 110 °C ya que las muestras presentan porcentajes superiores al 10 % en humedad. Posteriormente se trituran hasta obtener un tamaño de partícula menor a 2 cm, y luego se muele en un molino de martillos para reducir aún más el tamaño de partícula.

Finalmente se tamiza utilizando un tamiz malla ASTM 10 (apertura de 2 mm), con el fin de

obtener la muestra con un tamaño de partícula menor a 2 mm; estas muestras se conservan para realizar los respectivos análisis.

2 Control de humedad

Consiste en determinar el porcentaje de humedad que contiene una muestra, esta se puede expresar en base húmeda o en base seca (Amorós, Sánchez, García-Ten, Sanz, & Monzó, 2004).

3 Retenido sobre tamiz

El análisis de retenido sobre tamiz permite obtener una relación entre la cantidad de cuarzo y arcilla que puede estar presente en una muestra, proporcionando nociones del tipo de arcilla que se tiene. Las arcillas difieren en su color debido a los óxidos que tiene la muestra, lo conlleva a que se presenten diferentes texturas y tamaños de grano, por esta razón se utiliza un tamiz malla ASTM 230 (63 μm) para arcillas con tonalidades rojas y un tamiz malla ASTM 325 (45 μm) para arcillas con tonalidades blancas o sin óxidos presentes (Amorós et al., 2004).

El ensayo de retenido sobre tamiz es muy importante, ya que el porcentaje de arena está directamente relacionado con los diferentes comportamientos que se presentan en las arcillas como la plasticidad, la contracción de secado, la contracción de cocido, la absorción agua, la resistencia mecánica, etc. El contenido de arenas obtenido en esta determinación, es proporcional a la cantidad de desgrasante presente en las muestras y/o pasta de producción.

El análisis de retenido sobre tamiz malla ASTM 230 es un ensayo de rutina que suelen realizar los fabricantes de materiales cerámicos en la planta de producción. El valor obtenido en el retenido o rechazo indica la relación del mineral arcilloso con respecto al cuarzo y la distribución del tamaño de partículas en la muestra (Amorós et al., 2004).

El retenido ASTM 230 como análisis de rutina permite hacerse una idea de la relación de cuarzo que presenta la muestra, pero no en un resultado totalmente verdadero cuando se compara con el ensayo de distribución granulométrica que si cumple con la Ley de Stokes, se usa más como un control de aceptación de la muestra y para inferir el comportamiento que tendría en la diferentes etapas del proceso de producción (Díaz, 2015).

Según el USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América) el suelo se clasifica en elementos gruesos ($> 2 \text{ mm}$) y en elementos finos ($< 2 \text{ mm}$), los elementos finos son utilizados para definir la textura de un suelo. Las partículas inferiores a 2 mm se

clasifican en arenas ($2 \text{ mm} > \varnothing > 0,05 \text{ mm}$), en limos ($0,05 \text{ mm} > \varnothing > 0,002 \text{ mm}$) y en arcillas ($\varnothing < 0,002 \text{ mm}$) (Díaz, 2015).

3.1 Procedimiento

El análisis de retenido sobre tamiz se realiza teniendo en cuenta el procedimiento establecido en la norma ASTM C325 y en el manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas. Se toman 200 g de muestra completamente seca, se le adiciona agua y se deja en reposo por 24 horas, luego se agita en un dispersor durante 10 minutos. Posteriormente se vierte la mezcla en el tamiz ASTM 230 y se pasa a través del mismo, se lava con agua hasta que el residuo quede completamente limpio. El retenido (rechazo) se seca en la estufa de secado hasta masa constante (Amorós et al., 2004).



Figura 76. Retenido sobre tamiz ASTM 230

El valor del rechazo se calcula a partir de la expresión:

$$R = \frac{m_r}{m_s} \times 100$$

Ecuación 2. Retenido sobre tamiz ASTM 230

Donde R es el rechazo en porcentaje, m_r es la masa del rechazo seco en gramos y m_s la masa seca inicial de la muestra en gramos.

3.2 Resultados

Los resultados obtenidos en el análisis de retenido sobre tamiz Malla ASTM 230 - $63 \mu\text{m}$ se muestran en la Figura 77.

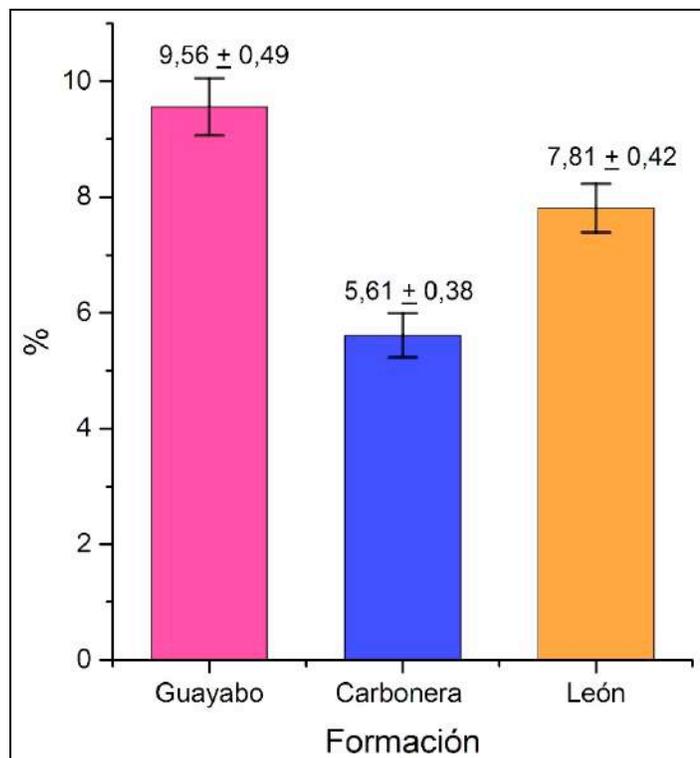


Figura 77. Retenido sobre tamiz malla ASTM 230 (63 µm) de las muestras analizadas

De la Figura 77 se puede deducir que la muestra que mayor contenido de arenas tiene es la muestra de la Formación Guayabo y la de menor contenido es la muestra de la Formación Carbonera. Se debe tener en cuenta que el residuo que queda en la malla son las partículas cuyo diámetro es de 0,063 mm – 2 mm, lo que significa que estas partículas se clasifican como arenas.

Al comparar los resultados con los obtenidos por DRX se puede deducir que la muestra de formación Guayabo sí coinciden, pero la muestra de la Formación Carbonera es menor, posiblemente el cuarzo de esta muestra es muy fino y no queda retenido.

4 Distribución granulométrica

La finalidad de realizar un ensayo de distribución granulométrica es conocer la distribución por tamaño de las partículas presentes en una muestra. Existen diferentes métodos para obtener esta información dependen del tipo de muestra que se tenga; para muestras con tamaño de partículas mayor a 0,074 mm (74 µm), se utiliza el método de análisis mecánico (vía seca) mediante tamices de abertura y numeración indicados, los cuales se colocan en orden decreciente y para muestras de tamaño inferior, se utiliza el método del hidrómetro (vía húmeda) basado en la ley de Stokes (ASTM International, 2007; ASTM, n.d.; Guía 124, n.d.).

4.1 Granulometría por hidrómetro

Este método se utiliza para obtener un valor estimado de la distribución granulométrica, cuyas partículas se encuentran comprendidas entre los 0,074 mm (74 μm) hasta aproximadamente 0,001 mm (1 μm). El análisis se utiliza para determinar el porcentaje de partículas, que permanecen en suspensión en un determinado tiempo y se realizan como ensayos de rutina con fines de clasificación. El análisis con hidrómetro se aplica a partículas que pasan el tamiz ASTM 10 (2,00 mm) y cuando se quiere más precisión, el análisis con hidrómetro se debe realizar a la fracción de suelo que pase el tamiz ASTM 200 (75 μm). Este procedimiento relaciona la velocidad de caída de una esfera en un fluido, el diámetro de la esfera, el peso específico de la esfera como del fluido y la viscosidad de este. Los datos arrojados en este análisis se representan en un diagrama ternario llamado “triángulo de aptitudes de Winkler”, que es una representación gráfica de las posibles relaciones entre las fases, como son la fracción arcillosa ($D < 2\mu\text{m}$), la fracción limosa ($2\mu\text{m} < D < 2\text{mm}$) y la fracción arenosa ($D > 2\text{mm}$) (ASTM International, 2007).

4.1.1 Procedimiento

El análisis se realiza siguiendo la metodología propuesta en la norma ASTM D422. La muestra se pasa por malla N°200 con el fin de obtener 60 g de muestra tamizada y seca, se le adiciona 200 mL de agua y 20 mL de hexametáfosfato de sodio, el cual actúa como agente defloculante. La suspensión resultante se deja en reposo durante un tiempo mínimo de 1 h, posteriormente se agita en dispersor durante 5 a 10 min. La dispersión obtenida se transfiere a una probeta y se afora a 1000 mL, se agita suavemente durante 60 segundos, se deja en reposo y en una superficie plana. Transcurrido 1, 2, 5, 15, 30, 60, 120, 250 y 1440 minutos se toman lecturas con el hidrómetro ASTM 152H y se mide la temperatura de la suspensión (ASTM International, 2007).



Figura 78. Análisis granulométrico por hidrómetro

Para determinar la distribución del tamaño de partícula en la muestra por la técnica de hidrómetro, se utiliza la Ley de Stokes. Para determinar el porcentaje de material más fino se tiene en cuenta la Ecuación 3.

$$\% \text{ más fino} = \frac{R_c * a}{W_s} x 100$$

Ecuación 3. Porcentaje de material más fino

Donde R_c es la lectura del hidrómetro corregida en función de la temperatura, a es el factor de corrección para la gravedad específica y W_s es la masa inicial de la muestra en seco.

El diámetro de las partículas se determina teniendo en cuenta la Ecuación 4; donde K es una constante que está en función de la gravedad específica y la temperatura de la suspensión, L es la profundidad efectiva y t es el tiempo transcurrido de la medición.

$$D = K \sqrt{\frac{L}{t}}$$

Ecuación 4. Diámetro de las partículas

L/t también se conoce como la velocidad de caída de las partículas.

Los datos obtenidos de porcentaje de arcillas, limos y arenas, se ubican en el Triángulo de Winkler con el fin de obtener la clasificación textural de las muestras.

4.1.2 Resultados

Mediante el análisis granulométrico por hidrómetro se clasifica la muestra de material arcilloso en función del contenido de arenas, limos y arcillas. Estos resultados permiten clasificar el material en el diagrama de Winkler, que indica la clase textural del suelo y la aptitud de uso para la fabricación de productos cerámicos (García-León & Bolívar, 2017; Monteiro & Vieira, 2004). En la Figura 79 se muestran los resultados obtenidos. Se debe tener en cuenta que el análisis granulométrico por hidrómetro es un procedimiento comúnmente usado, debido a brinda una estimación confiable de las texturas del suelo (Díaz, 2015).

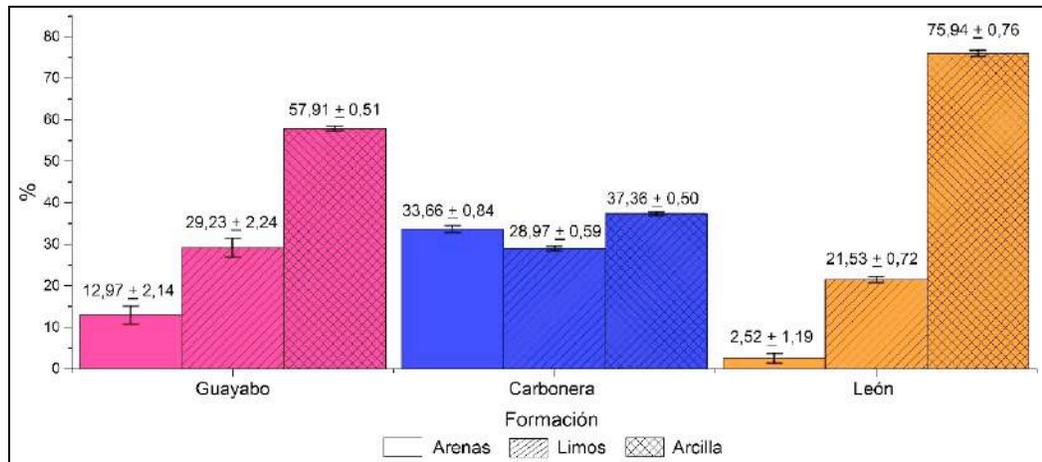


Figura 79. Análisis granulométrico por hidrómetro de las muestras analizadas

En la Figura 79 se pueden observar la distribución de tamaño de partículas que presentan las muestras estudiadas y en la Figura 80 la textura que cada una presenta. Las muestras de la Formación León y Guayabo se clasifican como materiales arcillosos que son de textura fina, la muestra de la Formación León tiene este carácter más marcado lo que se evidencia con el alto contenido de arcillas que se obtiene en el análisis, este valor coincide con los obtenidos por DRX que confirmaron la mayor presencia de caolinita en la muestra y el menor contenido de cuarzo. Así mismo, la muestra de la Formación Carbonera se clasifica como un material franco arcilloso cuya textura es moderadamente fina (Díaz, 2015; García-León & Bolívar, 2017). Los datos de la fracción de arena están de acuerdo con los de DRX y FRX para el cuarzo y el óxido de sílice, la diferencia entre la muestra de la Formación Guayabo y Carbonera radica en que, aunque tienen valores similares de cuarzo, en el análisis granulométrico se observa claramente que en la muestra de la Formación Guayabo gran parte de este cuarzo tienen tamaños de partículas menores a 0,05 mm. El valor de 57,91 % de fracción arcillosa para la muestra de la Formación Guayabo es mayor, aunque en los ensayos de DRX indican que tiene el menor contenido de caolinita, pero se debe tener en cuenta que fue la muestra que mayor contenido de moscovita. En todas las muestras se observa que la fracción de arcilla predomina.

Para evitar inconvenientes que pudieran causar las partículas de diámetro mayor a 0,05 en la producción, se recomienda reducir el tamaño de partícula a través de la molienda, lo que va a permitir dar mejores resultados en el producto terminado (Fadil-Djenabou et al., 2015).

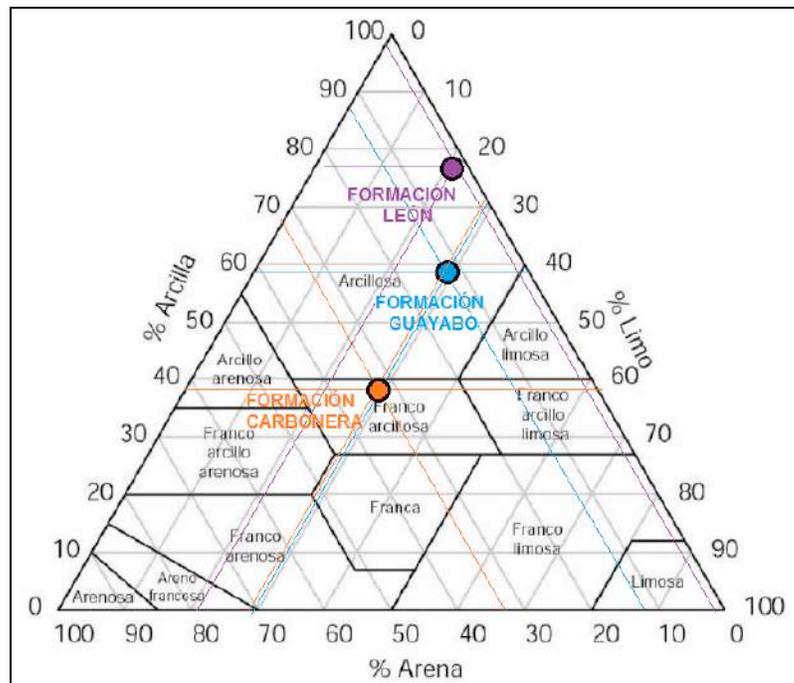


Figura 80. Triángulo textural de las muestras analizadas

En la Figura 81 se presenta el diagrama de Winkler para las muestras analizadas, la muestra de la Formación Carbonera es apta para producir tejas y bloques ligeros, mientras que las muestra de la Formación León y Guayabo no se incluyeron en ninguna zona. Probablemente a estas dos muestras se le deba adicionar un desgrasante de granulometría controlado que permita que aumente el contenido de limos y arenas, con el fin de facilitar su procesamiento en la fabricación de los materiales que indican las zonas y se puedan fabricar productos con características dimensionales adecuadas (Fadil-Djenabou et al., 2015). Los porcentajes de arena idóneos para la para la fabricación de productos cerámicos extruidos oscilan entre el 16 % y un máximo de 35 %, en las muestras la fracción de arena varió entre 2,52 % – 33,66 %, lo que ratifica los resultados obtenidos en la aptitud de uso (Díaz, 2015). Se debe tener en cuenta que en diagrama no se contempla la aptitud de uso como soporte para baldosas cerámicas, por lo tanto, no se puede predecir si los materiales arcillosos servirán o no para este fin.

El hecho de que las muestras no se puedan ubicar dentro de una zona de aptitud de uso indica la capacidad de retención de agua que tienen, por ende, del diagrama se podría deducir que la muestra más plástica es la de la Formación León ya que es la que está más alejada de las zonas (Leonardo Cely Illera, 2014). La muestra de la Formación León tiene mayor contenido de partículas finas (97,47 % entre limos y arcillas), lo que la hace más plástica ya que le aporta mayor superficie específica a las partículas (John Freddy Gelves, Sánchez, & Peña Rodríguez, 2009).

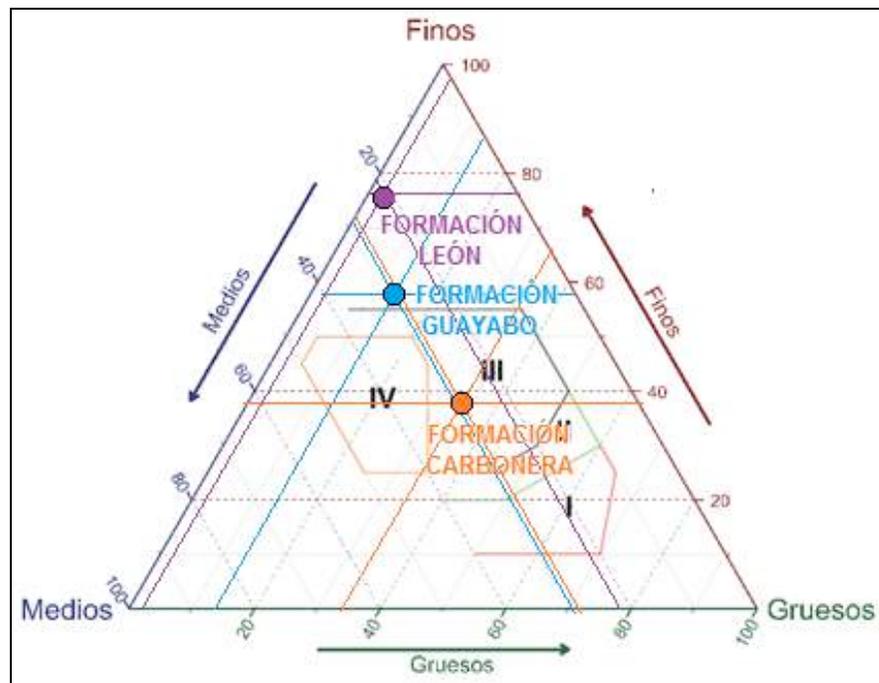


Figura 81. Triángulo de aptitudes de Winkler de las muestras analizadas: zona I – ladrillo macizo; zona II – ladrillo en bloque perforado; zona III – tejas y bloques ligeros; zona IV ladrillo hueco de pared delgada y pavimento

Los resultados obtenidos en la distribución granulométrica por hidrómetro de las muestras analizadas coinciden con otras investigaciones realizadas en la región (Leonardo Cely Illera, 2014; John Freddy Gelves et al., 2009; Mora Basto, 2015).

4.2 Granulometría por tamizado

Este método se utiliza para obtener un valor estimado de la distribución granulométrica con tamaño de partículas mayor a 0,074 mm. Durante el procedimiento se separan las partículas constitutivas de una muestra según los diferentes tamaños, de tal manera que se puedan conocer las cantidades en peso de cada tamaño que aporta el peso total. Para la separación se utilizan las mallas de diferentes aberturas, las cuales proporcionan el tamaño máximo de la muestra en cada una de ellas. En la práctica los pesos de cada tamaño se expresan como porcentajes retenidos en cada malla con respecto al total de la muestra, estos porcentajes retenidos se calculan tanto parciales como acumulados, en cada malla (ASTM, n.d.)

4.2.1 Procedimiento

El análisis se realiza teniendo como referencia la norma ASTM D422-AASHTO T88. Las muestras se secan hasta peso constante, para el análisis se usa un juego de tamices con

las siguientes especificaciones: malla 30, 60, 80, 120 y 230 que corresponden a 600 μm , 250 μm , 180 μm , 125 μm y 63 μm , respectivamente. Se pesan 100 g de muestra seca y se adicionan al tamiz malla 30, los demás tamices se colocan en orden descendente finalizando con el colector, posteriormente el tren de tamices se coloca en un vibro tamiz durante 5 minutos, tal como se muestra en la Figura 82. Las fracciones retenidas en cada malla se pesan (ASTM, n.d.).



Figura 82. Análisis granulométrico mecánico
Aplicando la Ecuación 5, se calcula el porcentaje de material retenido en cada tamiz.

$$\% \text{ Retenido} = \frac{\text{Masa retenida (g)}}{\text{Masa inicial (g)}} \times 100$$

Ecuación 5. Porcentaje de retenido

4.2.2 Resultados

El análisis granulométrico mecánico o por vía seca permite evaluar la eficacia del molino que se usa para la disminución de tamaño de partícula de las materias primas en la fabricación de materiales cerámicos. Según USDA las arenas cuyos diámetros oscilan entre 0,05 mm – 2 mm se clasifican en: arena muy gruesa (2 mm > \emptyset > 1 mm), arena gruesa (1 mm > \emptyset > 0,50 mm), arena media (0,5 mm > \emptyset > 0,25 mm), arena fina (0,25 mm > \emptyset > 0,10 mm) y arena muy fina (0,10 mm > \emptyset > 0,05 mm) (Díaz, 2015).

