

**ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO DE LAS ARCILLAS  
DE SAN JOSÉ DE CÚCUTA UTILIZADAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS  
MEDIANTE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
DE MUESTRAS POLICRISTALINAS.**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2006**

**ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO DE LAS ARCILLAS  
DE SAN JOSÉ DE CÚCUTA UTILIZADAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS  
MEDIANTE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
DE MUESTRAS POLICRISTALINAS.**

**MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ**

Trabajo de grado presentado  
como requisito para optar al título  
de Químico

**Director**  
**JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ**  
Químico, Ph.D.

**Codirector:**  
**JORGE LUIS GROSSO**  
Ingeniero Químico, Msc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**  
**BUARAMANGA**  
**2006**

## DEDICATORIA

*A Jesucristo quien ha sido el gran inspirador de mi trabajo*

*A san Juan Bosco y san Vicente de Paúl por su noble compañía.*

*A mis padres, Martha y Jorge,  
Y a mis hermanos, Juan Carlos y Milena, por sus esfuerzos.*

*A mi novia, Johanna, por su amor y apoyo incondicional.*

*Para quien tiene fe, todo es posible.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctor José Antonio Henao Martínez, por sus enseñanzas y toda la confianza que depositó en mí, además, por enseñarme que el tiempo es unidimensional y no se detiene.

Al Doctor Jorge Luis Grosso, por ser el portador de grandes ideas, y por su constante apoyo y confianza.

A la Doctora Martha E. Niño y la Doctora Ángela Montaña, por sus aportes intelectuales y sus palabras de aliento.

A la ladrillera CasaBlaca, por permitirnos estudiar sus procesos, y así garantizar el continuo y mutuo crecimiento.

A los miembros del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Jesús Andelfo Pinilla, Hernando Camargo, José Luis Pinto, Mónica Fayad, Mónica Sandoval, Oscar Guarín, Jenny, Javier y Darlis, por su amistad y ayuda en el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros y amigos, especialmente a Nazzoly Rueda, Luis Oveimar Barbosa y Carolina Esteban.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
2. MARCO DE REFERENCIA	3
2.1 MARCO DE ANTECEDENTES	3
2.2 MARCO TEÓRICO	6
2.2.1 Proceso de producción de baldosas	6
2.2.1.1 Preparación de las materias primas	6
2.2.1.2 Etapa de moldeo	6
2.2.1.3 Etapa de secado	7
2.2.1.4 Etapa de cocción	7
2.2.2 Minerales arcillosos	8
2.2.2.1 Cuarzo	13
2.2.2.2 Grupo de la Caolinita	15
2.2.2.3 Grupo de la Illita	17
2.2.3 Análisis térmico gravimétrico (TGA)	18
2.2.4 Calorimetría diferencia de barrido (DSC)	19
2.2.5 Técnicas de Difracción	20
2.2.5.1 Técnica de monocristal o de cristal único	20
2.2.5.2 Técnica de polvo	21
3 PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 Recepción de la muestra	29
3.2 Separación y caracterización de los minerales arcillosos mediante DRX, TGA Y DSC	30
3.2.1 Preparación de las muestras para análisis por DRX	30
3.2.1.1 Montaje de la muestra mediante separación de fracción arcillosa	30

3.2.1.2	Montaje de la muestra sin tratamiento	33
3.2.2	Toma de datos por DRX	35
3.2.3	Análisis Térmico gravimétrico	36
3.2.4	Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido	36
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1	Separación y caracterización de los minerales arcillosos mediante DRX, TGA Y DSC	41
4.2	Seguimiento del Proceso de cocción mediante DRX	55
4.3	Pruebas mecánicas	70
4.3.1	Resistencia a la flexión	70
4.3.2	Resistencia al impacto	71
5	CONCLUSIONES	73
6	RECOMENDACIONES	75
7	BIBLIOGRAFÍA	76
8	LISTADO DE ANEXOS	78