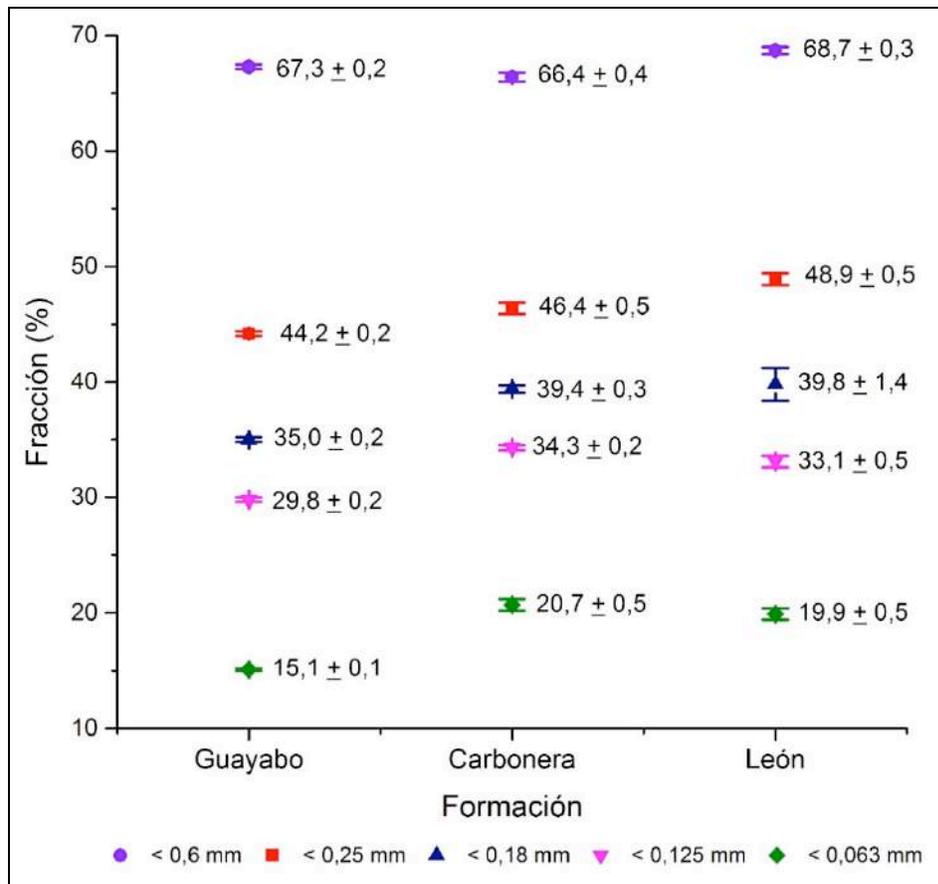


Figura 83. Fracciones de los elementos finos de las muestras analizadas

En la Figura 83 se muestran los resultados obtenidos para la distribución granulométrica de las arenas que contienen las muestras, de la cual se puede deducir que los materiales arcillosos analizados presentan altos porcentajes de fracciones finas, indicando que las muestras son plásticas. Se evidencia que la muestra más plástica es la de la Formación León, seguida de la Formación Guayabo y la menos plástica es la muestra de la Formación Carbonera, lo cual queda confirmado con los análisis correspondientes de plasticidad. Si en el proceso de fabricación se desea disminuir o controlar los valores de contracción que experimentan el material, se le puede adicionar al material arcilloso una fracción de desgrasante y de esta manera se corrige la granulometría de la muestra a fracciones más gruesa (Leonardo Cely Illera, 2014; John Freddy Gelves et al., 2009).

5 Plasticidad

La plasticidad es la propiedad de la arcilla de asumir una forma determinada al aplicarle una fuerza sin que la forma dada se pierda. Esta característica se adquiere al mezclar la arcilla con cantidades variables de agua. La plasticidad está estrechamente relacionada

con la distribución granulométrica, el pH, la tensión superficial, así como la presencia de materia orgánica (Ginés, Feliu, García-Ten, & Sanz, 1997; Oliveira & Michael, 2008).

Para determinar la plasticidad en la muestra se utiliza el método de Pfefferkorn y los límites de Atterberg.

5.1 Método de Pfefferkorn

El método de Pfefferkorn es un método utilizado en el control de los procesos de la pasta cerámica, que se requiere para la producción de productos cerámicos por extrusión.

5.1.1 Procedimiento

Para obtener el índice de plasticidad mediante el Método de Pfefferkorn se tiene en cuenta el procedimiento mencionado en el manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas. Se toman 1600 g de muestra pasante malla ASTM 40 (425 μm) y se subdivide en cuatro muestras de 400 g cada una, se amasa cada submuestra con la cantidad de agua necesaria para que la consistencia de la masa resultante sea la adecuada para comenzar el ensayo ($r=5$); con el fin de que se complete su homogeneización, la masa se deja en reposo durante 24 horas. Una vez transcurrido dicho periodo de tiempo, se amasa nuevamente cada submuestra durante dos minutos y se inicia el ensayo, que consiste en llenar el molde cilíndrico con la muestra teniendo cuidado que no queden burbujas de aire, luego el molde se retira; se sube el punzón del equipo sin soltarlo hasta la máxima altura, en ese momento se deja caer libremente. Posteriormente se toma parte de la muestra ensayada y se le determina la humedad (Amorós et al., 2004).

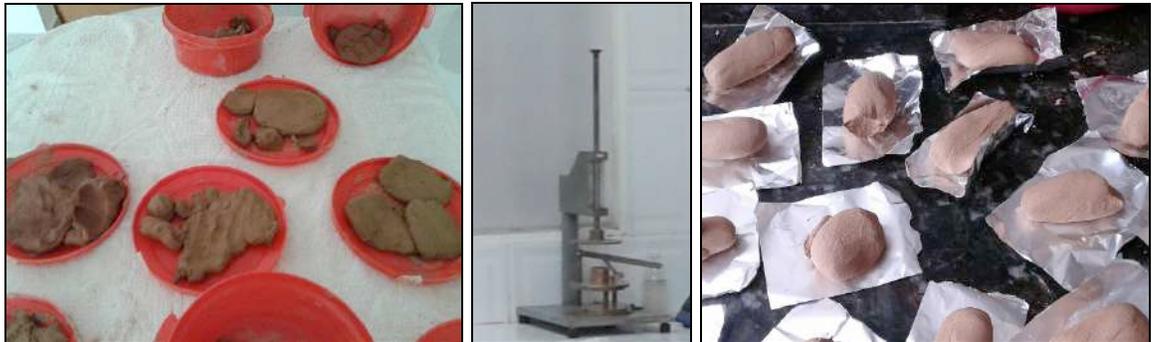


Figura 84. Método de Pfefferkorn

El contenido de humedad de las muestras se calcula a partir de la Ecuación 6.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Masa húmeda (g)} - \text{Masa seca (g)}}{\text{Masa seca (g)}} \times 100$$

Ecuación 6. Porcentaje de humedad

El factor de alturas (r) se determina mediante la Ecuación 7, donde h_0 es la altura inicial de la probeta (este valor es fijo y corresponde a 40 mm) y h_f a la altura de la probeta deformada (mm).

$$r = \frac{h_0}{h_f}$$

Ecuación 7. Factor de alturas

El coeficiente de plasticidad que se determina mediante este método, corresponde a la humedad que presenta una probeta cilíndrica cuando ésta sufre una deformación global correspondiente a $r=3,3$ por impacto de un disco, cuyo peso global es de 1192 g, lanzado desde una altura de 146 mm (Amorós et al., 2004). Este resultado se obtiene a partir de los datos de las cuatro submuestras, en donde se grafica el factor de alturas en función del contenido de humedad, la abscisa del punto de intersección del valor $r=3,3$ corresponde al índice de plasticidad.

5.1.2 Resultados

Según Pfefferkorn la plasticidad de los materiales arcillosos se puede determinar por la compresión que experimenta una muestra moldeada cilíndricamente de dimensiones determinadas con diferentes contenidos de agua.

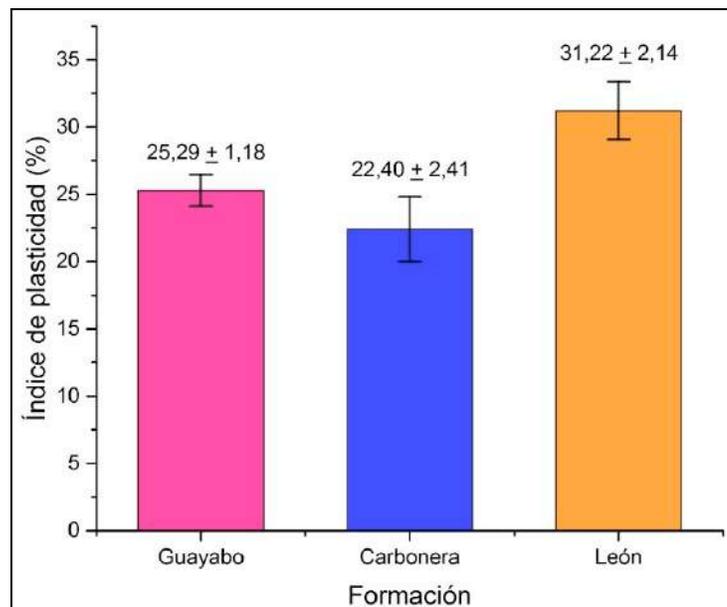


Figura 85. Índice de plasticidad por el método de Pfefferkorn de las muestras analizadas

El índice de plasticidad por el método de Pfefferkorn permite conocer la plasticidad del material arcilloso, este dato es importante para determinar la cantidad de agua que se requiere para la preparación de la pasta cerámica (Monteiro & Vieira, 2004; Vasić et al., 2017). De acuerdo con la Figura 85 las muestras arcillosas superan el 20 % de plasticidad al aplicar el ensayo, lo que indica que las muestras analizadas presentan capacidad de ser sometidas a esfuerzos para su conformado a través de procesos de extrusión (Díaz, 2015).

Se puede deducir que la muestra más plástica es la de la Formación León, lo que confirma los resultados tanto de los análisis granulométricos como los de DRX, ya que a mayor contenido de minerales de arcilla caolinita mayor es la plasticidad (Monteiro & Vieira, 2004). En la preparación de la pasta cerámica la muestra que necesita mayor cantidad de agua de amasado para la conformación de las probetas es la muestra de la Formación León.

Los resultados de plasticidad por el método de Pfefferkorn para las muestras de la Formación Guayabo y León son congruentes con estudios anteriormente realizados para muestras de esta Formación (Leonardo Cely Illera, 2014; Díaz, 2015; John Freddy Gelves et al., 2009).

5.2 Límites de Atterberg

Los límites de Atterberg son útiles para estudiar el comportamiento de los suelos de grano fino. Para determinar el límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad mediante el Método de Atterberg se tiene en cuenta el procedimiento mencionado en la Norma ASTM D4318 (ASTM International, 2017). Se toman 200 g de muestra seca previamente tamizada en un tamiz ASTM 40 (425 μm), se le adiciona agua y se mezcla hasta obtener una consistencia tipo plastilina, es decir, que se hace manejable.

5.2.1 Límite Plástico (LP)

Posteriormente se realiza el límite plástico, el cual es el punto intermedio entre el estado plástico y el semisólido; para determinar si la muestra ya se puede ensayar, se hace una bolita manual con el material y no deben quedar residuos en las manos, de la bolita se toma una porción y se estira en una tabla que está cubierta con un papel absorbente, el ensayo consiste en retirarle la humedad formando una cuerda que estira hasta que la muestra se fisure (Figura 86), esto se realiza hasta obtener cinco rollos, luego se pesan y se secan durante 24 horas para determinar la humedad de los rollos y de esta de manera determinar el límite plástico de la muestra según la Ecuación 8. Este procedimiento se realiza por triplicado.



Figura 86. Método de Atterberg – Límite plástico
Fuente: Cueva del Ingeniero Civil, 2017.

$$LP (\%) = \frac{Masa\ húmeda\ (g) - Masa\ seca\ (g)}{Masa\ seca\ (g)} \times 100$$

Ecuación 8. Límite Plástico

5.2.2 Límite Líquido (LL)

Para determinar el límite líquido se le adiciona más agua a la muestra hasta que se obtiene una consistencia apropiada, una parte de ésta se coloca en una cazuela Casagrande marca Control T-30 en forma horizontal, se alisa la superficie con una espátula para evitar burbujas de aire en la muestra, el volumen máximo de muestra en la cazuela es de un tercio de altura total (aproximadamente 8 mm de espesor). Luego se pasa por todo el centro de la muestra un ranurador plástico con el fin de formar un surco, el espacio en el fondo del surco es de 2 mm (Figura 87).

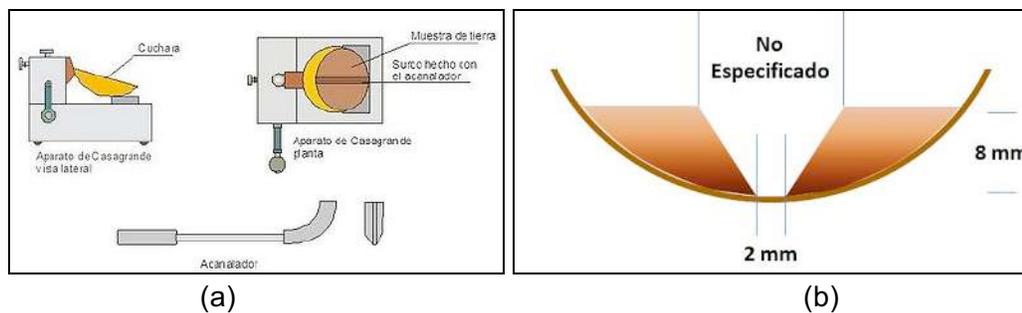


Figura 87. Método de Atterberg – Límite líquido: a) Montaje del ensayo y b) Surco formado
Fuente: Institut Tecnològic de Lleida, n.d.; Osorio, 2010.

Una vez formado el surco se gira la manivela del instrumento, a una velocidad de dos golpes por segundo, hasta que el surco se cierra entre 10 – 12 mm de longitud (Figura 88) y se registra el número de golpes dados.

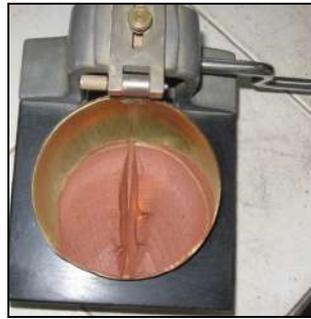


Figura 88. Surco después del ensayo
Fuente: Mora Basto, 2015.

El surco se cierra debido a que la resistencia de los taludes de la ranura se disminuye por los golpes generados a la cazuela, y de esta manera se forma una estructura de flujo que produce el desplazamiento, tal como se muestra en la Figura 89 (Osorio, 2010).

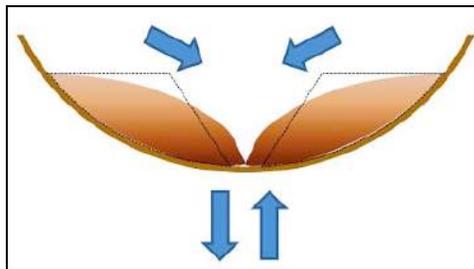


Figura 89. Deslizamiento de la muestra
Fuente: Osorio, 2010.

Luego se retira aproximadamente 10 g del material que se ubica en fondo del surco que se une y se seca hasta masa constante (Figura 90), con el fin de determinar el porcentaje de humedad (Ecuación 6).



Figura 90. Muestras secas después del ensayo

El ensayo se efectúa hasta obtener cuatro puntos, de la condición más humedad a la más seca, es decir, la muestra siguiente va perdiendo humedad, esto se logra al amasar continuamente la muestra.

En la Tabla 3, se muestra el intervalo de golpes para determinar cada punto; la condición que se utiliza para aceptar o rechazar el punto, es que este debe tener una distancia entre 4 – 11 unidades de golpes con respecto al punto anterior.

Tabla 3. Número de golpes

Punto	Número de golpes
1	30 – 40
2	25 – 30
3	20 – 25
4	< 20

Finalmente, el resultado del límite líquido se obtiene a partir de los datos de los cuatro puntos, en donde se grafica el porcentaje de humedad en función del número de golpes, el punto de intersección del valor de la abscisa a 25 golpes corresponde al límite líquido.

5.2.3 Índice de Plasticidad (IP)

Se calcula a partir de la diferencia del límite líquido y el límite plástico (Ecuación 9); el límite líquido no puede ser menor que el límite plástico.

$$IP = LL - LP$$

Ecuación 9. Índice de plasticidad

Los datos obtenidos de límite líquido e índice de plasticidad, se ubican en el diagrama de Casagrande con el fin de clasificar el material arcilloso de acuerdo a su plasticidad.

5.2.4 Resultados

En la Figura 91 se presentan los valores obtenidos de los límites de Atterberg: límite líquido (LL), límite plástico (LP) e índice de plasticidad (IP) de las muestras de material arcilloso analizadas. Los valores de índice de plasticidad son 30,41 % para la Formación Guayabo, 20,81 % para la Formación Carbonera y 51,44 % para la Formación León, lo que confirma que a mayor contenido de arcillas el material se hace más plástico (Fadil-Djenabou et al., 2015; Monteiro & Vieira, 2004).

Los valores de límite líquido e índice de plasticidad se ubicaron en el diagrama de Casagrande (Figura 92) (Fadil-Djenabou et al., 2015; Muñoz Meneses et al., 2007; Pérez Ayala, Vargas Rodríguez, & Córdoba Tuta, 2010). Los materiales arcillosos estudiados se clasifican según su plasticidad teniendo en cuenta el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (USCS), con estos parámetros se puede conocer si la plasticidad de cada material es baja, media o alta (Fadil-Djenabou et al., 2015; Muñoz Meneses et al., 2007).

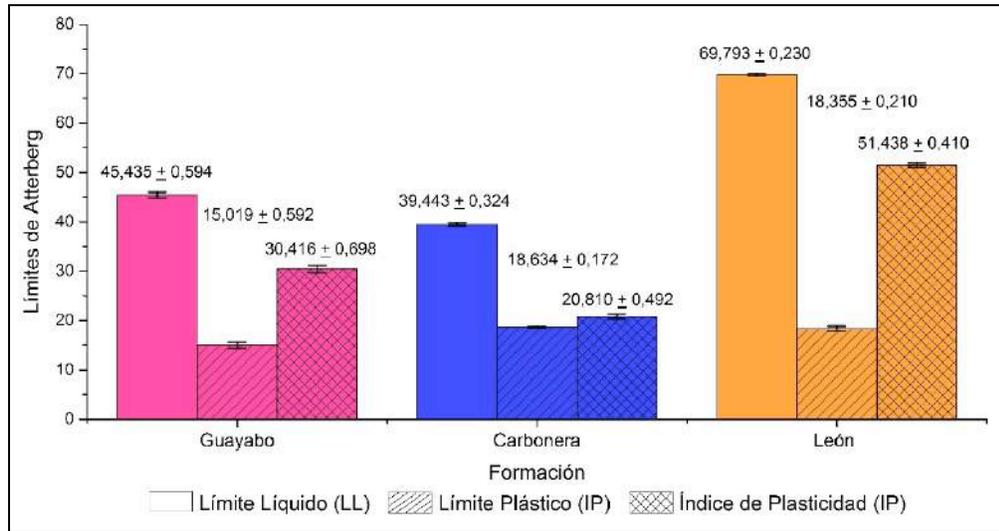


Figura 91. Límites de Atterberg de las muestras analizadas

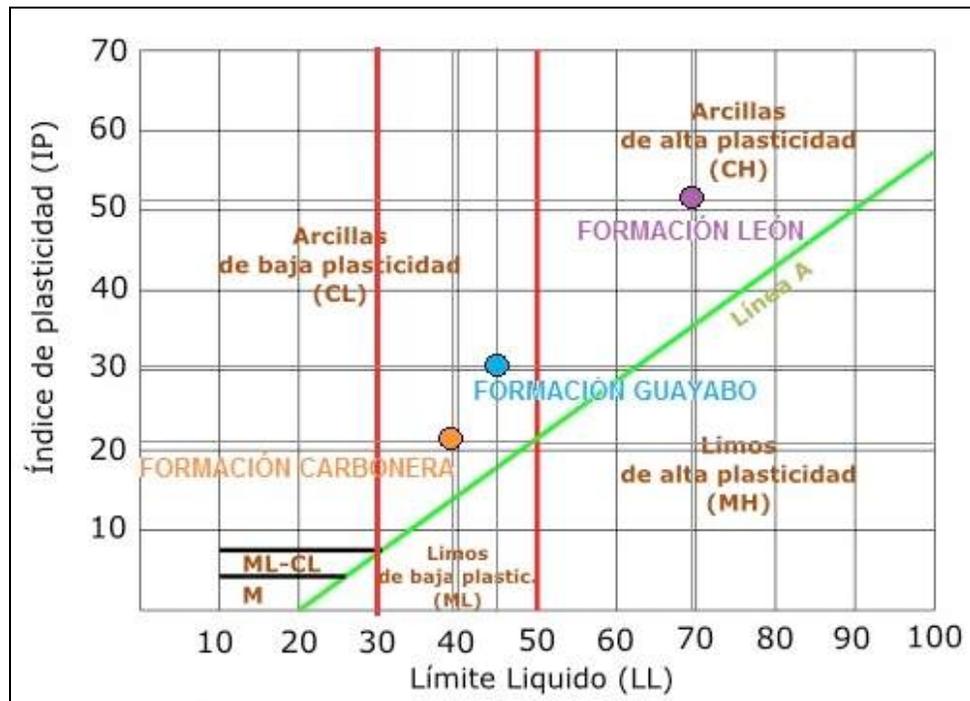


Figura 92. Clasificación de las muestras analizadas según los límites de Atterberg

De la Figura 92, se deduce que las muestras de la Formación Carbonera y Guayabo se clasifican como arcillas inorgánicas de mediana plasticidad tipo CL, mientras que la muestra de la Formación León se clasifica como arcillas inorgánicas de alta plasticidad tipo CH, es decir, todas las muestras se ubican por encima de la línea A en la carta de plasticidad. Se puede concluir que los materiales arcillosos estudiados son aptos para la fabricación de materiales cerámicos para la construcción, con índices de plasticidad superiores al 10 % (Muñoz Meneses et al., 2007; Santos Amado et al., 2011).

De acuerdo con el trabajo realizado por Ricardo Mora en el 2015 (Mora Basto, 2015) las arcillas de la mina Murano del municipio del Zulia, generalmente son arcillas de plasticidad media; este resultado coinciden con la plasticidad obtenida de la muestra arcillosa de la Formación Guayabo, cuya muestra se extrajo del municipio del Zulia.

6 Sulfatos solubles

Para la extracción y cuantificación de los sulfatos solubles en las muestras de materiales arcillosos se utilizan las técnicas de extracción asistida por microondas (MAE) y turbidimetría, se realizan siguiendo la metodología desarrollada en el CIMAC (V. Cáceres, Sánchez, & Chaparro, 2015).

6.1 Extracción de los sulfatos solubles

La extracción se lleva a cabo en un horno microondas doméstico marca HACEB, referencia HORNO ASHM-1.1 GRILL INOX, serie DJ11500239. Se toma un gramo de material previamente tamizado por un tamiz ASTM 230 (63 μm) y se disuelve en 50 mL de agua destilada, se lleva al microondas durante 5 minutos y la potencia del horno es del 70%. Posteriormente el filtrado que se obtiene de la extracción se afora con agua destilada hasta completar un volumen de 25 mL.

6.2 Cuantificación de los sulfatos solubles

El filtrado que se obtiene de la extracción se analiza por turbidimetría a una longitud de onda de 420 nm, con el fin de determinar la concentración de sulfatos solubles en las muestras arcillosas. Para la cuantificación se utiliza un fotómetro Ultravioleta-Visible de haz simple, GENESYS 20 marca Thermo Scientific, rango de longitud de onda de trabajo de 325 a 1100 nm y con una celda de plástico de 1 cm de camino óptico (Figura 93).



Figura 93. Fotómetro Ultravioleta-Visible Genesys 20

A los 25 mL de filtrado que se obtiene de la extracción se le adiciona 5 mL de reactivo glicerina y 2,5 mL de reactivo sal-ácido, se agita muy bien con una varilla de vidrio durante 30 segundos, se mide el pH y se toma la lectura en el equipo ajustando la absorbancia a cero (blanco), luego se vierte el contenido de la celda al beaker de la solución y se adiciona 0,2 g de cloruro de bario de tamaño uniforme (0,6 mm) y se agita hasta que todos los cristales se disuelven, se deja en reposo durante 5 minutos y se mide la absorbancia de la muestra.

Previamente a la extracción y cuantificación de los sulfatos solubles en las muestras, se realiza una curva de calibración utilizando 8 concentraciones diferentes del ion sulfato en el rango 0–140 ppm. Teniendo en cuenta la relación entre la curva de calibración y la ley de Beer, la concentración de sulfatos solubles en arcillas, se determina de la siguiente manera:

1. Utilizando la ecuación de la recta y el valor de la absorbancia obtenida para cada filtrado que se analiza, se determina la concentración de sulfatos.

$$x = \frac{y-a}{b} = ppm \text{ sulfato} = \frac{mg \text{ sulfato}}{kg \text{ arcilla}}$$

Ecuación 10. Concentración de sulfatos – curva de calibración

2. El factor agua/sólidos se determina teniendo en cuenta el volumen de agua y la cantidad de arcilla utilizada para la extracción. El volumen de agua se puede convertir a masa, teniendo en cuenta la densidad del agua 1g/mL.

$$\frac{mL \text{ agua}}{g \text{ arcilla}} = \frac{g \text{ agua}}{g \text{ arcilla}} = \frac{kg \text{ agua} (gE0 - 3)}{kg \text{ arcilla} (gE-03)}$$

Ecuación 11. Factor agua/sólidos

3. El filtrado que se obtiene de la extracción se afora hasta un volumen fijo, de ese volumen se toma una alícuota de 25 mL de muestra, a la cual se le realiza el análisis; por lo tanto, se tiene en cuenta ese factor, con el fin de determinar la concentración de sulfatos en la muestra completa.

$$\frac{Vol. final}{Vol. alícuota} = \frac{Vol. final}{25 mL}$$

Ecuación 12. Factor de volumen

4. La concentración de sulfatos en la muestra completa, se determina teniendo en cuenta los puntos anteriores.

$$\frac{mg \text{ de sulfato}}{kg \text{ de arcilla}} = [Sulfatos] \text{ Curva calibracion} \frac{mg \text{ sulfato}}{kg \text{ arcilla}} \times \frac{kg \text{ agua}}{kg \text{ arcilla}} \times \frac{Vol. final (mL)}{25 mL}$$

Ecuación 13. Concentración de sulfatos solubles en la muestra analizada

6.3 Resultados

En los productos cerámicos se presentan frecuentemente, defectos tales como eflorescencias de color blanco, ocasionadas primordialmente por la presencia de sulfatos en las materias primas arcillosas empleadas en los procesos de fabricación, lo que conlleva a la disminución de la calidad a nivel estético (Abajo, 2000).

En la Figura 94 se muestran los resultados obtenidos para determinación de sulfatos solubles en los materiales arcillosos analizados. Las eflorescencias frecuentes suelen ser provocada por sulfatos alcalinos como sulfato de sodio y sulfato de potasio (Abajo, 2000). Estudios previos realizados en el CIMAC indican que una concentración superior de diferentes iones sulfatos (K_2SO_4 , $CaSO_4$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$) en las materias primas arcillosas pueden ocasionar eflorescencia visibles, para $CaSO_4$ son visibles a partir de una concentración de 0,085 %; las de Na_2SO_4 y $MgSO_4$ a partir de 0,115 % mientras que las de K_2SO_4 se presentan a concentraciones superiores a esta última (Vivianne Cáceres et al., 2013). De acuerdo a lo anterior los resultados obtenidos para la muestra de la Formación Guayabo y León superan estos valores, lo que podría provocar eflorescencias en el producto terminado.

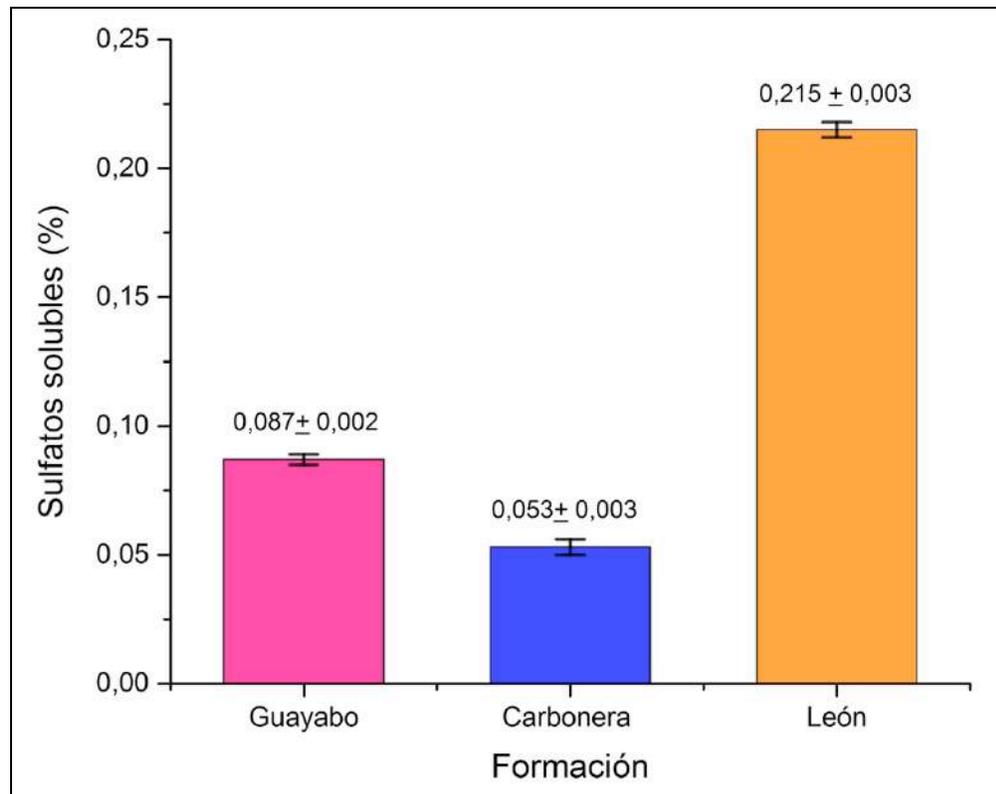


Figura 94. Concentración de sulfatos solubles en las muestras analizadas

7 Carbonatos

El contenido de carbonatos presentes en las muestras se realiza por calcimetría, utilizando un calcímetro de Pizzarelli.



Figura 95. Calcímetro de Pizzarelli

7.1 Procedimiento

Un gramo de material previamente molido, se tamizado por tamiz ASTM 230 (63 μm) y secó, se coloca en el portamuestra del calcímetro, se llena el cilindro graduado con agua hasta completar el volumen y se abre la llave para dejar caer gota a gota ácido clorhídrico hasta terminar la reacción. A medida que los carbonatos reaccionan con el ácido clorhídrico se desprende dióxido de carbono, este gas obliga al agua que está en la probeta a desplazarse, ya que ejerce una presión proporcional a la cantidad de carbonatos contenidos en la muestra.

Previamente al ensayo se realiza una prueba con carbonato de calcio grado analítico (estándar), para verificar que el equipo este en óptimas condiciones para realizar el análisis a las muestras problemas.

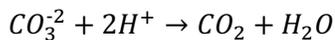
El contenido de carbonatos en la muestra se expresa en porcentaje y se determina según la Ecuación 14, el factor de corrección depende de la temperatura a la cual se realiza el ensayo.

$$\% CO_3^{2-} = \frac{\text{Volumen de agua desplazada (mL)} * \text{Factor de corrección}}{224 \text{ (mL)}} * 100$$

Ecuación 14. Concentración de carbonatos en la muestra analizada

7.2 Resultados

Los resultados obtenidos en el método de calcimetría de Pizzarelli se suelen expresar en función del porcentaje de carbonato de calcio, debido a que el equipo se calibra con esta sal (Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA, 1990). Es importante tener en cuenta que los materiales arcillosos suelen contener carbonato de calcio, carbonato de magnesio o carbonato doble de calcio y magnesio. El más abundante es el carbonato de calcio (Abajo, 2000).



El ion carbonato reacciona en medio ácido liberando dióxido de carbono, según esto no importa que catión acompañe al ion carbonato este siempre va a reaccionar en el medio ácido, es decir, el desplazamiento de volumen que se mide en la probeta de calcímetro es el correspondiente al dióxido de carbono producido en la reacción, por ende, no se puede decir con exactitud que sólo corresponda al carbonato de calcio. Teniendo en cuenta la cuantificación de las fases cristalinas y la composición química, también se puede deducir que los carbonatos cuantificados por el método de Pizzarelli en las muestras de material arcilloso analizadas no sólo provienen del carbonato de calcio; por ejemplo, para la muestra de la Formación Guayabo se obtiene 0,47 % de magnesio, realizando un análisis

estequiométrico de las fases cristalinas se puede deducir que en la muestra el 0,13 % del magnesio determinado es cristalino y proviene de la moscovita, y el 0,34 % es amorfo u otros; lo que significa que el magnesio puede estar formando carbonato de magnesio y/o carbonato doble de magnesio y calcio.

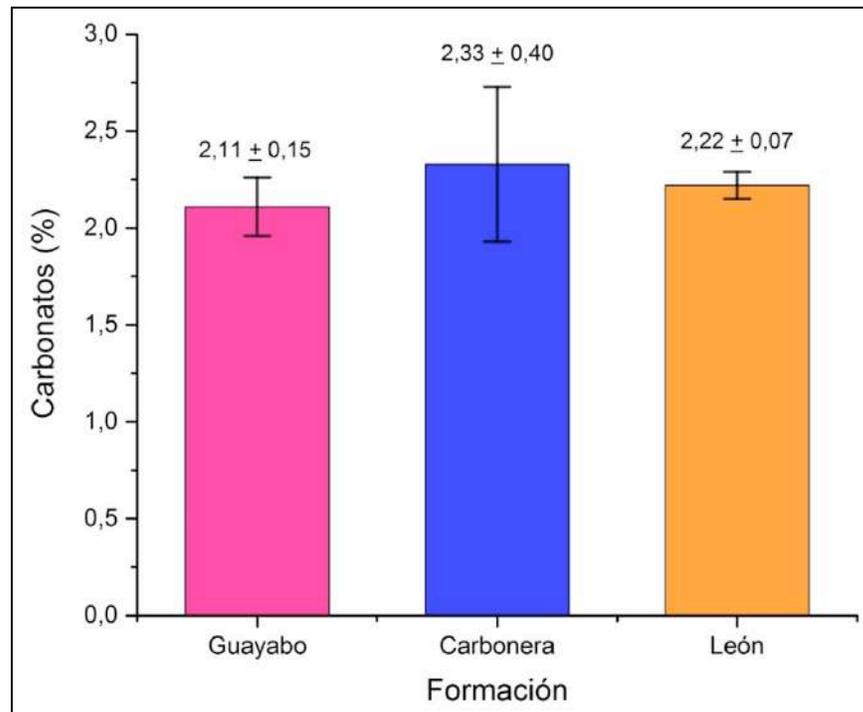


Figura 96. Concentración de carbonatos en las muestras analizadas

De la Figura 96 se puede observar que las muestras presentan concentraciones bajas de carbonatos, lo que se confirma con las curvas dilatométricas y la cuantificación de las fases cristalinas por difracción de Rayos X.

8 Conformado de las probetas

Las probetas para este estudio se conforman por el método de extrusión, ya que la mayoría de las empresas que hay en la región utilizan este método (J. F. Gelves et al., 2013).

Inicialmente se toma la humedad a la muestra previamente molida y tamizada; luego se calcula el agua de amasado en función de la plasticidad de la muestra, teniendo como referencia el índice de plasticidad obtenido por el método de Pfefferkorn, es decir, la cantidad de agua que se le agrega al material es la necesaria para que al final la humedad de la muestra sea igual al índice de plasticidad.

El agua poco a poco se le adiciona a la muestra e inmediatamente se va amasando, con el fin que esta quede homogénea y se forme una pasta plástica que se deje moldear; posteriormente el material que se humecta se guarda en bolsas plásticas y se deja en reposo durante 24 horas, de esta manera se asegura que la muestra este completamente homogénea y con la humedad apropiada para ser moldeada (Figura 97).



Figura 97. Homogenización de la muestra

Pasado el tiempo de reposo se coloca la muestra en la extrusora de laboratorio marca Venco Super Twin y se inicia el proceso de extrusión a una presión manométrica de 35 mm Hg (Figura 98); se hace pasar la muestra varias veces por la extrusora antes de iniciar el moldeo, con el fin de eliminar las burbujas de aire y de esta manera asegurar que la muestra quede bien compacta.

Para el moldeo se utiliza una boquilla rectangular y se moldean aproximadamente 100 probetas con caras rectangulares, cuyas dimensiones son de 12 cm de longitud, 4 cm de ancho y 1 cm de alto (Figura 99).



Figura 98. Extrusión de la muestra

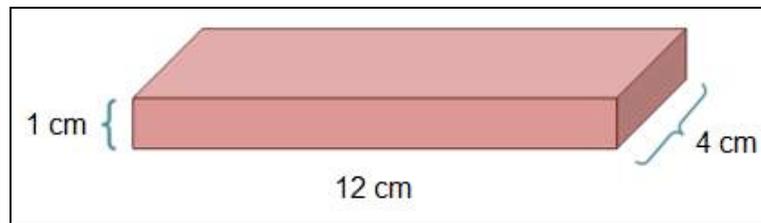


Figura 99. Dimensión de las probetas
Tomado y modificado de: Diaz Fuentes, 2014.

9 Curva de Bigot

Es una curva de secado que permite registrar el comportamiento de los materiales durante el proceso de secado, en la cual se relaciona la humedad relativa y la temperatura de secado que va desde la temperatura ambiente hasta los 100 °C (Abajo, 2000).

La curva de Bigot se realiza con el fin de observar el comportamiento del material en la etapa de secado (Abajo, 2000). Se determina la velocidad de contracción de las muestras, teniendo en cuenta las contracciones y pérdida de masa en el secado que presenta cada material a diferentes temperaturas.

9.1 Procedimiento

Para realizar el ensayo se utiliza una estufa de secado con capacidad para operar a una temperatura de 110 °C \pm 5 °C, un calibrador pie de rey de 0 – 200 mm con precisión de 0,01 mm y una balanza marca OHAUS capacidad máxima de 1500 g con precisión de 0,01 g.

El procedimiento se realiza por triplicado y en cada una de las réplicas se utilizan seis probetas, las temperaturas seleccionadas y puntos de obtención de datos se muestran en la Tabla 4; en la Figura 100 se muestra la curva de secado donde se evidencia el tiempo que se utiliza, la velocidad y la mesa de calentamiento en cada punto. A cada probeta conformada se le mide la longitud y la masa en cada punto establecido. Las condiciones iniciales hacen referencia a las probetas recién conformadas, es decir, en verde o estado húmedo.

Tabla 4. Obtención de datos para la curva de Bigot

Punto	Estado
1	Condiciones Iniciales
2	Temperatura Ambiente
3	60 °C – Inicial

4	60 °C – Final
5	110 °C – Inicial
6	110 °C – Final

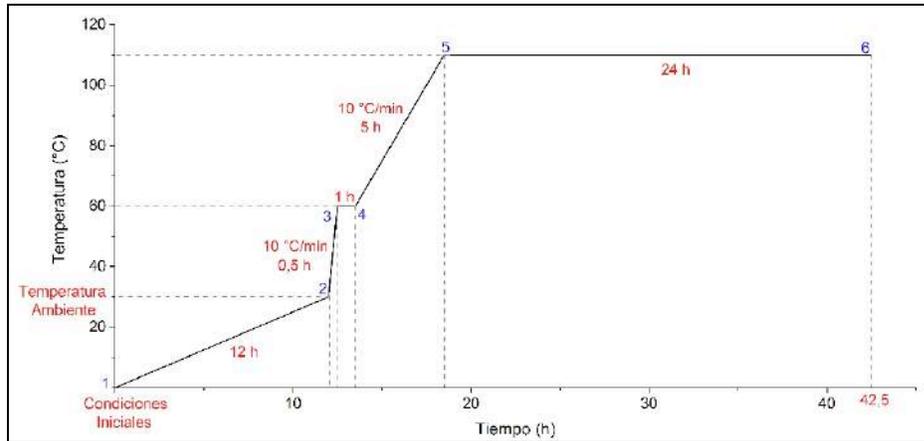


Figura 100. Curva de secado

9.2 Resultados

El secado es una de las etapas más delicada e importantes en el proceso de fabricación de un producto cerámico, depende de varios factores, como la naturaleza de la arcilla, la forma de preparación, el tiempo de homogenización de la pasta cerámica, las tensiones que puedan generar en el momento del moldeo, la forma y tamaño de la pieza, entre otras, haciendo que el proceso de secado se convierta en una operación compleja. Del manejo que se le dé a este proceso dependerá la calidad del producto terminado (Abajo, 2000; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018a; Vasić et al., 2017).

Mediante la curva de Bigot tal como se observa en la Figura 101 se puede determinar el punto crítico que divide las dos fases que se presentan en el secado. La primera fase corresponde a la eliminación de agua coloidal, es decir, el agua libre que está ocupando los capilares, también se le llama agua de plasticidad ya que es el agua que se le adiciona durante el amasado. Durante esta eliminación se pierde rápidamente peso en la muestra y las contracciones se hacen más evidentes.

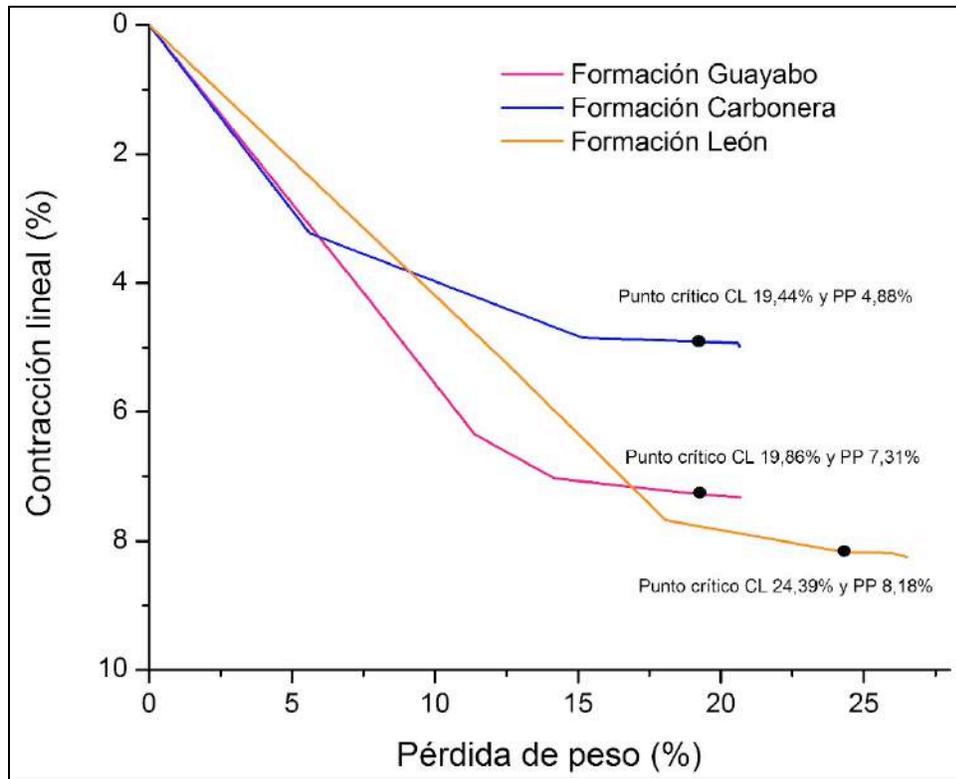


Figura 101. Curva de Bigot de las muestras analizadas

Después del punto de inflexión que se observa en cada una de las gráficas las contracciones en la pieza permanecen ligeramente constantes, debido a que el agua deja de fluir hasta la superficie porque ya no existe agua libre y las dimensiones externas de la muestra permanecen ligeramente constante. A partir de ese momento comienza la evaporación del agua eléctricamente a la superficie de las partículas arcillosas, es decir, el agua intersticial. Esta evaporación se hace más difícil cuanto más cerca se encuentren las moléculas de agua a la superficie del cristal arcilloso (Abajo, 2000; Barba et al., 2002; UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco, 2018a; Vasić et al., 2017).

En la Figura 102 se muestra un diagrama de los tipos de agua que se pierden en el secado.

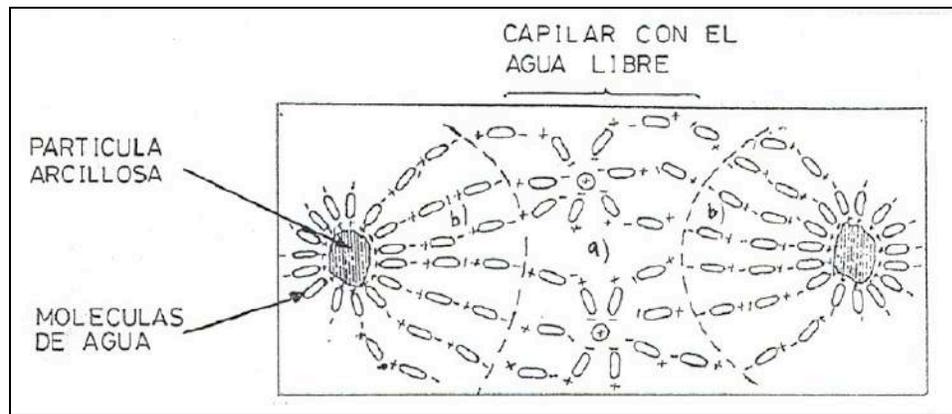


Figura 102. Tipos de agua a eliminar durante el secado: (a) Agua libre no ligada por fuerzas eléctricas a la arcilla y (b) Agua fijada eléctricamente a la superficie de las partículas arcillosas

Fuente: Abajo, 2000.

Las propiedades físicas de los materiales arcillosos dependen de la composición mineralógica que presenten. Las muestras analizadas se estudian bajo los mismos parámetros, es decir, las características de contenido de humedad, tamaño de partículas, curva de secado, entre otras, son las mismas condiciones. Teniendo en cuenta lo anterior el punto de inflexión que presentan las muestras en la curva de Bigot difieren de la composición mineralógica, ya que los demás parámetros son constantes para los materiales analizados (Vasić et al., 2017). De la Figura 101 se puede deducir que la muestra de la Formación León muestra mayor susceptibilidad al secado (es la que mayor agua pierde para alcanzar el punto crítico) y a la contracción, con respecto a las otras dos muestras analizadas. Todas las muestras presentan pérdidas de masa en los puntos críticos superior al 10 % lo que las hace susceptibles al secado, pero la muestra de la Formación Carbonera que presenta el mayor contenido de arenas es la que menos susceptibilidad tiene frente a la contracción.

10 Análisis físico cerámico

El análisis físico cerámico se realiza sobre 10 probetas con el fin de determinar el comportamiento del material en las fases de estado húmedo, seco y cocido. Este análisis está conformado por los ensayos de contracción lineal en secado, contracción lineal en cocido, pérdidas por secado y pérdidas por calcinación.

La contracción lineal es un parámetro de calidad que se realiza para el secado y la cocción de las piezas cerámicas.; y valores pequeños de contracciones indican que la pieza es porosa y Los valores de contracciones altas indican que el material obtenido es de baja porosidad y alta densidad pero que puede presentar agrietamiento y baja resistencia mecánica (Abajo, 2000).

10.1 Contracción lineal en secado

El ensayo de contracción lineal en secado se desarrolla con el fin de determinar el porcentaje de la contracción que sufre la muestra desde el estado húmedo hasta el estado seco.