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del proceso interno de la ladrillera Casablanca, Cúcuta norte de Santander	3
Figura 2. Probeta sometida a la prueba de resistencia al impacto	5
Figura 3. Probeta sometida a la prueba de resistencia a la flexión	5
Figura 4. Explotación y molienda	6
Figura 5. Horno tipo colmena	8
Figura 6. Estructura tetraédrica	9
Figura 7. Capa tetraédrica	10
Figura 8. Estructura octaédrica	10
Figura 9. Capa octaédrica	11
Figura 10. Bicapa formada por una capa tetraédrica y una octaédrica	11
Figura 11. Estructura del cuarzo	14
Figura 12. Cambio en la estructura cristalina del cuarzo por efecto de la temperatura	14
Figura 13. Estructura de la Caolinita	16
Figura 14. Estructura de la <i>Illita</i>	18
Figura 15. Proceso estadístico del alisamiento de los datos	23
Figura 16. Eliminación de ruido de un perfil de difracción	24
Figura 17. Eliminación de $K\alpha_2$ .	25
Figura 18. Montaje de la muestra por llenado lateral	27
Figura 19. Variación en los picos por efectos de calcinación y saturación con etilenglicol.	28
Figura 20. Visión global del desarrollo experimental	29
Figura 22. Separación de materiales arcillosos y no arcillosos	32

Figura 23.	Filtración de los minerales arcillosos	32
Figura 24.	Paso de la muestra de arcilla al portaobjetos	33
Figura 25.	Diagrama representativo correspondiente a la preparación de la muestra para análisis BULK.	34
Figura 26.	Montaje de llenado lateral	34
Figura 27.	Difractómetro de rayos x	35
Figura 28.	Equipo de análisis térmico gravimétrico	36
Figura 29.	Equipo de análisis por calorimetría diferencial	37
Figura 30.	Diagrama correspondiente al proceso de cocción	38
Figura 31.	Mezcla de arcilla y agua	39
Figura 32.	Moldeo de la pasta cerámica.	39
Figura 33	Estufa marca DESPATCH, modelo LEB 1-28, usada en la etapa de secado	40
Figura 34	Muflas usadas en el proceso de cocción	40
Figura 35	Fracción arcillosa secada al aire	42
Figura 36	Fracción arcillosa tratada con $K^+$ y secada al aire	45
Figura 37	Fracción arcillosa tratada con $K^+$ y calcinada a $350^{\circ}C$	46
Figura 38	Fracción arcillosa tratada con $K^+$ y calcinada a $550^{\circ}C$	47
Figura 39	Fracción arcillosa tratada con $Mg^{2+}$ .	48
Figura 40	Fracción arcillosa tratada con $Mg^{2+}$ y saturada con etilenglicol	49
Figura 41	Tratamientos Químicos y térmicos de la fracción arcillosa	50
Figura 42	Análisis cualitativo	51
Figura 43	Gráfica correspondiente al análisis térmico gravimétrico	53
Figura 44	Curva de deshidratación de algunos minerales	54
Figura 45	Gráfica del análisis por calorimetría diferencial de barrido	55
Figura 46	Curvas termo-diferenciales de algunos minerales arcillosos	56
Figura 47	Difractograma de cocción a $450^{\circ}C$ (15 minutos)	57
Figura 48	Difractograma de cocción a $550^{\circ}C$ (15 minutos)	59
Figura 49	Difractograma a $850^{\circ}C$ (15 minutos)	60

Figura 50	Difractograma a 950°C (15 minutos)	61
Figura 51	Difractograma a 1000°C (60 minutos)	62
Figura 52	Difractograma correspondiente a una baldosa fabricada	63
Figura 53	Comparación temperaturas de cocción	64
Figura 54	Comparación de los Difractogramas (probeta llevada a 1000°C y baldosa terminada)	65
Figura 55	Piezas cocidas a las diferentes temperaturas	66
Figura 56	Pieza dispuesta para la venta por parte de la Ladrillera CasaBlanca	66
Figura 57	Análisis cualitativo para la muestra llevada a 1000°C	67
Figura 58	Difractograma para la muestra llevada a 1200°C	68
Figura 59	Análisis cualitativo para la muestra llevada a 1200°C	69
Figura 60	Efectos de resistencia a la flexión para valores de 450 y 550°C	70
Figura 61	Efectos de resistencia a la flexión para valores de 850 y 1000°C	71
Figura 62	Efectos de resistencia al impacto para valores de 450 y 550 °C	72
Figura 63	Efectos de resistencia al impacto para valores de 850 y 1000 °C	72

## LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Velocidades de calentamiento que favorecen las propiedades mecánicas de las piezas cocidas.	4
Tabla 2.	Características físicas de la materia prima	5
Tabla 3.	Parámetros de difracción	35
Tabla 4	Picos correspondientes a la fracción arcillosa secada al aire	43
Tabla 5	Semicuantificación de los minerales arcillosos	50
Tabla 6	Valores de 2 theta correspondientes a las reflexiones de los minerales	58
Tabla 7	Formación de la <i>mullita</i>	68

## LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo A	Lecturas recomendadas	78
Anexo B	Dirección Web recomendada	79

TITULO: ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES EN ESTADO SÓLIDO DE LAS ARCILLAS DE SAN JOSÉ DE CÚCUTA UTILIZADAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS MEDIANTE CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS.\*

AUTOR: MACÍAS LÓPEZ, Mario Alberto\*\*

PALABRAS CLAVES: Difracción de rayos x, arcillas, cambio de fases.

## DESCRIPCIÓN

La fabricación de productos cerámicos, tales como las baldosas, parte de una mezcla de materias primas, las cuales sufren transformaciones de carácter fisicoquímico hasta lograr las condiciones apropiadas para el producto que se requiere. La materia prima utilizada para la fabricación de tales acabados son las arcillas; en su mayoría minerales de granulometría fina, con tamaños de partículas inferiores a los 2  $\mu\text{m}$ , los cuales, al ser mezclados con cantidades de humedad específica, generan cualidades de plasticidad que cambian a una notoria dureza tras un adecuado tratamiento de cocción.

En el presente trabajo se estudiaron los efectos térmicos sobre las reacciones químicas en estado sólido que sufre la *caolinita* presente en los minerales que hacen parte del material arcilloso, usado actualmente como materia prima, en la fabricación de baldosas por parte de la Ladrillera CasaBlanca, ubicada en la vía Zulia, San José de Cúcuta, Norte de Santander.

El estudio desarrollado consistió en la caracterización del material usado como materia prima en la fabricación de baldosas, además del seguimiento del proceso de cocción, identificando las transformaciones de fases debido a los efectos térmicos. Posteriormente se efectuaron pruebas de resistencia a la flexión y al impacto sobre las probetas fabricadas como objetos de estudio, para así evaluar las condiciones ejecutadas durante la metodología de trabajo, en la cual se planteó la factibilidad de reducir los tiempos de cocción al aumentar las velocidades de calentamiento, superando las usadas por la industria ladrillera.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química  
Programa en Química

Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

TITLE: STUDY OF THE TRANSFORMATIONS IN SOLID STATE OF CLAYS OF SAN JOSE OF CUCUTA USED IN THE MANUFACTURE OF FLOOR TILES BY MEANS OF CHARACTERIZATION MINERALOGICAL BY X-RAYS DIFFRACTION OF SAMPLES POLICRISTALINAS.\*

AUTHOR: MACÍAS LOPEZ, Mario Alberto \*\*

KEY WORDS: X-rays Diffraction, clays, phases change.

#### ABSTRACT

The ceramic manufacturing, such as the ceramic floor, begins with a mixture of the raw material, which undergo transformations of physical-chemistry character until obtaining the appropriate conditions for the product required. The used raw material for the manufacture of floor ceramic is the clays; in its majority, minerals with the inferior particle size to  $2\mu\text{m}$ , which, to the to mix with amounts of specific humidity, generates plasticity which change to a hardness after a heat treatment.

In development of the work is studied the thermal effects on the chemical reactions in solid state that undergoes the kaolinite present in the minerals that are part of the argillaceous material, used at the moment like raw material, in the manufacture of floor tiles on the part of the CasaBlanca Brickmaker, located in the route Zulia, San Jose de Cúcuta, North of Santander.