La contracción lineal en secado consiste en la disminución de las dimensiones de una pieza de arcilla cuando esta se seca a 110 °C durante 24 horas. Así mismo, la contracción en cocido se determina por la disminución de las dimensiones durante la cocción de la pieza cerámica (Amorós et al., 2004)

10.1.1 Procedimiento

Se toman las 10 probetas destinadas para el análisis físico cerámico en estado húmedo y se le miden la longitud usando un calibrador pie de rey de 0 – 200 mm con precisión de 0,01 mm.

Posteriormente las probetas se secan de acuerdo a la curva de secado que se muestra en la Figura 100, pasado este tiempo se mide nuevamente la longitud de las muestras en estado seco.

El porcentaje de contracción lineal en secado (% CLS) de las muestras, se determina usando la Ecuación 15 (Amorós et al., 2004).

$$\% CLS = \frac{\text{Longitud en húmedo (mm)} - \text{Longitud en seco (mm)}}{\text{Longitud en húmedo (mm)}} \times 100$$

Ecuación 15. Contracción lineal en secado

10.2 Pérdidas por secado

El ensayo de pérdidas por secado se desarrolla con el fin de determinar el porcentaje de pérdida de masa que sufre la muestra desde el estado húmedo hasta el estado seco.

10.2.1 Procedimiento

Se toman las 10 probetas destinadas para el análisis físico cerámico en estado húmedo y se pesan en una balanza marca OHAUS capacidad máxima de 1500 g con precisión de 0,01 g; posteriormente las probetas se secan de acuerdo a la curva de secado que se muestra en la Figura 100, pasado este tiempo se pesa nuevamente la masa de las muestras en estado seco.

El porcentaje de pérdidas por secado (% PPS) de las muestras, se determina usando la Ecuación 16 (Amorós et al., 2004).

$$\% PPS = \frac{Masa\ en\ húmedo\ (mm) - Masa\ en\ seco\ (mm)}{Masa\ en\ húmedo\ (mm)} \times 100$$

Ecuación 16. Pérdidas por secado

10.3 Curva de cocción

Todas las probetas se secan de acuerdo a la curva de secado que se muestra en la Figura 100, con el fin de obtener probetas por debajo del 1 % de humedad; de esta forma se garantiza el proceso de cocción y se evita problemas de fisuras en el mismo.

Con el fin de realizar algunas comparaciones las muestras se cuecen bajo dos curvas de cocción diferentes, las cuales se describen a continuación. En la Figura 103 se muestran los ensayos que se le realizan a las muestras para comparar dichas curvas. Las muestras se cuecen en un horno mufla de laboratorio de 80 L, tal como se muestra en la Figura 104.

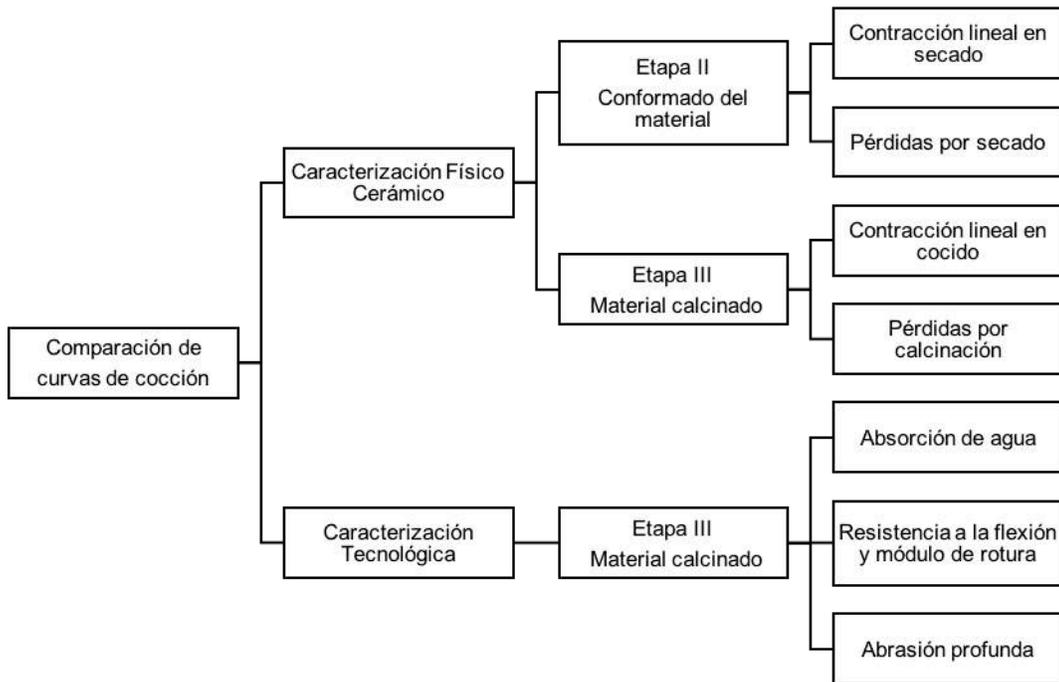


Figura 103. Metodología utilizada para la comparación de las curvas de cocción



Figura 104. Cocción de las muestras en el horno mufla de laboratorio

10.3.1 Curva de cocción diseñada

Con base en los análisis térmicos se establece una curva adecuada de cocción para las tres muestras, tal como se evidencia en la Figura 32. Por cada quema que se realiza en el horno mufla de laboratorio utilizando esta curva de cocción, se queman 48 probetas aproximadamente y cada una en promedio tiene 65 g en cocido, lo que significa que la carga del horno es aproximadamente de 3120 g de masa cocida por quema.

10.3.2 Curva de cocción CIMAC

En el CIMAC frecuentemente utilizan esta curva de cocción, para realizar los análisis físico cerámicos cuando el cliente no provee la información para realizar la quema, en la Figura 105 se muestra la curva de cocción en donde se evidencia el tiempo, la temperatura, el gradiente y la mesa de calentamiento; para la curva de enfriamiento se utiliza la información de la curva diseñada, con el fin de mantener constante estas condiciones y de esta manera observar las diferencias que se presentan en cocción.

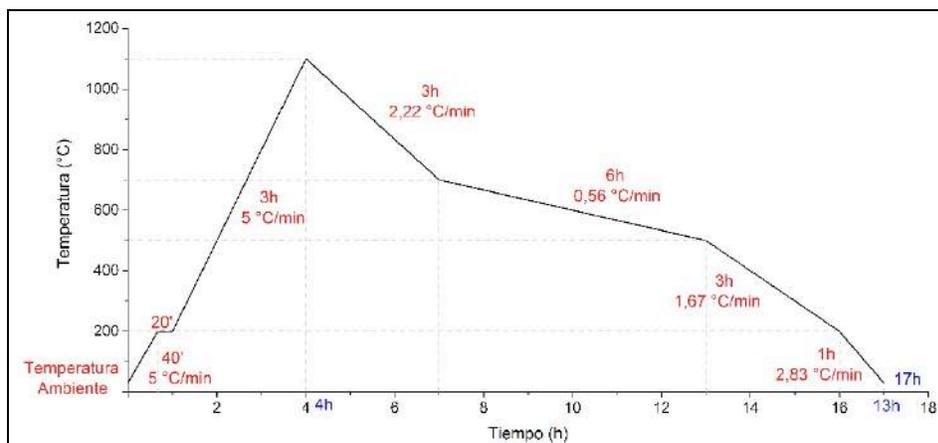


Figura 105. Curva de cocción CIMAC

Por cada quema que se realiza en el horno mufla de laboratorio utilizando esta curva de cocción, se queman 48 probetas aproximadamente y cada una en promedio tiene 75 g en cocido, lo que significa que la carga del horno es aproximadamente de 3600 g de masa cocida por quema.

10.4 Contracción lineal en cocido

El ensayo de contracción lineal en cocido se desarrolla con el fin de determinar el porcentaje de la contracción que sufre la muestra desde el estado seco hasta el estado cocido.

10.4.1 Procedimiento

Se toman las 10 probetas destinadas para el análisis físico cerámico en estado seco y se le miden la longitud usando un calibrador pie de rey de 0 – 200 mm con precisión de 0,01 mm; posteriormente las probetas se cuecen de acuerdo a la curva de cocción establecida, pasado este tiempo se mide nuevamente la longitud de las muestras en estado cocido.

El porcentaje de contracción lineal en cocido (% CLC) de las muestras, se determina usando la Ecuación 17 (Amorós et al., 2004).

$$\% CLC = \frac{\text{Longitud en seco (mm)} - \text{Longitud en cocido (mm)}}{\text{Longitud en seco (mm)}} \times 100$$

Ecuación 17. Contracción lineal en cocido

10.5 Pérdidas por calcinación

El ensayo de pérdidas por calcinación se desarrolla con el fin de determinar el porcentaje de pérdida de masa que sufre la muestra desde el estado seco hasta el estado húmedo.

10.5.1 Procedimiento

Se toman las 10 probetas destinadas para el análisis físico cerámico en estado seco y se pesan en una balanza marca OHAUS capacidad máxima de 1500 g con precisión de 0,01 g; posteriormente las probetas se cuecen de acuerdo a la curva de cocción establecida, pasado este tiempo se pesa nuevamente la masa de las muestras en estado cocido.

El porcentaje de pérdidas por calcinación (% PPC) de las muestras, se determina usando la Ecuación 18 (Amorós et al., 2004).

$$\% PPS = \frac{\text{Masa en seco (mm)} - \text{Masa en cocido (mm)}}{\text{Masa en seco (mm)}} \times 100$$

Ecuación 18. Pérdidas por calcinación

10.6 Curva de gresificación

Se realiza con los datos obtenidos de la contracción en cocido y la absorción de agua. El propósito de éste análisis es hallar el máximo grado de densificación de la pasta cerámica durante la sinterización buscando la temperatura en la cual la pieza cerámica tiene la mínima absorción de agua y la máxima contracción lineal en cocido, también se puede utilizar para determinar la temperatura de cocción que se requiere para un producto con determinadas características (Abajo, 2000; Amorós et al., 2004).

10.7 Resultados

Con respecto a la contracción en seco las arcillas del material presentan elevadas contracciones durante el secado, tal como se evidencia en las curvas de Bigot, lo que hace necesario un adecuado control del secadero y la variación en la granulometría con el fin tener un secado controlado. A medida que el material se densifica las contracciones en cocido disminuyen lo que permite obtener productos con bajas absorciones de agua y altos valores en resistencia mecánica.

En las Figuras 106 y 107 se muestran los resultados obtenidos para la contracción lineal en secado y pérdidas por secado, respectivamente, de las muestras analizadas.

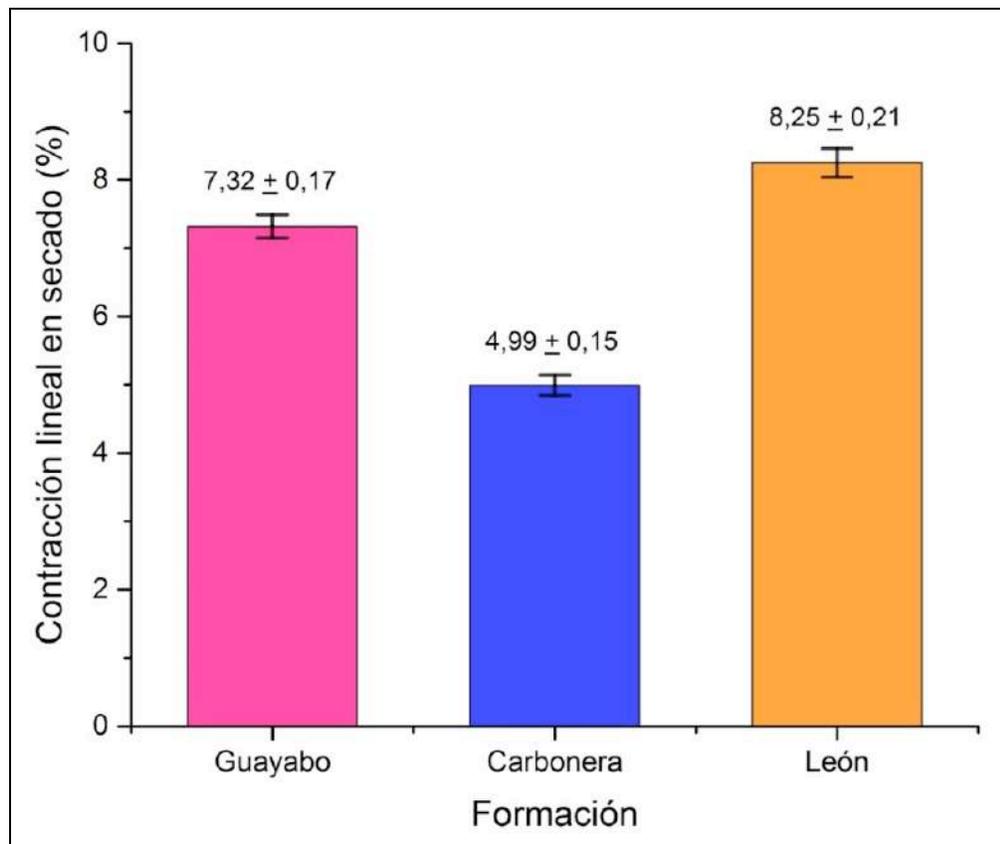


Figura 106. Contracción lineal en secado de las muestras analizadas

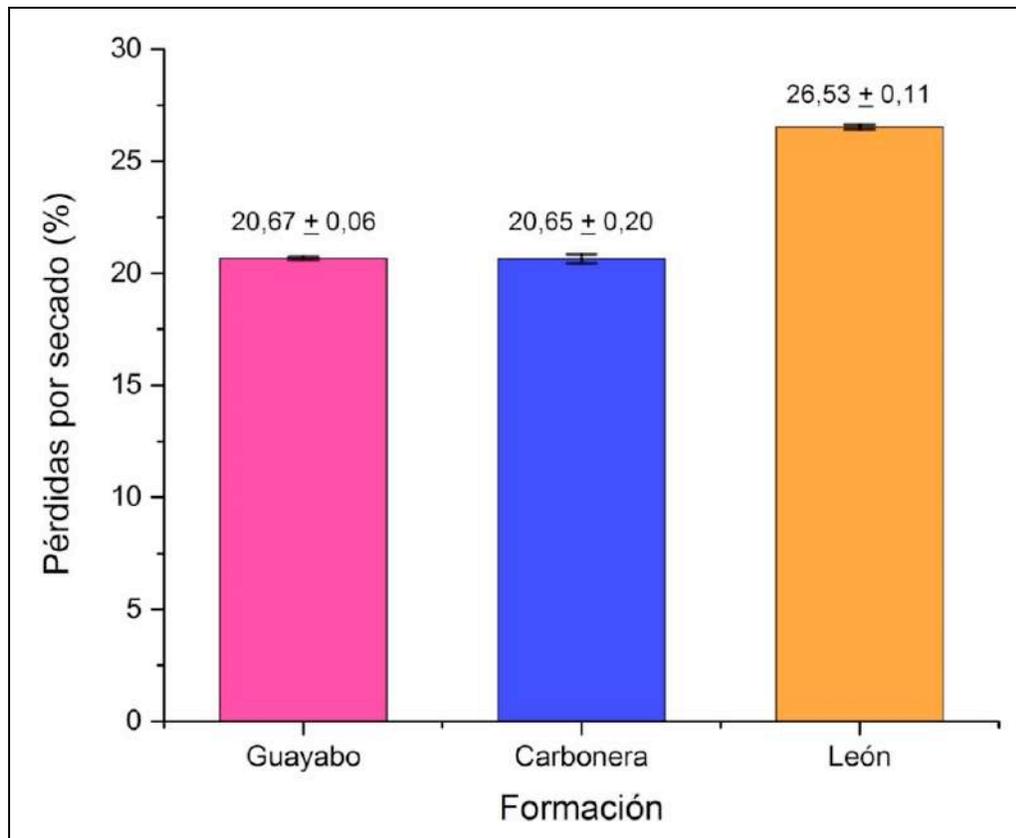


Figura 107. Pérdidas por secado de las muestras analizadas

El comportamiento que presentan las muestras durante el secado es el esperado según los análisis anteriormente realizados, los valores altos se deben a que el proceso de moldeo es por extruido y el agua de amasado es alto con el fin de proporcionar una pasta cerámica moldeable, por lo tanto, en el secado como se indica en los análisis de la curva de Bigot se elimina el agua del moldeo. Es importante realizar una curva de secado que le permita al material eliminar el agua libre y que este no sufra tensiones, ya que al final el material podría presentar fisuras o roturas.

Si se requiere disminuir los valores de contracción en secado se le puede adicionar a las muestras un desgrasante en proporciones adecuadas según el material a fabricar, con el fin de que los elementos gruesos aumenten en la muestra y permita la pérdida de agua una forma más controlada durante el secado.

En las Figuras 108 y 109 se muestran los resultados obtenidos para la contracción lineal en cocido y pérdidas por calcinación, respectivamente, de las muestras analizadas.

De la Figura 108 se puede evidenciar que la muestra de la Formación carbonera es la que presenta los valores más bajos de contracción en cocido, esto se le puede atribuir al

hecho de que esta muestra es la que mayor concentración de carbonatos y cuarzo contiene. La presencia de carbonatos tienden a reducir la contracción de vitrificación haciendo que la contracción en cocido sea menor (Abajo, 2000).

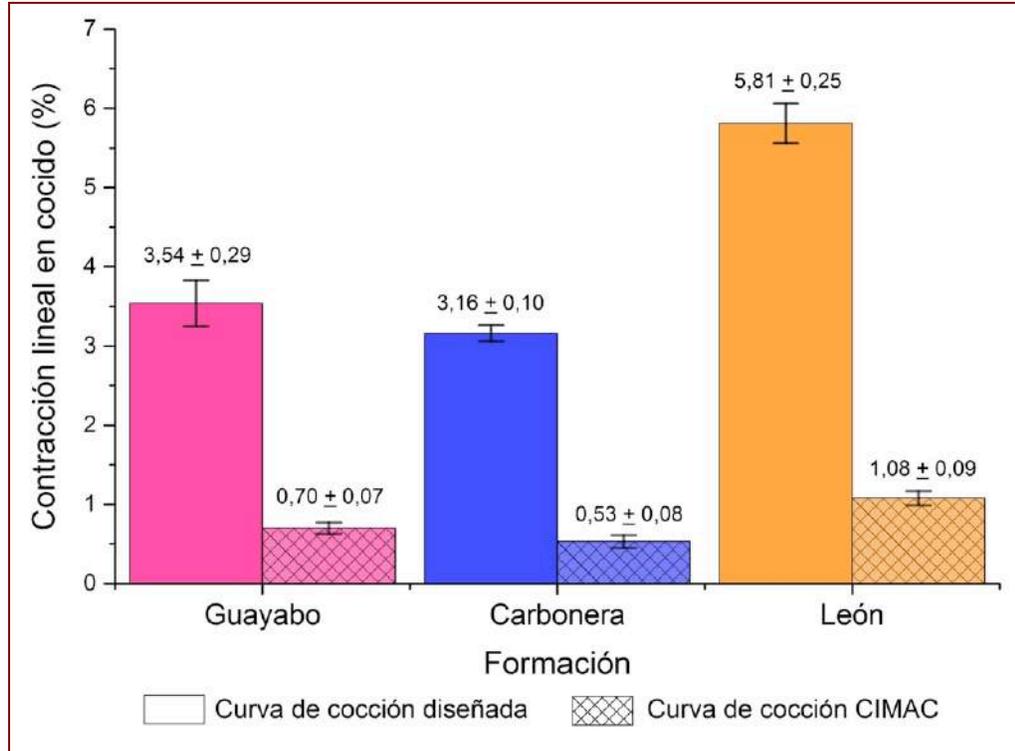


Figura 108. Contracción lineal en cocido de las muestras analizadas

Es evidente que la muestra de la Formación León tiene mayor grado de densificación con respecto a las otras dos, también es la muestra que mayor concentración de fundentes presenta en el análisis químico, es un material arcilloso altamente plástico y su concentración de cuarzo es la más baja de las tres muestras.

En los resultados también se observa la importancia de una curva de cocción que le permita al material realizar las transformaciones químicas y físicas correspondientes, las muestras que se cuecen bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada se sinterizan mejor que las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva sugerida por el CIMAC.

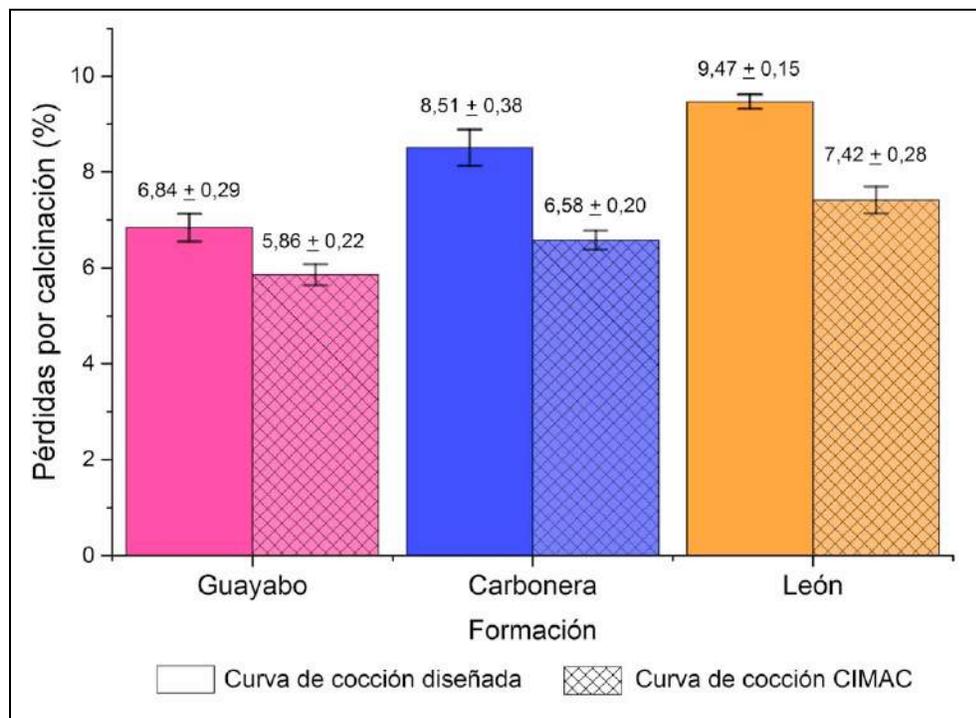


Figura 109. Pérdidas por calcinación de las muestras analizadas

Los valores obtenidos por pérdidas por calcinación son relativamente bajos, estos datos permiten relacionar la presencia de materiales orgánicos que generan gases durante el proceso de cocción, a mayor cantidad de estos, mayor será la presencia de porosidad en las piezas una vez cocidas, lo que puede influir en las propiedades finales en el producto. Así mismo es necesario permitirle al material realizar la extracción de los gases en el ciclo de la quema (Díaz, 2015).

Se debe tener en cuenta que en los materiales cerámicos de Gres rojo pequeñas variaciones de temperatura de cocción puede producir una sobrecocción en el producto, lo que conlleva a deformación o una cocción insuficiente según corresponda. Lo que se busca en el proceso de cocción es alcanzar la mejor densificación del material, lo cual se refleja en una disminución de la porosidad abierta (bajos valores de absorción de agua). Mediante los contenidos de óxidos férricos la pieza desarrolla mecanismo que le permiten aumentar la densificación de las arcillas, donde la hematita (Fe_2O_3) se transforma en magnetita (Fe_3O_4) con pérdida de oxígeno (Díaz, 2015; Morrós, Badenes, García, & Tena, n.d.).

En la Figura 110 se muestran las muestras analizadas en secado y cocido, con el fin de observar las tonalidades que presentaron en las diferentes fases del proceso



Figura 110. Colores que presentaron las muestras analizadas en secado y cocción

De la Figura 110 se evidencia que todas las muestras en secado presentan colores diferentes a los exhibidos en cocción. Las arcillas de color rojo en cocido se caracterizan por los altos contenidos de Fe_2O_3 , generalmente estas arcillas son de tipo illítico – caoliníticas y suelen presentar valores superiores al 3 % en óxido de hierro (Barba et al., 2002). Tal como se observa en la Figura las muestras en cocido son de color rojo, la concentración de Fe_2O_3 en las muestras analizadas son del 6 % al 9 % y teniendo en cuenta la cuantificación de las fases cristalinas, se puede deducir que las muestras analizadas en las tres formaciones geológicas son illítico – caoliníticas.

El color rojo que presenta la muestra de la Formación León evidencia el alto contenido de hierro obtenido por FRX. El color de las piezas viene determinado por la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, si la relación es inferior al 0,2 se obtienen piezas que van del blanco amarillento al rojo claro, pero si la relación está comprendida entre 0,20 y 0,33 la tendencia será al rojo normal y si es mayor a 0,33 será el rojo vivo (Abajo, 2000). Esta relación para la muestra de la Formación Guayabo es del 0,34, para la Formación Carbonera de 0,29 y la Formación León 0,37, lo que confirma los colores observados en las muestras.

Además de la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, la temperatura y tiempo de exposición al calentamiento también influyen en las reacciones que se llevan a cabo. En las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción del CIMAC se evidencian tonalidades

más claras con respecto a las cocidas con la curva diseñada, lo cual se puede deducir que las muestras con esta última curva tienen una buena cocción.

CAPÍTULO VI CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA

La caracterización tecnológica de las muestras conformadas por el método de extruido y previamente cocidas, permiten analizar las propiedades físicas desde el punto de vista cerámico, que exhiben los materiales después de ser sometido a un proceso de cocción y de esta manera se evalúa la potencial aplicación para baldosas cerámicas según la Norma NTC 919 (Icontec, 2015). En la Figura 111 se muestra resumida la metodología propuesta.

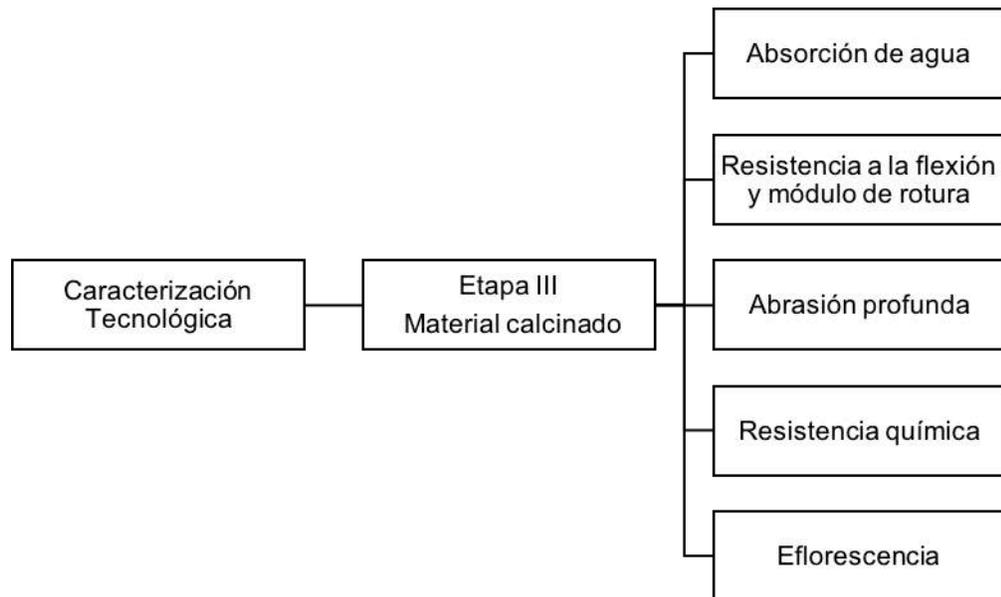


Figura 111. Metodología para la caracterización tecnológica de las muestras

1 Secado a masa constante de las probetas cocidas

Para realizar los ensayos correctamente de la caracterización tecnológica según la normatividad, es necesario previamente asegurarse que las probetas que se van a ensayar estén completamente secas, es decir, que se mantengan a masa constante.

Para esto se toman las probetas cocidas y se limpian con una brocha con el fin de retirar cualquier partícula que este mal adherida o suelta de cada espécimen de ensayo, posteriormente se pesa cada espécimen de ensayo, se registra la masa húmeda y se introduce en la estufa de secado, la cual se mantiene a una temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$; después de 24 horas de secado, se sacan los especímenes de la estufa de secado, se dejan enfriar a temperatura ambiente, se pesan y se registra la masa seca. Este procedimiento se repite hasta que las muestras alcancen una masa constante, es decir, cuando la diferencia entre dos pesajes es menor que 0,1 %.

2 Absorción de agua

La absorción de agua mediante el método de ebullición se emplea para la clasificación de las baldosas y para especificaciones de producto, la ebullición permite la impregnación de los poros abiertos que se pueden llenar fácilmente. Las baldosas secas se impregnan con agua mediante ebullición. El cálculo del porcentaje de absorción de agua se realiza empleando las relaciones entre las masas secas y saturadas (Icontec, 1998c).

2.1 Procedimiento

Se toman 10 probetas previamente secas hasta masa constante y se registra la masa seca de cada espécimen, se dejan enfriar y se colocan sin contacto entre ellos, en el equipo de absorción de agua por ebullición, de forma que exista una altura de 5 cm de agua destilada por encima y por debajo de las piezas a través de todo el ensayo (Figura 112). Seguidamente se calienta el agua hasta ebullición y se continua con el calentamiento durante 2 h, manteniendo el nivel del agua 5 cm por encima de los especímenes que se están ensayando. Pasado las 2 h se quita la fuente de calor y se llevan los especímenes a enfriamiento a temperatura ambiente, manteniéndolos completamente inmersos, durante 4 horas \pm 15 minutos; se utiliza agua a temperatura ambiente para enfriar los especímenes de ensayo.



Figura 112. Aplicación ensayo de absorción de agua

Finalmente se prepara un paño absorbente humectándolo y exprimiéndolo a mano, se coloca sobre una superficie plana y suavemente se seca cada lado de los especímenes uno a la vez; inmediatamente después a este procedimiento, se pesa cada espécimen y se registra la masa del espécimen impregnada con agua hirviendo.

Con la Ecuación 19 se calcula la absorción de agua de cada espécimen analizado en porcentaje de la masa seca.

$$E_b = \frac{Masa\ impregnada - Masa\ seca}{Masa\ seca} \times 100$$

Ecuación 19. Porcentaje de absorción de agua de cada espécimen

2.2 Resultados

En la Figura 113 se muestran los resultados obtenidos de las muestras analizadas para el ensayo de absorción de agua por el método de ebullición, para las dos curvas de cocción utilizadas.

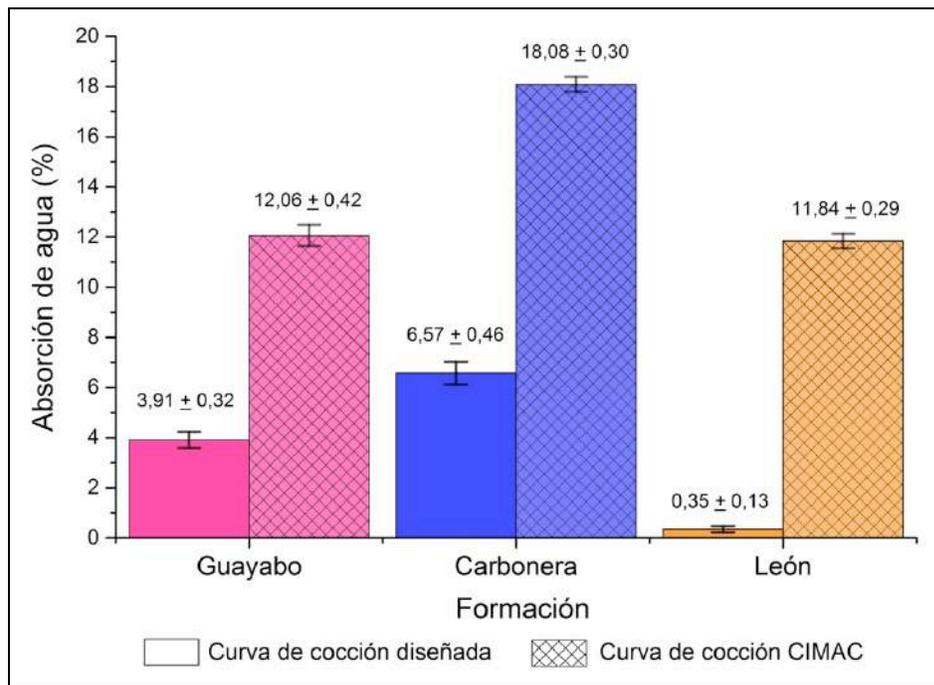


Figura 113. Absorción de agua en las muestras analizadas

Como se observa en la Figura 113 los valores de absorción agua son más bajos para las probetas que se cocieron con la curva de cocción diseñada con respecto a la curva de cocción del CIMAC. Esto es muy importante ya que garantiza la reducción de los poros en el material, lo que conlleva a mejorar las propiedades tecnológicas como la resistencia mecánica en los productos terminados.

Los resultados muestran que los materiales cocidos bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada, logran controlar las reacciones que ocurren durante el proceso, como la deshidroxilación de los minerales arcillosos y la sinterización parcial de la masa en la formación de la fase vítrea, estas reacciones son indicadores de la porosidad (Leonado Cely Illera & Bolívar León, 2015). La tensión superficial del líquido y la capilaridad ayudan

a unir las partículas y reducir la porosidad (Monteiro & Vieira, 2004), mejorando la resistencia mecánica. La muestra de la Formación León es la que presenta la mayor densificación.

En los materiales arcillosos estudiados se evidencia que las muestras más ricas en minerales arcillosos presentan mayor contracción lineal, así como una disminución de la absorción de agua en comparación con otros (Monteiro & Vieira, 2004). Una disminución en los valores de absorción de agua y un aumento en la contracción lineal se da como el ajuste en los gradientes de temperatura en la curva de cocción, la cual se debe a la formación efectiva de una fase vítrea (Abajo, 2000).

Se debe destacar que los resultados obtenidos con la curva de cocción diseñada de las muestras estudiadas, comparados con otros estudios realizados a muestras de la región fueron excelentes (Leonardo Cely Illera, 2014; John Freddy Gelves et al., 2009; Mora Basto, 2015).

3 Resistencia a la flexión y módulo de rotura

La resistencia mecánica a la flexión y a la carga de rotura, permite conocer si los productos fabricados pueden cumplir con los mínimos estándares especificados por las normas nacionales e internacionales para determinados productos, además controla la uniformidad de los materiales, conociendo su variación con la temperatura y determinando la temperatura de quema ideal (Icontec, 1997).

3.1 Procedimiento

Se determina la carga de rotura por flexión, la resistencia a la rotura por flexión y el módulo de rotura de las probetas, aplicando una fuerza a una velocidad definida sobre el centro de la pieza, estando el punto de aplicación en contacto con la cara vista de la probeta (Figura 114); según la metodología planteada en la norma NTC 4321-4 (Icontec, 1997).

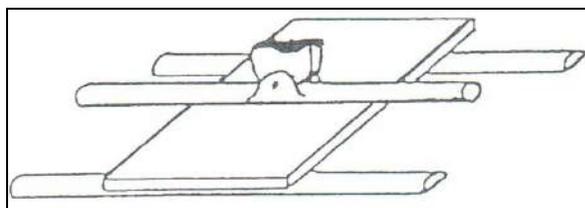


Figura 114. Principio del ensayo de resistencia a la flexión
Fuente: Icontec, 1997.

Se toman 10 probetas cocidas y haciendo uso de un calibrador pie de rey se miden las dimensiones de los cuatro lados del espécimen, posteriormente se secan los

especímenes hasta masa constante y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Seguidamente se coloca un espécimen con la superficie de uso hacia arriba, sobre las barras de soporte de la prensa de flexión marca Gabbrielli Technology modelo Flexi 1000-650 con precisión de 2,0 %, de tal forma que el espécimen sobresalga de cada barra; se verifica que la barra central quede equidistante entre las barras de soporte (Figura 115). Se aplica la carga de forma pareja, obteniendo una velocidad de aumento del esfuerzo de $1 \text{ N/mm}^2 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$ por segundo y se registra la carga de rotura por flexión. Después de realizar el ensayo el espécimen queda partido en dos piezas; haciendo uso del calibrador pie de rey se mide el espesor mínimo a lo largo del borde de fractura de las piezas.

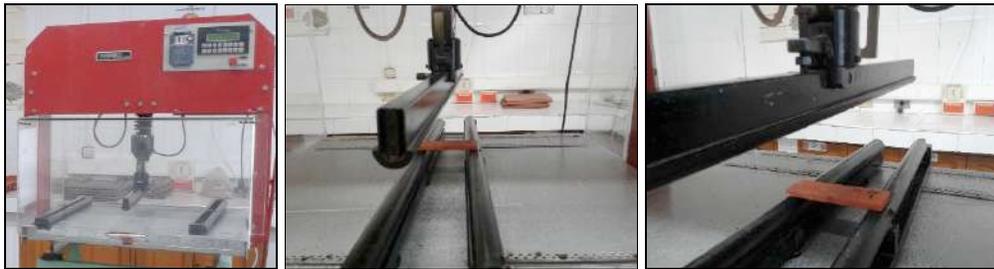


Figura 115. Aplicación ensayo de resistencia a la flexión

La resistencia a la rotura por flexión o resistencia a la flexión, expresada en Newton, se calcula por medio de la Ecuación 20; donde F es carga de rotura de flexión (N), b es el promedio de los anchos del espécimen (mm), L es el espacio entre las barras de soporte (mm) y S es la resistencia a la rotura por flexión (N).

$$S = \frac{FL}{b}$$

Ecuación 20. Resistencia a la rotura por flexión

El módulo de rotura se calcula por medio de la Ecuación 21; donde h es el espesor mínimo del espécimen de ensayo, medido después del ensayo a lo largo del borde de fractura (mm) y R es el módulo de rotura, en N/mm^2 .

$$R = \frac{3FL}{2bh^2} = \frac{3S}{2h^2}$$

Ecuación 21. Módulo de rotura

3.2 Resultados

En las Figuras 116 y 117 se muestran los resultados obtenidos de las muestras analizadas para ensayo de resistencia a la flexión y el módulo de rotura.

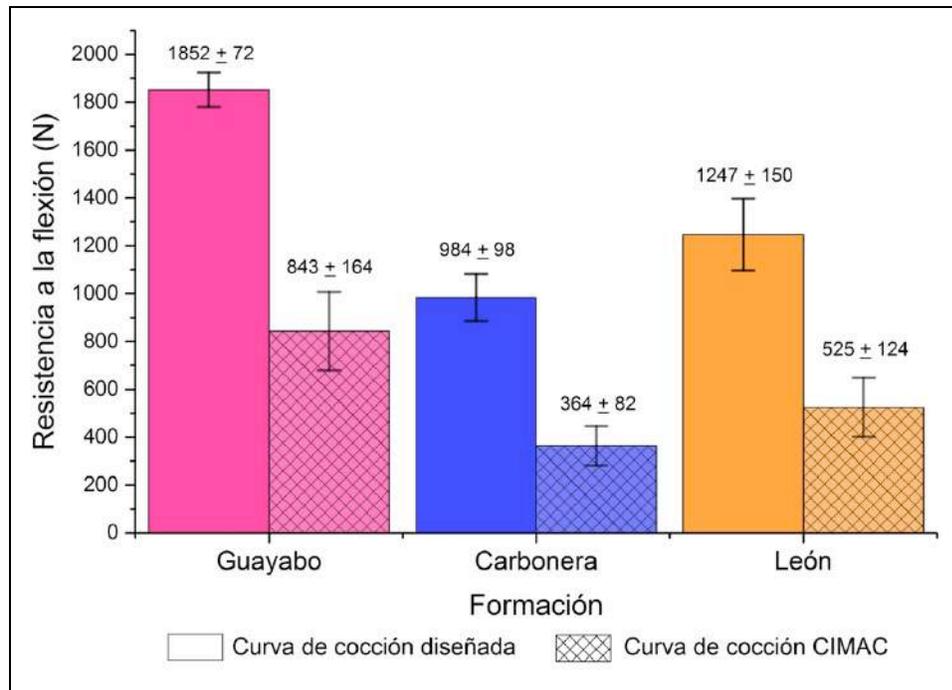


Figura 116. Resistencia a la flexión en las muestras analizadas

Las propiedades mecánicas de los productos cerámicos están estrechamente relacionadas con la porosidad que presente el material, es decir, con la capacidad de absorber agua. Estos dos parámetros permiten conocer si los productos terminados cumplen con los estándares mínimos para ser comercializados.

De los resultados obtenidos se puede destacar que la muestra de la Formación Guayabo es la que presentó los valores más altos, seguida de la muestra de la Formación León y por último la muestra de la Formación Carbonera. Aunque la muestra de la Formación Guayabo no es la que presentó la menor porosidad, se puede inferir que la alta resistencia mecánica presentada se deba a la formación de mullita, la cual le confiere este tipo de beneficio.

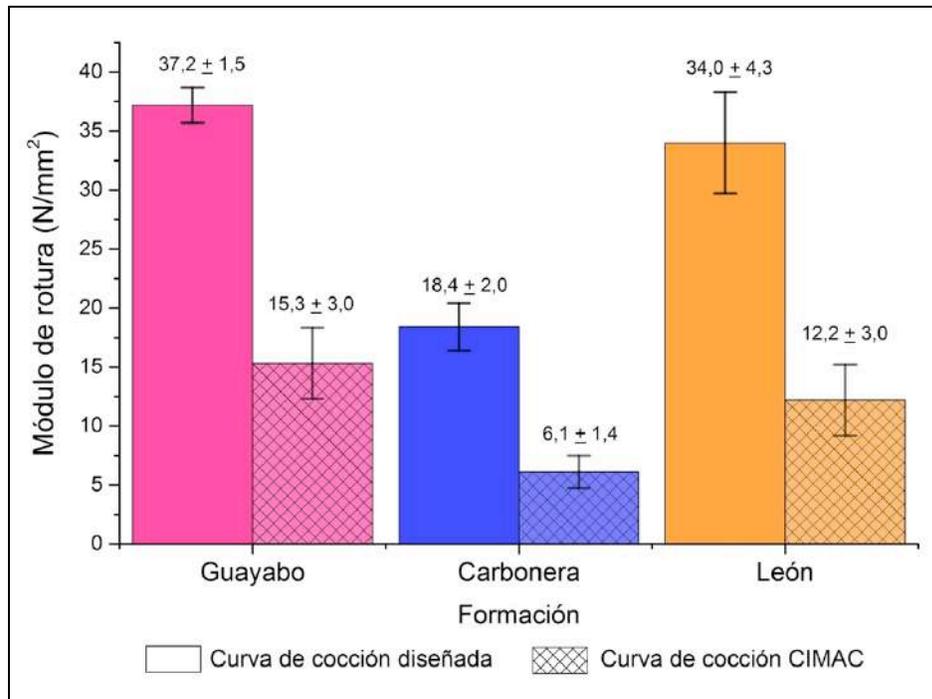


Figura 117. Módulo de rotura en las muestras analizadas

Las especies de mullita se obtienen por dos mecanismos diferentes: una se desarrolla a partir de la espinela (mullita primaria) la cual forma grandes bloques o cristales escamosos, pero este tipo de mullita no beneficia a la resistencia mecánica del producto final. La otra forma es obtenida a partir de la fase amorfa (mullita secundaria) la cual presenta cristales aciculares (agujas) que refuerzan la resistencia mecánica del material (Barba et al., 2002).

En los análisis de DRX a 1100 °C se evidencia que el contenido de mullita es de 3,97%, 5,64% y 5,70% para la muestra de la Formación Guayabo, Formación Carbonera y Formación León, respectivamente. Se debe tener en cuenta que mediante la técnica de DRX no se puede distinguir los tipos de mullita, solo se pueden distinguir mediante microscopia electrónica (Barba et al., 2002).

4 Abrasión profunda

La resistencia mecánica a la abrasión profunda, permite conocer el grado de cohesión interna de un material, respecto a la agresión que se da en la aplicación de una fuerza de rozamiento externa, y al igual que la resistencia mecánica a la flexión, sirve para conocer si los productos fabricados pueden cumplir con los mínimos estándares especificados por las normas nacionales e internacionales para determinados productos (Icontec, 1998d).

4.1 Procedimiento

Se determina siguiendo la metodología planteada en la norma NTC 4321-6 (Icontec, 1998d). El método de ensayo para la determinación de la resistencia a la abrasión profunda en probetas no esmaltadas consiste en efectuar una hendidura con un disco en rotación, que produce una pérdida de material indicando el grado de consistencia del cuerpo cerámico, en cuanto a cohesión de las partículas que lo componen (Figura 118). La resistencia a la abrasión en la pieza se determina por medición de la longitud de la huella producida en la superficie de uso por un disco rotatorio, bajo condiciones dadas y con el empleo de material abrasivo (Figura 119).

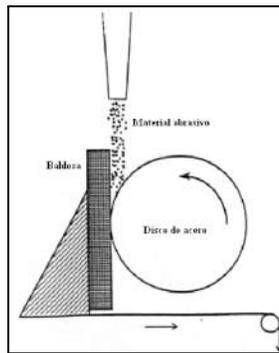


Figura 118. Principio del ensayo de abrasión profunda
Fuente: Icontec, 1998d.

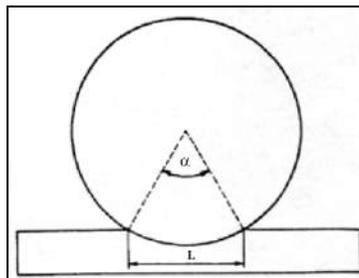


Figura 119. Definición de la huella
Fuente: Icontec, 1998d.

Para realizar el ensayo se toman 10 probetas previamente secas hasta masa constante y se dejan enfriar a temperatura ambiente; se verifica que el material abrasivo (óxido de aluminio blanco fundido con un tamaño de grano F 80, de acuerdo con la norma ISO 8486-1) se alimente uniformemente en la zona de contacto, a una velocidad de (100 ± 10) g/100 r. Posteriormente se coloca la probeta por la cara vista en el abrasímetro marca Gabrielli Technology modelo Cap/3, de forma que el espécimen quede tangente al disco rotatorio, tal como se muestra en la Figura 118; luego se hace rotar el disco por 2 minutos a una velocidad de giro de 75 r/min para formar la primera huella, seguidamente se retira

el espécimen del abrasímetro y se realiza nuevamente el ensayo perpendicular a la primera huella. Finalmente se mide con un calibrador pie de rey la longitud de cada huella L, tal como se indica en la Figura 119.

La resistencia a la abrasión profunda se expresa como el volumen, V, en milímetros cúbicos de material removido, y se calcula a partir de la longitud de la huella L, tal como se muestra a continuación:

Para calcular el ángulo proyectado en el centro del disco rotatorio por la huella, en grados (α), se tiene en cuenta la Ecuación 22; donde L es la longitud de la huella (mm) y d es el diámetro del disco rotatorio (mm).

$$\text{sen}(0,5\alpha) = \frac{L}{d}$$

$$\alpha = 2 \text{sen}^{-1} \left(\frac{L}{d} \right)$$

Ecuación 22. Ángulo proyectado en el centro del disco rotatorio por la huella, en grados

Con la Ecuación 23 se calcula el volumen de material removido para cada huella (mm^3), donde h es espesor del disco rotatorio (mm)

$$V = \left(\frac{\pi\alpha}{180} - \text{sen } \alpha \right) \times \frac{hd^2}{8}$$

Ecuación 23. Volumen de material removido para cada huella



Figura 120. Aplicación ensayo de abrasión profunda

4.2 Resultados

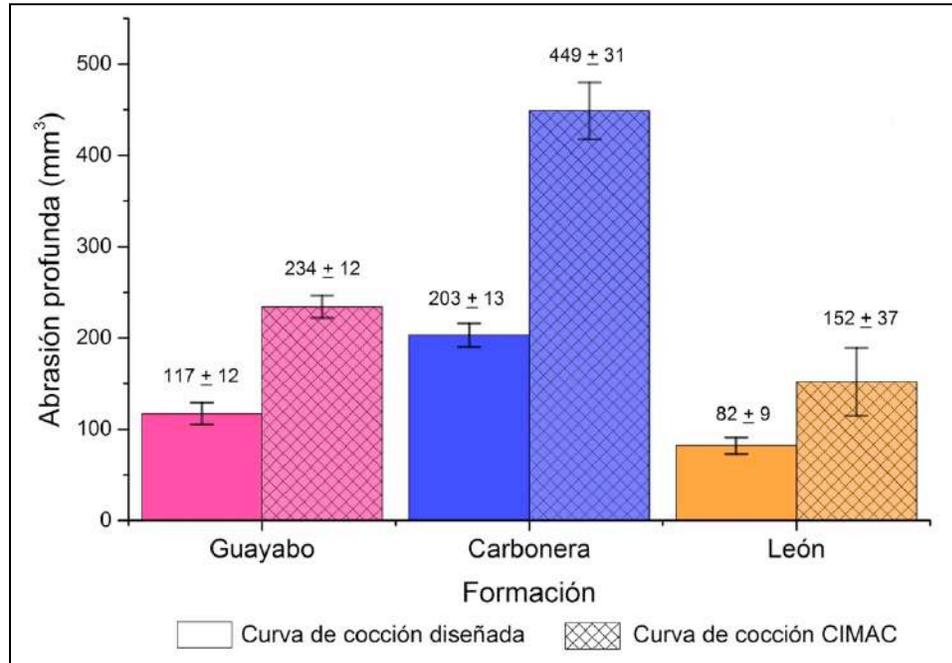


Figura 121. Abrasión profunda en las muestras analizadas

Los resultados obtenidos de abrasión profunda se muestran en la Figura 121, de los cuales se pueden inferir que la muestra de la Formación León es la que presenta mayor grado de cohesión interna de las partículas en el material, por lo tanto, las baldosas cerámicas fabricadas con este material van a presentar menor desgaste por el uso y sirven para ser usadas en ambientes con tráfico pesado, es decir, de continuo uso.

5 Resistencia química

La resistencia química se determina siguiendo la metodología planteada en la norma NTC 4321-13 (Icontec, 1998b). Las probetas se someten a la acción de las soluciones de ensayo y se determina visualmente el ataque después de un periodo definido.

5.1 Procedimiento

Para realizar el ensayo se toman 45 probetas partidas por la mitad, se lavan completamente con agua y se limpia toda la superficie de uso con etanol, luego se secan hasta masa constante y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

Las soluciones de ensayo a utilizar son:

- Agentes químicos domésticos: solución de cloruro de amonio a 100g/L.
- Sales de piscina: solución de hipoclorito de sodio a 20 mg/L.
- Ácidos y Álcalis – baja concentración (L): solución de ácido clorhídrico al 3% (v/v), solución de ácido cítrico a 100 g/L y solución de hidróxido de potasio a 30 g/L.
- Ácidos y Álcalis – Alta concentración (H): solución de ácido clorhídrico al 18% (v/v), solución de ácido láctico al 5% (v/v) y solución de hidróxido de potasio a 100 g/mL.

Para cada solución de ensayo se emplean cinco especímenes de la siguiente manera: se sumergen los especímenes de ensayo verticalmente hasta una profundidad de 25 mm en el recipiente que contiene la solución de ensayo, el lado no cortado de cada espécimen queda completamente sumergido, se cubre con envoplast y se mantienen a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 días (Figura 122). Después de este tiempo, los especímenes de ensayo se someten a un chorro de agua durante 5 días y luego se llevan a ebullición durante 30 minutos completamente sumergidos en agua, luego el agua superficial se remueve con una gamuza húmeda y se seca en la estufa ajustada a $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 122. Aplicación ensayo de resistencia química

Posteriormente se examinan los especímenes de ensayo a una distancia de 25 cm a 30 cm a simple vista, con el fin de determinar los cambios que ocurrieron en la superficie de uso, en el lado no cortado y en los lados cortados que estuvieron sumergidos. Este examen se realiza con iluminación artificial aproximadamente de 300 lx y las probetas se dividen en las clases que se muestran en la Figura 123, dependiendo de las soluciones de ensayo utilizadas.

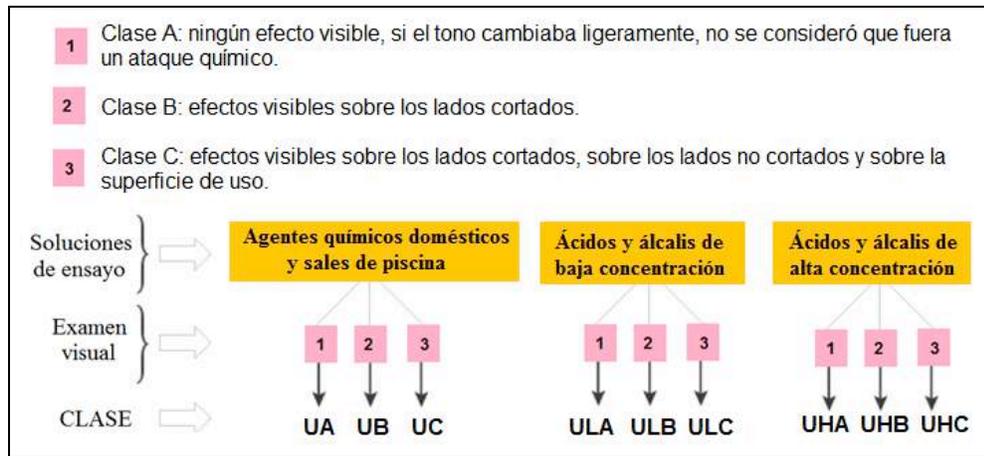


Figura 123. Determinación de clase en las probetas analizadas

Fuente: Institut de Promoció Cerámica, n.d.

5.2 Resultados

Mediante el ensayo de resistencia química se puede determinar si las baldosas cerámicas elaboradas a partir de los materiales arcillosos estudiadas, reaccionan con diferentes reactivos químicos, cuando lo hacen suelen generar manchas en la superficie de uso, lo cual disminuye la calidad estética del material.

Tabla 5. Resistencia química presentada en las muestras analizadas

Formación	Agentes químicos domésticos		Ácidos y álcalis – baja concentración (L)			Ácidos y álcalis – alta concentración (H)		
	Sales de piscina	Cloruro de amonio	Ácido clorhídrico 3%	Ácido cítrico 100 g/L	Hidróxido de potasio 30 g/L	Ácido clorhídrico 18%	Ácido láctico 5%	Hidróxido de potasio 100 g/L
Guayabo	UA	UA	ULA	ULA	ULA	UHA	UHA	UHC
Carbonera	UA	UA	ULA	ULA	ULA	UHA	UHA	UHA
León	UA	UA	ULA	ULA	ULA	UHA	UHA	UHC

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos, la muestra de la Formación Guayabo y León sólo reaccionaron con la solución de hidróxido de potasio a 100 g/L, formando un

velo blanco sobre la superficie de uso tal como se muestra en la Figura 124 y 125. La muestra de la Formación Carbonera no presentó ningún cambio.

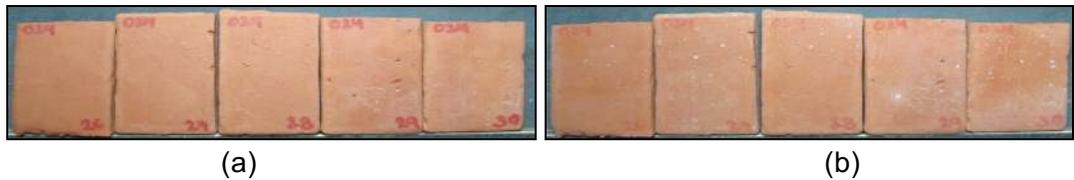


Figura 124. Resistencia química muestra de la Formación Guayabo – Hidróxido de potasio 100g/L: a) Antes del ensayo y b) Después del ensayo

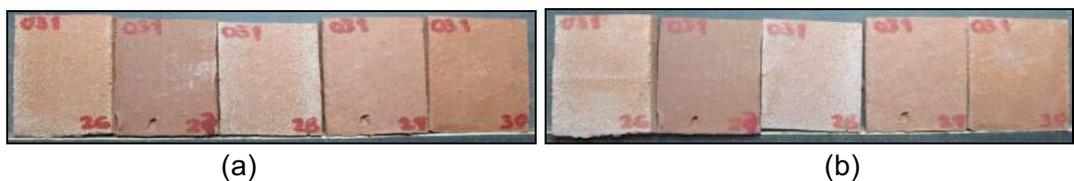


Figura 125. Resistencia química muestra de la Formación León – Hidróxido de potasio 100g/L: a) Antes del ensayo y b) Después del ensayo

6 Eflorescencia

El ensayo de eflorescencias se lleva cabo siguiendo los lineamientos descritos en la norma española experimental UNE 67:029 EX (AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación, 1995).

6.1 Procedimiento

Se toman 6 probetas previamente secas hasta masa constante y se dejan enfriar a temperatura ambiente, cinco de ellas se someten al ensayo y la otra se deja como patrón; en una bandeja se introducen las cinco probetas a ensayar, apoyadas en la tabla de las mismas (Figura 126), dejando la otra cara al descubierto y se separan las probetas entre sí por espacios no inferiores a 5 cm. Luego se adiciona agua destilada de forma que la parte apoyada quede sumergida 2 mm aproximadamente, se mantienen en esta posición durante siete días a una humedad relativa entre 60 % y 80 %, a una temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con ausencia de corrientes de aire; todos los días se le adiciona agua destilada con el fin de mantener el nivel de agua inicial (Figura 127).

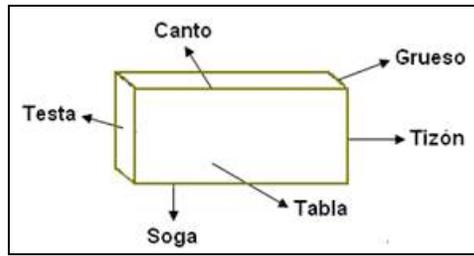


Figura 126. Partes de las probetas elaboradas
 Fuente: Vivianne Cáceres, Sánchez M., Rozo, & Monroy, 2013.



Figura 127. Aplicación ensayo de eflorescencia

Transcurridos los siete días, se sacan las probetas del agua y se mantienen durante 24 horas en el ambiente del laboratorio, posteriormente se introducen en el secadero las cinco probetas ensayadas y la probeta patrón durante 24 horas, luego se analizan las muestras.

La evaluación del grado de eflorescencia de cada probeta se realiza por comparación con la probeta patrón, para esto se evalúa cada probeta teniendo en cuenta su capacidad de eflorescer. Los factores que se consideraron son la intensidad de la eflorescencia y la superficie afectada, combinando ambos parámetros, la calificación individual de cada probeta se realiza a través de la Tabla vvv y la calificación de la muestra correspondió al mayor número de piezas de la misma. En función de la intensidad se distinguen las siguientes clases: a) Velo fino, se define como una capa de eflorescencia muy fina y semitransparente sólo discernible por comparación con la probeta patrón; b) Velo grueso, es una capa de eflorescencia fina con cierta transparencia y c) Mancha, es una capa de eflorescencia de espesor variable y opaca.

Tabla 6. Evaluación de eflorescencias

Intensidad	Superficie afectada		
	> 25%	> 5% hasta 25%	< 5%

Velo fino	Ligeramente eflorescido	No eflorescido	No eflorescido
Velo grueso	Eflorescido	Ligeramente eflorescido	Ligeramente eflorescido
Mancha	Muy eflorescido	Eflorescido*	Ligeramente eflorescido

* Cuando la mancha afecte sólo a vértices y aristas el ladrillo se calificará como ligeramente eflorescido.

Fuente: AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación, 1995.

6.2 Resultados

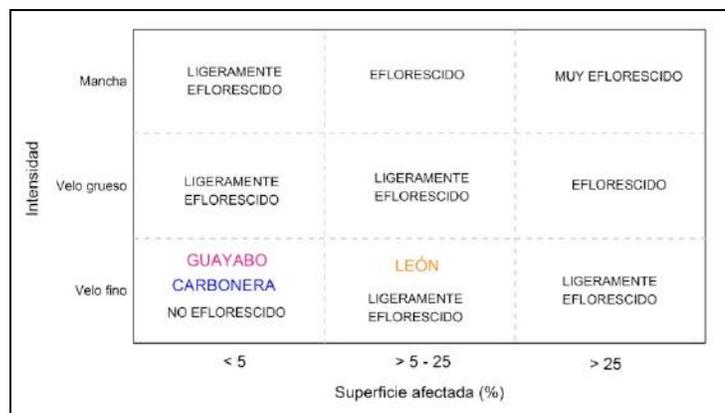


Figura 128. Eflorescencias presentadas en las muestras analizadas

En la Figura 128 se muestran los resultados obtenidos de los análisis de eflorescencia para las muestras estudiadas. La muestra de la Formación Guayabo presenta un velo muy fino de color amarillo en la superficie de uso, se considera no eflorescido ya que la superficie afectada fue menor al 5%. Estas eflorescencias son características de los compuestos de vanadio, molibdeno y el hierro; concentraciones inferiores al 0,01% de V₂O₅ pueden generar problemas de eflorescencias. La ventaja es que este tipo de eflorescencias son muy solubles en medio ácido, lo que se pueden lavar los productos cerámicos con una solución diluida de ácido clorhídrico y para evitarlas en la preparación de la pasta cerámica se le puede adicionar fluorita (CaF₂) (Abajo, 2000).

En la Figura 129 se muestran las probetas después de realizado el ensayo. La muestra de la Formación León presenta una ligera eflorescencia de color blanco, la cual está asociada a la concentración de sulfatos solubles que presenta la muestra.

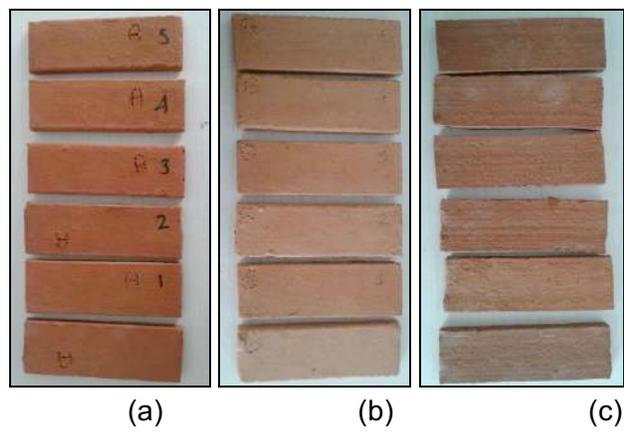


Figura 129. Probetas después de realizado el ensayo de eflorescencia: a) Formación Guayabo; b) Formación Carbonera y c) Formación León

CAPÍTULO VII EVALUACIÓN PARA POTENCIAL APLICACIÓN

Se evalúan los resultados obtenidos en la caracterización tecnológica según la Norma NTC 919 (Icontec, 2015), con el fin de conocer si las muestras analizadas de material de arcilloso tienen potencial aplicación para baldosas cerámicas

Tabla 7. Clasificación de las baldosas cerámicas con respecto a la absorción de agua y el moldeo (extrusión)

Clasificación	Grupo I $E_b \leq 3,0 \%$		Grupo II _a $3,0 \% < E_b \leq 6,0 \%$		Grupo II _b $6,0 \% < E_b \leq 10 \%$		Grupo III $E_b > 10 \%$
	Grupo I _a	Grupo I _b	Grupo II _{a-1}	Grupo II _{a-2}	Grupo II _{b-1}	Grupo II _{b-2}	Grupo III
Absorción de agua (%)	$E_b \leq 0,5 \%$	$0,5 \% < E_b \leq 3,0 \%$	$3,0 \% < E_b \leq 6,0 \%$		$6,0 \% < E_b \leq 10 \%$		$E_b > 10 \%$
Resistencia a la flexión (N)	Mínimo 1300	Mínimo 1100	Mínimo 950	Mínimo 800	Mínimo 900	Mínimo 750	Mínimo 600
Módulo de rotura (N/mm ²)	Mínimo 28	Mínimo 23	Mínimo 20	Mínimo 13	Mínimo 17,5	Mínimo 9	Mínimo 8
Abrasión profunda (mm ³)	Máximo 275	Máximo 275	Máximo 393	Máximo 541	Máximo 649	Máximo 1062	Máximo 2365

Fuente: Icontec, 2015.

Los datos obtenidos de la caracterización tecnológica de los materiales arcillosos estudiados, sirvieron de base para clasificar las muestras en los diferentes grupos de baldosas cerámicas por moldeo de extrusión según la Norma NTC 919, los parámetros establecidos en esta norma se muestra en la Tabla 7 (Icontec, 2015).

En la Tabla 8 y 9 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización tecnológica y la respectiva evaluación de la potencial aplicación para baldosas cerámicas por moldeo de extrusión de cada uno de los materiales estudiados, tanto para los materiales que se cocieron bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada como para los que se cocieron bajo los parámetros de la curva de cocción del CIMAC.

De la Tabla 8 se puede deducir que todas las muestras que se cocieron bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada son aptas para la fabricación de baldosas cerámicas por el moldeo de extrusión, ya que se clasificaron en los grupos contemplados en la Norma NTC 919.

Tabla 8. Clasificación según NTC 919 de las muestras analizadas – Curva de cocción diseñada

Ensayo	Formación Guayabo	Formación Carbonera	Formación León
Absorción de agua (%)	3,91 ± 0,32	6,57 ± 0,46	0,35 ± 0,13
Resistencia a la flexión (N)	1852 ± 72	984 ± 98	1247 ± 150
Módulo de rotura (N/mm ²)	37,2 ± 1,5	18,4 ± 2,0	34,0 ± 4,3
Abrasión profunda (mm ³)	117 ± 12	203 ± 13	82 ± 9
Clasificación NTC 919 (2015)	Grupo All _{a-1}	Grupo All _{b-1}	Grupo Al _b

Las muestras de la Formación Guayabo y Formación Carbonera se clasificaron en el grupo All, específicamente en los subgrupos All_{a-1} y All_{b-1}. Estos resultados coinciden con la clasificación de las baldosas cerámicas fabricadas por las empresas de la región. Así mismo, la muestra de la Formación León fue clasificada en el grupo Al_b, lo que significa que es un material apto para elaborar baldosas cerámicas con baja porosidad como los porcelanatos. La diferencia de los resultados obtenidos en esta investigación comparados con otros estudios de muestras de la región cocidas hasta 1100 °C pero con curvas de cocción con diferentes parámetros, radica en que se lograron obtener valores bajos de absorción de agua y valores altos de resistencia a la flexión, lo que le confiere a los productos propiedades que le permiten competir en el mercado (Leonado Cely Illera & Bolívar León, 2015; Leonardo Cely Illera, 2014; J. F. Gelves et al., 2013; Mora Basto, 2015).

Tabla 9. Clasificación según NTC 919 de las muestras analizadas – Curva de cocción CIMAC

Ensayo	Formación Guayabo	Formación Carbonera	Formación León
Absorción de agua (%)	12,06 ± 0,42	18,08 ± 0,30	11,84 ± 0,29
Resistencia a la flexión (N)	843 ± 164	364 ± 82	525 ± 124
Módulo de rotura (N/mm ²)	15,3 ± 3,0	6,1 ± 1,4	12,2 ± 3,0
Abrasión profunda (mm ³)	234 ± 12	449 ± 31	152 ± 37
Clasificación NTC 919 (2015)	Grupo AIII	NA	NA

De la Tabla 9 se puede deducir que de las muestras que se cocieron bajo los parámetros de la curva de cocción sugerida por el CIMAC, sólo la muestra de la Formación Guayabo es apta para la fabricación de baldosas cerámicas por el moldeo de extrusión, ya que se pudo clasificar en el grupo AIII contemplado en la Norma NTC indicando propiedades

tecnológicas de baja calidad en los productos terminados. Las muestras de la Formación Carbonera y León no son aptas para la producción de baldosas cerámicas, ya que con esos valores tan altos obtenidos para las propiedades tecnológicas no fue posible clasificarlas en ningún grupo.

De lo anterior se puede concluir que los parámetros que se opten en la curva de cocción son importantes para obtener productos de excelente calidad, mediante el aumento de calor se puede modificar estas propiedades, siempre y cuando se le den el tiempo suficiente para los materiales que componen las muestras puedan realizar las transformaciones físicas y químicas que requieren.

CAPÍTULO VIII TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

A los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados se le estima la incertidumbre de la medición de acuerdo a la GUM “**GUIDE TO THE EXPRESSION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENT**” (JCGM/WG, 2008).

Cada método cuantitativo que se realiza tiene un modelo o ecuación matemática asociada, que supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Es importante tener definido el modelo matemático del método de ensayo, con el fin de estimar la incertidumbre de las mediciones. Este modelo relaciona las magnitudes de entrada y el mensurando Y como la magnitud de salida y se representa con una función:

$$Y = f(\{X_i\}) = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Ecuación 24. Modelo matemático del método de ensayo

Existen dos métodos para cuantificar la incertidumbre de cada una de las fuentes:

- El método de evaluación tipo A: está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones y se estima esta distribución basándose en mediciones repetidas obtenidas del mismo proceso de medición.
- El método de evaluación tipo B: comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre. Se supone una distribución con base en la experiencia o información externa.

1 Evaluación tipo A

El método de evaluación tipo A es la incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad y se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

La incertidumbre estándar de la media se estima tal como se indica en el Ecuación 25, donde n es el número de mediciones repetidas y S_p es la desviación estándar de las mediciones; también se le conoce como la incertidumbre estándar de la muestra (U_e).

$$\mu(X_i) = \frac{S_p}{\sqrt{n}} = U_e$$

Ecuación 25. Incertidumbre estándar de la media

2 Evaluación tipo B

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia, tales como:

- Certificados de calibración
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento
- Normas o literatura
- Valores de mediciones anteriores

3 Incertidumbre estándar combinada del método

El resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes individuales es la incertidumbre estándar combinada del método $U_m(y)$, la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurando Y.

La contribución de cada fuente $u_i(y)$ a la incertidumbre estándar combinada $U_m(y)$ depende de la incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mensurando. Es posible encontrar que una pequeña variación de alguna de las magnitudes de influencia tenga un impacto importante en el mensurando, y viceversa.

La contribución de cada fuente $u_i(y)$ a la incertidumbre estándar combinada $U_m(y)$ se determina a través del producto entre la incertidumbre estándar $u(x_i)$ y su coeficiente de sensibilidad C_i (o factor de sensibilidad), tal como se indica en la Ecuación 26:

$$\mu_i(y) = C_i * \mu(X_i)$$

Ecuación 26. Contribución de cada fuente a la incertidumbre estándar combinada

Donde C_i es el coeficiente de sensibilidad evaluado como $C_i = \frac{\partial y}{\partial x}$ la derivada parcial de y con respecto a x_i .

Tabla 10. Principales fuentes de incertidumbre

Tipo	Fuente de incertidumbre	Error o "Duda"	Nivel de confianza	Distribución de probabilidad	Divisor (1)	Grados de libertad efectivos
A	Repetibilidad en las mediciones	S/\sqrt{n}	68,26%	Normal	1	n-1

Tipo	Fuente de incertidumbre	Error o "Duda"	Nivel de confianza	Distribución de probabilidad	Divisor (1)	Grados de libertad efectivos
B	Incertidumbre en la calibración del instrumento	±U	95,45%	Normal t de Student	K = 2 K > 2	Infinito Grados de libertad informados
B	División de escala	Div ±Div/2	100%	Rectangular	√12 √3	Infinito
B	Resolución (Cuando sea posible fijar el valor en el centro de la escala – análogo)	±Res/2 Res	100%	Triangular	√6 √24	Infinito
B	Error máximo del instrumento en la medición	±Emax	100%	Rectangular	√3	Infinito

(1) Se utiliza para obtener la incertidumbre estándar de correspondiente a la fuente de incertidumbre.

Finalmente, la incertidumbre estándar combinada $U_m(y)$ se calcula a partir de las contribuciones particulares de cada fuente, tal como se muestra en la Ecuación 27.

$$U_m(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [C_i \cdot \mu(x_i)]^2}$$

Ecuación 27. Incertidumbre estándar combinada del método

4 Incertidumbre combinada

$$U_c = \sqrt{U_e^2 + U_m^2}$$

Ecuación 28. Incertidumbre combinada

El resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes individuales tipo A y B es la incertidumbre combinada $U_c(y)$, la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurando Y (Ecuación 28).

5 Incertidumbre expandida

La incertidumbre combinada U_c representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando que contiene el valor verdadero con una probabilidad p de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal.

Generalmente se desea una probabilidad mayor, lo que se obtiene expandiendo el intervalo de incertidumbre por un factor k , llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida U (Ecuación 29).

$$U = \pm k \cdot U_c$$

Ecuación 29. Incertidumbre expandida

Donde K es el factor de cobertura y depende del nivel de confianza requerido o elegido. La incertidumbre expandida U indica entonces un intervalo que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de p es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

6 Factor de cobertura y el nivel de confianza

Para calcular la incertidumbre expandida, es necesario calcular un factor de cobertura para una probabilidad de cobertura generalmente aceptada de 95,45%, pero este factor depende del número de grados de libertad efectivos (V_{ef}) el cual se calcula de acuerdo con la Ecuación 30; donde v_i son los grados de libertad de cada fuente de incertidumbre.

Ecuación 30. Grados de libertad efectivos

El valor del t de Student para un nivel de confianza 95,45 % y con V_{ef} grados de libertad: si V_{ef} es mayor que 1000, se considera el resultado como una distribución de probabilidad Normal y se utiliza $K = 2,00$, y en el caso que el valor sea menor que 1000 el valor del factor k es calculado en función de la tabla de t - Student para una probabilidad de cobertura de 95,45 %.

7 Expresión del resultado de la medición

El resultado de la medición de cada ensayo se expresa como se indica a continuación:

$$\textit{Promedio de los datos} \pm \textit{Incertidumbre expandida}$$

Ecuación 31. Expresión de los resultados de medición

La incertidumbre de la medición se expresó con un factor de cobertura de $K = 2$, para un nivel de confianza aproximadamente del 95,45 %.

CONCLUSIONES

Mediante el desarrollo de la investigación se caracterizaron tres materiales arcillosos provenientes de la Formación Guayabo, Carbonera y León. Se determinó la composición mineralógica, la composición química, los principales grupos funcionales, el comportamiento térmico, las propiedades físico-cerámicas y las propiedades tecnológicas. Los resultados muestran que los materiales estudiados son aptos para la fabricación de materiales cerámicos de construcción, específicamente baldosas cerámicas.

El análisis mineralógico indica que los materiales arcillosos estudiados a temperatura ambiente están constituidos principalmente de cuarzo, caolinita, moscovita, hematita y anatasa. Todas las muestras presentaron carácter caolinita-illita, así mismo, la caolinita contenida en las muestras es estructural ordenada. Los estudios de difracción de rayos X realizados a las muestras a diferentes temperaturas, demostraron las diferentes fases cristalinas que se formaron durante el proceso de cocción, comprobando la descomposición de la caolinita en metacaolín, y posterior formación de mullita.

En los análisis de infrarrojo para las muestras en estado natural se obtuvieron las bandas de absorción características de la caolinita, cuarzo y moscovita. En las muestras calcinadas se evidenció la deshidroxilación de la caolinita y los cambios en las absorciones de los enlaces Si-O característicos del cuarzo y los aluminosilicatos. Los estudios espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier complementaron los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

Los análisis químicos de los materiales arcillosos indicaron que el óxido de sílice es el que se encuentran en mayor cantidad seguido del óxido de aluminio, lo que coincide con los análisis cuantitativos de DRX. De igual manera, las muestras también contienen óxido de hierro (Fe_2O_3) que es el responsable de la coloración roja característica de los productos terminados, los óxidos alcalinos y alcalinotérreos son responsables en la disminución del punto de fusión de la pasta cerámica en la sinterización.

Las curvas dilatométricas indicaron los cambios de volumen que presentaron las muestras cuando fueron sometidas a un proceso de calentamiento y enfriamiento, debido a las diferentes transformaciones físicas y químicas que se presenta en la pasta cerámica. Los análisis termogravimétricos permitieron conocer las pérdidas de masa correspondientes a la deshidratación, descomposición de la materia orgánica, deshidroxilación de la caolinita y otros aluminosilicatos como la moscovita, transformación alotrópica del cuarzo y la formación de fases como la mullita. Mediante los análisis térmicos diferenciales (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinaron los picos endotérmicos y exotérmicos de las transformaciones generados por el calentamiento.

Mediante las curvas dilatométricas, los análisis termogravimétricos, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido, se estableció la curva de cocción de los materiales arcillosos estudiados. Se tuvo en cuenta los puntos críticos en el proceso de cocción – enfriamiento y la composición mineralógica, con el fin de darle el tiempo suficiente a la pasta cerámica para que sufriera las transformaciones químicas y físicas cuando son sometidas a un proceso de calentamiento y enfriamiento; de esta manera se logró obtener materiales con excelentes propiedades tecnológicas.

En los análisis físico-cerámicos se obtuvo que la muestra de la Formación León fue la más plástica debido al contenido de caolinita, lo que coincide con los análisis cuantitativos de DRX y la relación obtenida por FRX. En los resultados obtenidos de pérdidas de masa y contracción lineal tanto en secado como en cocido, también están relacionados con la composición química y mineralógica, la muestra de la Formación León fue la que presentó mayores valores de pérdida de peso y contracción lineal, al ser la más plástica fue la que necesitó mayor contenido de agua para la preparación de la pasta cerámica, por ende, era la que más masa y volumen iba a perder.

En los análisis tecnológicos las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción presentaron mejores propiedades en comparación a las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción sugerida por el CIMAC. Las muestras de la Formación Guayabo y Formación carbonera son aptas para elaborar baldosas del grupo AI, mientras que la muestra de la Formación León es apta para elaborar baldosas de baja absorción de agua (grupo AI) como los soportes del porcelanato. Es importante resaltar que todas las muestras cocidas bajo los parámetros de la curva de cocción diseñada presentaron la fase mullita, que no suele ser muy común en los productos de arcilla roja, y es un indicador que demuestra que se llevó a cabo un buen proceso de cocción.

RETOS A FUTURO

Se recomienda el uso del material arcilloso de la Formación León para elaborar productos con baja capacidad de absorción de agua, como porcelanatos. Así mismo, se recomienda el uso de la muestra de la Formación Guayabo y Carbonera para realizar soportes de baldosas cerámicas por sus excelentes propiedades.

Se recomienda el uso de la curva de cocción diseñada para los materiales arcillosos con propiedades similares a las del estudio realizado, ya que se corroboró la importancia del proceso de cocción en el desarrollo de las propiedades en el material cerámico.

Los estudios de difracción de rayos X a diferentes temperaturas se deberían utilizar para llevar a cabo investigaciones con el fin de obtener productos con valores agregados, ya que se pudieron establecer las fases que se forman en el proceso de cocción y de esta manera aportar a la innovación.

Modificar la curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación León para obtener productos cerámicos en menos tiempo de cocción y temperatura, ya que estos presentan fundentes que le permiten a los materiales sinterizarse en un menor tiempo (Figura 130).

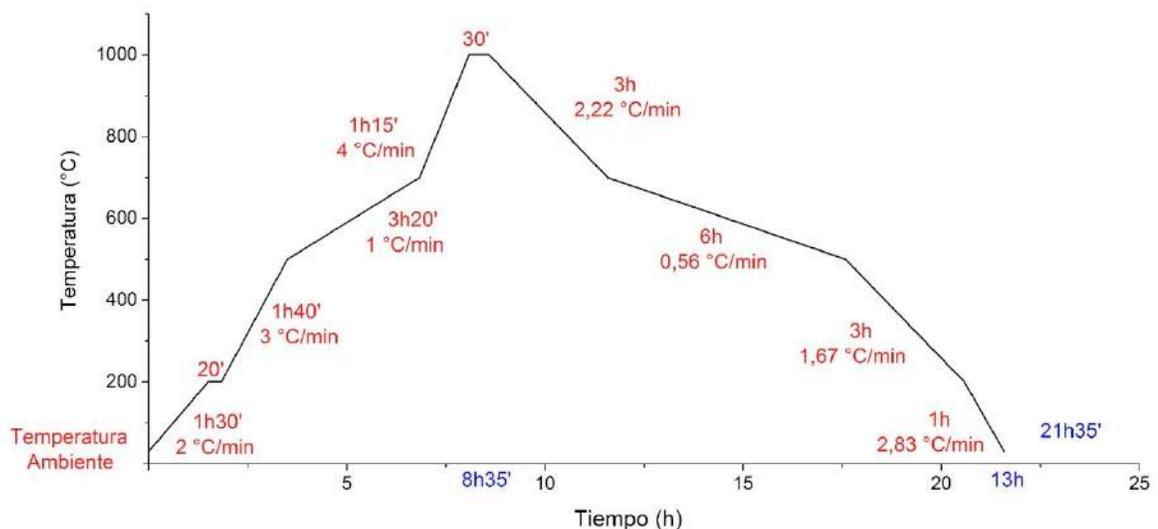


Figura 130. Curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación León

Modificar la curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación Carbonera para obtener productos cerámicos con

menos porosidad y mejorar su resistencia mecánica, ya que estos presentan fases cristalinas que requieren mayor tiempo para sinterizar correctamente.

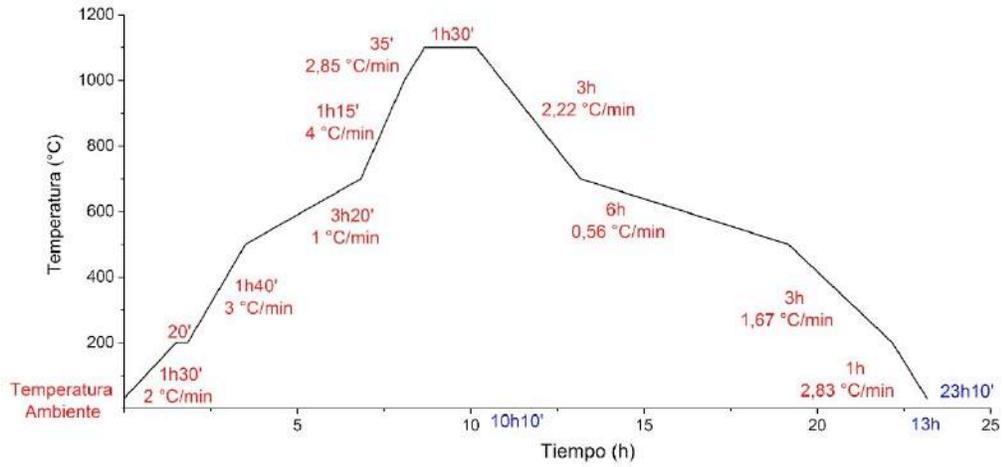


Figura 131. Curva de cocción diseñada para materiales arcillosos con características similares a la muestra de la Formación Carbonera

Basados en la curva de cocción diseñada se recomienda usar la siguiente curva de cocción para un horno túnel a nivel industrial, para materiales arcillosos con propiedades similares a los del estudio realizado.

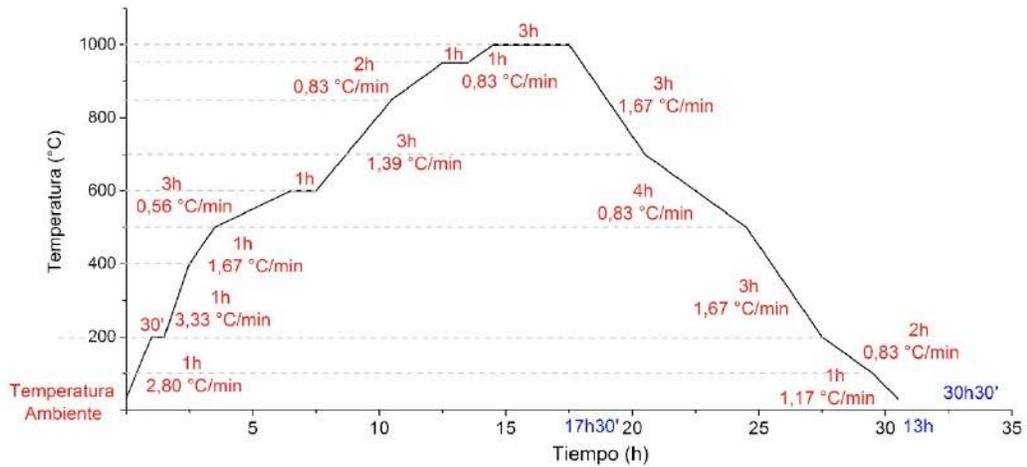


Figura 132. Curva de cocción para un horno túnel a nivel industrial

Basados en la curva de cocción diseñada se recomienda usar la siguiente curva de cocción para un horno colmena a nivel industrial, para materiales arcillosos con propiedades similares a los del estudio realizado (Figura 133).

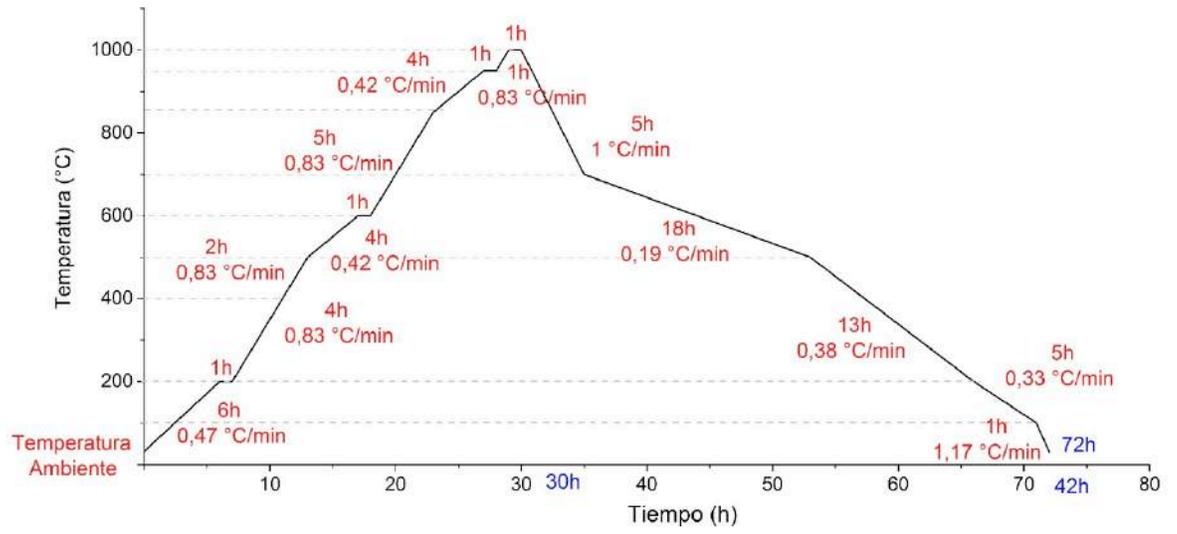


Figura 133. Curva de cocción para un horno colmena a nivel industrial

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abajo, M. F. (2000). *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*. Barcelona: Laboratorio Técnico Cerámico S.L.
- ABTS - Associação Brasileira de Tratamentos de Superfície. (2012). Métodos no destructivos para medir el espesor de capa de revestimientos. Retrieved from http://www.abts.org.br/boletim/newsletter/2012/espanol/mar/boletim_as_6_mat1.html
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. (1995). Norma Española Experimental UNE 67 029 EX. Ladrillos cerámicos de arcilla cocida: Ensayo de Eflorescencia. Madrid – España: AENOR.
- Afanador, N., Carolina, A., Jaime, I., Alberto, C., & Durán, L. (2013). Caracterización de arcillas empleadas en pasta cerámica para la elaboración de ladrillos en la zona de Ocaña, Norte de Santander. *Epsilon*, 20(ISSN 1692-1259), 101–119.
- Albors, J., & J. L. Hervás. (2006). La industria cerámica europea en el siglo XXI. Retos tecnológicos y desafíos de la próxima década. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 45(1), 13–21.
- Amorós, J. L., Sánchez, E., García-Ten, J., Sanz, V., & Monzó, M. (2004). *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. (I. de tecnología cerámica ITC, Ed.) (Segunda). Castellón – España: Instituto de tecnología cerámica ITC.
- Asociación técnicos cerámicos SACMI IMOLA. (1990). *Tecnología de la fabricación de azulejos*. Castellon: SACMI.
- ASTM. (n.d.). ASTM D422-AASHTO T88. Análisis granulométrico por tamizado. ASTM.
- ASTM International. (2007). ASTM D422. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. ASTM.
- ASTM International. (2017). ASTM D4318-17, Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.
- Avgustinik, A. I. (1983). *Cerámica* (Segunda ed). Barcelona: Reverté, S.A.
- Baioumy, H. M., & Ismael, I. S. (2014). Applied Clay Science Composition, origin and industrial suitability of the Aswan ball. *Applied Clay Science*, 102, 202–212.
- Balaguera, L., & Carvajal, J. (2004). *Estudio para producir bloque aligerado a partir de mezclas de arcilla, cenizas volantes y poliestireno expandido en la empresa Cerámicas Támesis S.A*. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Barba, A., Beltrán, V., Felú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., & Saenz, V. (2002). *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas* (Segunda ed). Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica.

- Bernal, I., Cabezas, H., Espitia, C., Mojica, J., & Quintero, J. (2003). Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Rev. Acad. Colombi. Cienc.*, 27(105), 569–578.
- Bich, C., Ambroise, J., & Péra, J. (2009). Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 44(3-4), 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014>
- Biswas, B., Sarkar, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2015). Bioremediation of PAHs and VOCs : Advances in clay mineral – microbial interaction. *Environment International*, 85, 168–181. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.017>
- Bodzay, B., Bocz, K., Barkai, Z., & Marosi, G. (2011). Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 96(3), 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.022>
- Brime, C. (n.d.). Preparación de agregados orientados de arcillas para su estudio mediante difracción de rayos X.
- Cáceres, V. I., Sánchez Molina, J., & Chaparro García, A. L. (2017). Evaluación de arcillas caoliniticas-illiticas provenientes de la formación guayabo del Área Metropolitana de Cúcuta , Norte de Santander , Colombia. *Revista Ion, Investigación, Optimización Y Nuevos Procesos En Ingeniería*, 30(1), 117–127. <https://doi.org/10.18273/revion.v30n1-2017009>
- Cáceres, V., Sánchez, J., & Chaparro, A. (2015). Development and validation of an analytical method for the extraction and quantification of soluble sulfates in red clay. *Cerámica*, 61(359), 277 – 284. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613591924>
- Cáceres, V., Sánchez M., J., Rozo, S., & Monroy, R. (2013). *EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SULFATOS SOLUBLES EN ARCILLAS DE LA FORMACIÓN GUAYABO Y LEÓN DEL ÁREA METROPOLITANA DE CÚCUTA* (No. Contrato FINU 022-2011). Cúcuta - Norte de Santander.
- Cely Illera, L. (2014). *Comportamiento térmico y mecánico de una arcilla de la Región de Norte de Santander*. Universidad Francisco de Paula Santander. Universidad Francisco de Paula Santander. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Cely Illera, L., & Bolívar León, R. (2015). Materia prima para la industria cerámica de Norte de Santander . II . Evaluación del comportamiento térmico y su incidencia en las propiedades tecnológicas. *Respuestas*, 20(1), 84–94.
- Centro Ricerche SITI. (1992). Cottura/Firing. In *Ceramic Technology* (p. 36).
- Céspedes Sánchez, L. K., & Rodríguez Téllez, L. M. (2003). *Estudio físico y cerámico del proceso de producción del bloque N° 5 en la empresa Arcillas del Oriente Ltda*. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Chin, C. L., Ahmad, Z. A., & Sow, S. S. (2017). Relationship between the thermal

- behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia). *Applied Clay Science*, 143(March), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.037>
- Congreso de la República de Colombia. (2004). *Ley 905 de 2004*. Bogotá, Colombia.
- Costa, V. A. F. (2014). Improving the thermal performance of red clay holed bricks. *Energy and Buildings*, 70, 352–364. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.052>
- Cruz Rodríguez, E., & Bonilla Jaimes, D. L. (2004). *Diagnóstico físico y cerámico del proceso de producción de la baldosa monserrat (extruida) en la empresa cerámica Andina Ltda. Universidad Francisco de Paula Santander*. Universidad Francisco de Paula Santander. Retrieved from <http://200.93.148.28/drupal/files/D1dCBLxWr0Gnvid.pdf>
- Cueva del Ingeniero Civil. (2017). Límite plástico - Límites de Atterberg. Retrieved from <http://www.cuevadelcivil.com/2017/04/limite-plastico-limites-de-atterberg.html>
- da Silva Favero, J., Parisotto-Peterle, J., Weiss-Angerli, V., Nichele Brandalise, R., Bonan Gomes, L., Pérez Bergmann, C., & dos Santos, V. (2016). Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. *Applied Clay Science*, 124(125), 252–259. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.022>
- Davarcioglu, B. (2010). Investigation of Central Anatolian region nigde-Dikilitas (Turkey) clays by FTIR spectroscopy. *Materials Technology Anyagtechnológia*, 2(62), 55–60.
- Deliniere, R., Aubert, J. E., Rojat, F., & Gasc-Barbier, M. (2014). Physical, mineralogical and mechanical characterization of ready-mixed clay plaster. *Building and Environment*, 80, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.05.012>
- Departamento Nacional de Planeación DNP. (2007). Agenda interna para la productividad y la competitividad: Norte de Santander. DNP - Agenda Interna.
- Díaz Fuentes, C. X. (2014). *ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO, DE MATRÍZ POLVOS DE ARCILLA ATOMIZADOS Y REFUERZO RESIDUOS DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN, CONFORMADO POR PRENSADO UNIAXIAL*. Universidad Francisco de Paula Santander.
- Díaz, J. I. (2015). Fortalecimiento a 10 empresas del Clúster de la Cerámica de Norte de Santander a través de la estandarización de sus principales productos a la Norma Técnica Colombiana. Informe de resultados: análisis comparativo de las propiedades del conjunto de arcill. Cúcuta - Norte de Santander.
- Díaz, J. I., Molina, J. S., & Prato, J. G. (2016). Energy-Environmental Diagnosis of the Ceramic Sector Companies in the Metropolitan Area of Cucuta, Norte de Santander, Colombia. *Key Engineering Materials*, 663, 133–139. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.663.133>

- Díaz Rodríguez, L. A., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: Una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41(5), 459–470.
- Diko, M., Ekosse, G., & Ogola, J. (2016). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South africa and Cameroon. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 13(2), 149–158. <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0052>
- Dondi, M., Raimondo, M., & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.013>
- Duitama, L., Espitia, C., Mojica, J., Quintero, J., & Romero, F. (2004). Composición mineralógica y química de las arcillas empleadas para Cerámica Roja en las zonas de Medellín, Itagui y Amagá. *Rev. Acad. Colomb.*, 28(109), 555–564. Retrieved from http://www.acefyn.org.co/revista/Vol_28/109/10_555_563.pdf
- El-Mahllawy, M. S., & Kandeel, A. M. (2014). Engineering and mineralogical characteristics of stabilized unfired montmorillonitic clay bricks. *HBRC Journal*, 10(1), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.009>
- Eloussaief, M., Kallel, N., Yaacoubi, A., & Benzina, M. (2011). Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1024–1031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.077>
- Escoda, L., Lledó, M., Suñol, J. J., Roura, P., & Carda, J. (2003). Estudio sobre la resistencia química de baldosas cerámicas no-esmaltadas para pavimentos industriales. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42(2), 85–88.
- Fadil-Djenabou, S., Ndjigui, P.-D., & Mbey, J. A. (2015). Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic production. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.10.008>
- Gallardo Lancho, J., Sanchez Camazano, M., Saavedra Alonso, J., & García Sanchez, A. (1976). Influencia de la materia orgánica en la génesis de gibsita y caolinita en suelos graníticos del centro-oeste de España. *Clay Minerals*, 11(3), 241–249. <https://doi.org/10.1180/claymin.1976.011.3.06>
- Gámiz, B., Celis, R., Cornejo, J., & Hermosín, M. C. (2012). Organoarcillas como enmiendas para aumentar la eficacia y reducir el impacto contaminante de herbicidas en suelos agrícolas. *Revista de La Sociedad Española de Mineralogía*, 16, 120–121. Retrieved from http://www.ehu.es/sem/macla_pdf/macla16/Macla16_120.pdf
- García Valderrama, G. O., & Figueroa Rojas, S. (2000). *Estudio de las materias primas y su utilización en el proceso de producción de Cerámicas Tamesis S.A. Universidad*

- Francisco de Paula Santander*. Universidad Francisco de Paula Santander. Retrieved from <http://200.93.148.28/drupal/files/D1dCBLxWr0Gnvid.pdf>
- García-León, R. A., & Bolívar, R. (2017). Caracterización Hidrométrica de las Arcillas Utilizadas en la Fabricación de Productos Cerámicos en Ocaña , Norte de Santander. *Inge Cuc*, 13(1), 1–9. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17981/ingecuc.13.1.2017.05>
- Gelves, J. F., Monroy, R., Sánchez, J., & Ramirez, R. P. (2013). Estudio comparativo de las técnicas de extrusión y prensado como procesos de conformado de productos cerámicos de construcción en el Área Metropolitana de Cúcuta. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 52(1), 48–54. <https://doi.org/10.3989/cyv.62013>
- Gelves, J. F., Sánchez, J., & Peña Rodríguez, G. (2009). Comportamiento de las arcillas del Área Metropolitana de Cúcuta sometidas a proceso de moldeo por extrusión. *Respuestas*, 14(2), 32–38.
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., & Vicente, M. A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53(2), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018>
- Ginés, F., Feliu, C., García-Ten, J., & Sanz, V. (1997). Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 1, 25–30. Retrieved from <http://boletines.secv.es/upload/199736025.pdf>
- Gorbunov. (1968). Características generales y de rayos x en arcillas y minerales no arcillosos.
- Guía 124, I. E. (n.d.). E - 124 - 1 Analisis granulometrico por medio del hidrometro.
- Hassaan, M. M., Khater, H. M., El-Mahllawy, M. S., & El Nagar, A. M. (2015). Production of geopolymer composites enhanced by nano-kaolin material. *Journal of Advanced Ceramics*. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0156-y>
- Icontec. (1997). Norma Técnica Colombiana NTC 4321-4. Ingeniería Civil y Arquitectura. Baldosas Cerámicas. Parte 4. Método de ensayo para determinar el módulo de rotura y la resistencia a la flexión. Bogotá: Icontec.
- Icontec. (1998a). Norma Técnica Colombiana NTC 2401. Arcillas grasas para la industria de la cerámica. Bogotá: Icontec.
- Icontec. (1998b). Norma Técnica Colombiana NTC 4321-13. Ingeniería Civil y Arquitectura. Baldosas Cerámicas. Parte 13. Método de ensayo para determinar la resistencia química. Bogotá: Icontec.
- Icontec. (1998c). Norma Técnica Colombiana NTC 4321-3. Ingeniería Civil y Arquitectura. Baldosas Cerámicas. Parte 3. Método de ensayo para determinar la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente. Bogotá: Icontec.

- Icontec. (1998d). Norma Técnica Colombiana NTC 4321-6. Ingeniería Civil y Arquitectura. Baldosas Cerámicas. Método de ensayo para determinar la resistencia a la abrasión profunda en baldosas cerámicas no esmaltadas. Bogotá: Icontec.
- Icontec. (2015). Norma Técnica Colombiana NTC 919. Baldosas Cerámicas. Definiciones, Clasificación, Características y Rotulado. Bogotá: Icontec.
- Igea, J., Pérez-Arantegui, J., Lapuente, P., Saiz, M. E., & Burillo, F. (2013). Producciones de cerámica Celtibérica procedentes del sistema Ibérico Central (España): Caracterización química y petrográfica. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 52(1), 1–14. <https://doi.org/10.3989/cyv.12013>
- Información Minera de Colombia IMC. (2006). *Reseña de la minería en el Departamento de Norte de Santander*.
- Ingeominas. (n.d.). *Memoria del cuadrángulo G-13 Cúcuta*. Bogotá.
- Ingeominas. (1998). *Geología del cuadrángulo G-13 Cúcuta*. Bogotá.
- Institut de Promoció Cerámica. (n.d.). RESISTENCIA QUÍMICA. Castellón – España: IPC.
- Institut Tecnològic de Lleida. (n.d.). Plasticidad: Límite Líquido. Método de la Cuchara. Ámbito de Suelos. Retrieved from http://www.construmatica.com/construpedia/?title=AP-_005._Plasticidad:_Límite_Líquido._Método_de_la_Cuchara._Ámbito_de_Suelos&re_direct=no
- Jackson. (1964). Datos de difracción de rayos X, para minerales comúnmente encontrados en suelos, bajo condiciones de saturación con Mg y solvatando con glicerol.
- Jain, A., K. J., P., Sharma, A. K., Jain, A., & P.N, R. (2015). Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polymer Engineering & Science*, 55(7), 1589–1616. <https://doi.org/10.1002/pen.24088>
- JCGM/WG. (2008). JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Ginebra.
- Kokunešoski, M., Šaponjić, A., Maksimović, V., Stanković, M., Pavlović, M., Pantić, J., & Majstorović, J. (2014). Preparation and characterization of clay-based porous ceramics with boric acid as additive. *Ceramics International*, 40(9 PART A), 14191–14196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.007>
- Kubiliūtė, R., & Kaminskas, R. (2013). The Pozzolan Activity of Calcined Clay – Silica Gel Composites. *Materialyra Science (Medziagotr)*, 19(4), 453–460.
- Leu, M. C., Deuser, B. K., Tang, L., Landers, R. G., Hilmas, G. E., & Watts, J. L. (2012). Freeze-form extrusion fabrication of functionally graded materials. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 61(1), 223–226. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.03.050>

- Llevat, F. P., Cros, A. T., & Manent, S. M. (n.d.). Preparación de agregados orientados de arcilla mediante extensor. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 21(2), 115–118.
- Madejová, J. (2003). Review: FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10.
- Madejova, J., & Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay and Clay Minerals*, 49(5), 410–432.
- Mahmoudi, S., Bennour, A., Meguebli, A., Srasra, E., & Zargouni, F. (2016). Characterization and traditional ceramic application of clays from the Douiret region in South Tunisia. *Applied Clay Science*, 127(128), 78–87.
- Manoharan, C., Sutharsan, P., & Dhanapandian, S., Venkatachopathy, R. (2012). Spectroscopic and themal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, India. *Journal of Molecular Structure*, 1027, 99–103.
- Mattioli, M., Giardini, L., Roselli, C., & Desideri, D. (2016). Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. *Applied Clay Science*, 119, 449–459. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.023>
- Mohsen, Q., & El-maghraby, A. (2010). Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(4), 271–277. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.015>
- Montañez Oviedo, K. J., & Tarazona Omaña, N. J. (2000). *Estudio físico-cerámicos de la arcilla de la mina Dolly y determinación de su posible en la fabricación de baldosas cerámicas esmaltadas*. Universidad Francisco de Paula Santander. Universidad Francisco de Paula Santander. Retrieved from <http://200.93.148.28/drupal/files/D1dCBLxWr0Gnvid.pdf>
- Monteiro, S. N., & Vieira, C. M. F. (2004). Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science*, 27(3-4), 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.03.002>
- Mora Basto, R. L. (2015). *CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PROVENIENTES DE LA MINA MURANO DEL MUNICIPIO EL ZULIA, NORTE DE SANTANDER, COLOMBIA*. Universidad de Pamplona.
- Mora Carvajal, S., & Monroy Sepúlveda, R. (2005). *Estudio para producir bloque termoarcilla a partir de arcilla, poliestireno y cenizas*. Universidad Francisco de Paula Santander. Universidad Francisco de Paula Santander. Retrieved from <http://200.93.148.28/drupal/files/D1dCBLxWr0Gnvid.pdf>
- Morrós, G., Badenes, J. A., García, A., & Tena, M. Á. (n.d.). El color en los materiales cerámicos. In *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos par los vuevos procesados en la industria cerámica*. Universitat Jaume I.
- Moutou, J. M., Mbedi, R., Elimbi, A., Njopwouo, D., Yvon, J., Barres, O., & Ntekela, H. R.

- (2012). Mineralogy and Thermal Behaviour of the Kaolinitic Clay of Loutété (Congo-Brazzaville). *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, 4(3), 316–324.
- Muñoz Meneses, R. A., Muñoz Chaves, J. A., P. Mancilla, J. E., & Rodríguez Páez, J. E. (2007). Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi - Costa Pacífica Caucana (Colombia). *Rev. Acad. Colombi. Cienc.*, 31(121), 537–544.
- Museo Virtual de la Ciencia del CSIC. (2014). Iluminando los cristales. Retrieved from <http://museovirtual.csic.es/csic75/laboratorios/lab3/lab3a.html>
- Nayak, P. S., & Singh, B. K. (2007). Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Materials Science*, 30(3), 235–238. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0042-5>
- Observatorio Económico. (2016). *Balanza comercial Colombia* (Vol. Enero - Fe). Cúcuta - Norte de Santander.
- Observatorio Económico. (2017a). *Balanza comercial Colombia* (Vol. Enero - Ju). Cúcuta - Norte de Santander.
- Observatorio Económico. (2017b). *Balanza Comercial Colombia Enero - Octubre*. Cúcuta - Norte de Santander.
- Ogundiran, M. B., & Kumar, S. (2015). Synthesis and characterisation of geopolymer from Nigerian Clay. *Applied Clay Science*, 108, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.022>
- Oliveira, C. De, & Michael, A. (2008). Determination of clay plasticity : Indentation method versus Pfefferkorn method. *Applied Clay Science*, 50, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.06.007>
- Osorio, S. (2010). Límites de Atterberg. Retrieved from <http://geotecnia-sor.blogspot.com/2010/11/consistencia-del-suelo-limites-de.html>
- Parker, T. W. (1969). A classification of kaolinites by Infrared Spectroscopy. *Clay Minerals*, 8, 135–141.
- Pérez Ayala, Z. G., Vargas Rodríguez, Y. C., & Córdoba Tuta, E. M. (2010). BENEFICIO DE UNA ARCILLA CAOLÍNICA DE LA REGIÓN DE BARICHARA (SANTANDER) PARA LA FABRICACIÓN DE REFRACTARIOS. *Dyna*, 77(164), 29–38.
- Plante, A. F., Fernández, J. M., & Leifeld, J. (2009). Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.016>
- Prato Cruz, E. J. (2007). *Planteamiento de modelos productivos para la estandarización de los procesos de producción de las mipymes del sector cerámico del Área Metropolitana de San José de Cúcuta*. Cúcuta - Norte de Santander.
- Pu, W., Pang, S., & Jia, H. (2015). Using DSC/TG/DTA techniques to re-evaluate the

- effect of clays on crude oil oxidation kinetics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.07.014>
- Quintero Lemus, L. J., & Gallardo Amaya, R. J. (2015). Caracterización mineralógica de arcillas expansivas con fines de estabilización. *Ingenio UFPSO*, 08(Ene-Dic), 83–92.
- Ramasamy, V., Murugesan, S., & Mullainathan, S. (2004). Characterisation of minerals and relative distribution of quartz in Cauvery river sediments from Tamilnadu, India - A FTIR Study. *Bulletin of Pure Applied Sciences*, 23(1), 1–7.
- Ravinsankar, R., Kiruba, S., Chandrasekaran, A., Naseerutheen, A., Seran, M., & Balaji, P. D. (2010). Determination of firing temperature of some ancient potteries of Tamil Nadu, India by FT-IR Spectroscopic technique. *Indian Journal Of Science and Technology*, 3(9), 1016–1019.
- Razva, O., Anufrienkova, A., Korovkin, M., Ananieva, L., & Abramova, R. (2014). Calculation of quartzite crystallinity index by infrared absorption spectrum. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 21(1), 4–8. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/21/1/012006>
- Restrepo Gutierrez, J. C., Restrepo Baena, O. J., & Tobón, J. I. (2006). Effects of the addition of metakaolin in porland cement. *Dyna*, 73(150), 131–141. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49615017>
- Ritz, M., Vaculíková, L., & Plevová, E. (2010). Identification of clay minerals by infrared spectroscopy and discriminant analysis. *Applied Spectroscopy*, 64(12), 1379–1387. <https://doi.org/10.1366/000370210793561592>
- Roquet, M. B. (2012). Métodos analíticos en geoquímica (DRX-FRX) y Pegmatitas.
- Rossini R., A., Mennucci, L. A., & Figueras, R. (1970). Dilatometría de arcillas refractarias argentinas. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 9(5), 507–538.
- Russell, J. D., & Fraser, A. R. (1994). Infrared methods. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapter 2(1967), 11–67. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3_2
- Sánchez Jabba, A. (2014). Crisis en la frontera. *Banco de La República Colombia*, (197), 1–45.
- Sánchez Molina, J. (2007). *Conformación e implementación del cluster de la cerámica. 51° Congresso Brasileiro de Ceramica*. Brasil.
- Sánchez Molina, J., Gelves Díaz, J. F., & Romero Arcos, Y. A. (2012). Caracterización tecnológica y del talento humano de las empresas fabricantes de cerámica roja ubicadas en el área metropolitana de Cúcuta. *Respuestas UFPS*, 17(2), 71–80.
- Sánchez Molina, J., & Monroy Sepúlveda, R. (2009). *Cluster de la cerámica en Norte de Santander una opción para el desarrollo regional*. Universidad Francisco de Paula

Santander.

- Sánchez Molina, J., Orozco Cacique, J. A., & Peñaloza Isidro, L. (2014). 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*, 26(1), 57–64.
- Sánchez Molina, J., & Ramírez Delgado, P. (2013). *El cluster de la cerámica del Área Metropolitana de Cúcuta* (Primera Ed). Cúcuta - Norte de Santander: Universidad Francisco de Paula Santander.
- Santos Amado, J. D., Malagón Villafrades, P. Y., & Córdoba Tuta, E. M. (2011). CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS Y PREPARACIÓN DE PASTAS CERÁMICAS PARA LA FABRICACIÓN DE TEJAS Y LADRILLOS EN LA REGIÓN DE BARICHARA, SANTANDER. *DYNA*, 78(167), 50–58. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/25762/39346>
- Selmani, S., Essaidi, N., Gouny, F., Bouaziz, S., Joussein, E., Driss, A., ... Rossignol, S. (2015). Physical-chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymers materials. *Journal of African Earth Sciences*, 103, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.12.009>
- Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. (2003). *Caracterización Ocupacional Industria de la Arcilla. Mesa Sectorial de Minería: Fabricación de productos de arcilla para la construcción.*
- Shoval, S., & Beck, P. (2005). THERMO-FTIR SPECTROSCOPY ANALYSIS AS A METHOD OF CHARACTERIZING ANCIENT CERAMIC TECHNOLOGY. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1–8.
- Siddique, R., & Klaus, J. (2009). Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43(3-4), 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>
- ThermoFisher Scientific. (n.d.). FTIR Sample Techniques - Transmission. Retrieved from <https://www.thermofisher.com/co/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-tec>
- Tironi, A., Trezza, M. A., Scian, A. N., & Irassar, E. F. (2012). Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, 28(1), 276–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>
- Tomul, F., & Balci, S. (2009). Applied Clay Science Characterization of Al , Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*, 43(1), 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.006>

- UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco. (2018a). Módulo 2 - Tema 2: Secado.
- UCLM Escuela Politécnica de Cuenca - Jorge Velasco. (2018b). Módulo 2 - Tema 3: Cocción.
- Universidad Politécnica de Madrid. (2012). Guía Interactiva de Minerales y Rocas. Retrieved from <http://www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/page.php?q=5e4e6af6cd9>
- Vaculíková, L., & Plevová, E. (2005). Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks, 2(2), 167–175.
- Vaculikova, L., Plevová, E., Vallová, S., & Koutnik, I. (2011). Characterization and differentiation of kaolinities from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodyn Geomater*, 8(1), 59–67.
- Vasić, M. V., Pezo, L., Zdravković, J. D., Bačkalić, Z., & Radojević, Z. (2017). The study of thermal behavior of montmorillonite and hydromica brick clays in predicting tunnel kiln firing curve. *Construction and Building Materials*, 150, 872–879. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.068>
- Wikipedia Commons. (2009). Límites de Atterberg. Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atterberg_limits_02.JPG
- Wikipedia Commons. (2014). Mapa del área metropolitana de Cúcuta. Retrieved from https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mapa_del_%C3%A1rea_metropolitana_de_%C3%BAcuta.svg
- Zahra, F., Asim, A., & Sutan, N. M. (2015). Thermal Characterization of Pozzolanic Activity of Hydrated Cement System Modified by Silica Based Industrial Waste. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 2(1), 1–7.
- Zanelli, C., Iglesias, C., Domínguez, E., Gardini, D., Raimondo, M., Guarini, G., & Dondi, M. (2015). Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. *Applied Clay Science*, 108, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.005>
- Zhang, L. (2013). Production of bricks from waste materials - A review. *Construction and Building Materials*, 47, 643–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>
- Zhou, C. H., Zhao, L. Z., Wang, A. Q., Chen, T. H., & He, H. P. (2016). Current fundamental and applied research into clay minerals in China. *Applied Clay Science*, 119, 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.043>

SOBRE LOS AUTORES

Del libro



JORGE SÁNCHEZ MOLINA

Tecnólogo en Laboratorio de Ingeniería de la U. Francisco de Paula Santander, Ingeniero Químico de la U. Industrial de Santander, Especialista en Gerencia de Empresas de la Corporación Universitaria de

Santander, Especialista en Sistemas de Gestión de Calidad de la U. Francisco de Paula Santander, Magíster en Gerencia de Empresas de la U. Nacional Experimental del Táchira y Doctor en Avances en Ingeniería de los Materiales y Energías de la U. de Jaén-España.

Actualmente es Director General del Centro de Investigación de Materiales Cerámicos CIMAC, director del Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica GITEC y docente titular de los programas de Arquitectura y de la Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales de la U. Francisco de Paula Santander, y docente ocasional de la Maestría en Ingeniería de Materiales y Construcción Sostenible de la U. de Jaén-España.

Se destaca su trayectoria en el campo de la investigación científica, como investigador principal de proyectos de cofinanciación por Colciencias, autor y coautor de más de 47 artículos científicos publicados en revistas especializadas y 5 libros resultados de investigación, ha presentado 57 ponencias en eventos científicos nacionales e internacionales, tutor de 15 jóvenes investigadores e innovadores, director de 54 proyectos de grado de programas doctorado, maestría, especialización y pregrado e inventor de 1 producto tecnológico con patente de invención y 3 productos radicados ante la Superintendencia de Industria y comercio para solicitud de patentes de invención. Su trayectoria le ha permitido obtener la categoría de investigador Senior por Minciencias, en la convocatoria 833 de 2018.

En su trayectoria profesional se desempeñó como jefe de producción y asesor técnico para empresas privadas del sector cerámico de Norte de Santander; ingresó a la U. Francisco de Paula Santander desde 1987 ejerciendo como docente investigador, Vicerrector de Investigación y Extensión, Vicerrector Administrativo, Director del plan de estudios de Ingeniería de Producción Industrial, Director (E) del departamento de procesos industriales, Jefe (E) de la División de Biblioteca y Decano (E) de la Facultad de Ciencias Básicas

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS

y su potencial aplicación en la industria cerámica



Incluye

- Gráficas y análisis de caracterización mineralógica, química, térmica, físico cerámica y tecnológica.
- Evaluación para su potencial aplicación en la industria cerámica.
- Tratamiento estadístico.

El área metropolitana de Cúcuta se destaca por poseer formaciones arcillosas de excelente calidad. En esta investigación se caracterizó física, química, térmica, mineralógica y tecnológicamente arcillas de la formación Guayabo, Formación León y la Carbonera.

El texto se distribuye en 8 capítulos, ordenados de la siguiente manera: (I) Clasificación de las arcillas, (II) Caracterización mineralógica, (III) Caracterización Química, (IV) Caracterización Térmica, (V) Caracterización físico cerámica, (VI) Caracterización Tecnológica, (VII) Evaluación para su potencial aplicación, y (VIII) Tratamiento estadístico.

La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR); la composición química se obtuvo mediante Fluorescencia de rayos X (FRX); el comportamiento por Dilatometría, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termográfico (TGA); su aplicación se evaluó con base a las propiedades físico cerámicas y tecnológicas. Los resultados de la investigación permiten la optimización de los procesos de fabricación de productos cerámicos para la construcción.

Dirigido a docentes de educación superior que desempeñan su labor docente en diversas ramas del conocimiento, estudiantes, profesionales, investigadores, y la comunidad en general interesada en el mundo de la cerámica.