The developed study consisted of the characterization of the material used like raw material in the manufacture of floor tiles, and analysis of the process of burned, identifying the transformations of phases due to the thermal effects. ahead I take place the tests of resistance to the flexion and the impact, and thus to evaluate the conditions executed during the work methodology, in order to reduce the times of baking made by the industry at the moment.

---

\* Investigation work

\*\* Faculty of Sciences, School of Chemistry  
Program of Chemistry  
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

La fabricación de productos cerámicos, tales como las baldosas, parte de una mezcla de materias primas, las cuales sufren transformaciones de carácter fisicoquímico hasta lograr las condiciones apropiadas para el producto que se requiere. La materia prima utilizada para la fabricación de tales acabados son las arcillas; compuestos en su mayoría minerales de granulometría fina, con tamaños de partículas inferiores a los  $2\mu\text{m}$ , los cuales, al ser mezclados con cantidades de humedad específica, generan cualidades de plasticidad que cambian a una notoria dureza después de un adecuado tratamiento de cocción.

En el presente trabajo se estudiaron los efectos térmicos sobre las reacciones químicas en estado sólido que sufren los minerales que hacen parte del material arcilloso, usado actualmente como materia prima, en la fabricación de baldosas, por parte de la Ladrillera CasaBlanca, ubicada en la vía Zulia, San José de Cúcuta, Norte de Santander.

En el presente trabajo se muestra la aplicabilidad de las técnicas instrumentales de análisis térmico gravimétrico y análisis por calorimetría diferencial de barrido, en la caracterización de los minerales arcillosos, siendo la principal herramienta de estudio el análisis por Difracción de Rayos x de muestras policristalinas, convirtiéndose en uno de los métodos analíticos más importantes para la industria y la investigación moderna.

El estudio desarrollado consistió en la caracterización del material usado como materia prima en la fabricación de baldosas, además del seguimiento del proceso de cocción, identificando las transformaciones de fases debido a los efectos térmicos. Posteriormente se efectuaron pruebas de resistencia a la flexión y al impacto sobre las

probetas fabricadas como objetos de estudio, con el fin de determinar los efectos térmicos sobre las propiedades mecánicas del material.

En el presente trabajo de investigación se planteó la factibilidad de reducir los tiempos de cocción al aumentar las velocidades de calentamiento, superando las usadas por la industria ladrillera.

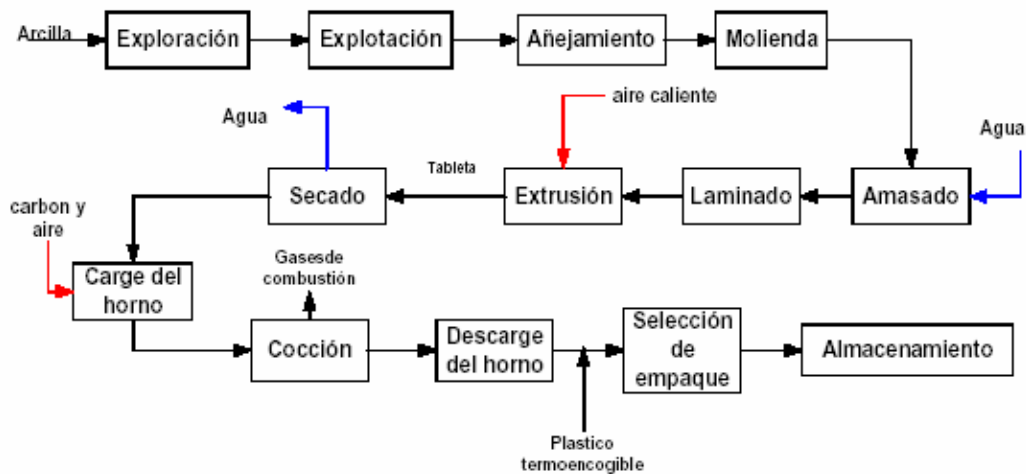
La investigación se centró en el seguimiento de las transformaciones de la *caolinita* por efectos térmicos, siendo este el mineral arcilloso que se encuentra presente en mayor proporción, el cual es transformado en *mullita* al final del proceso de cocción, convirtiéndose en un excelente componente estructural, dando buenas propiedades mecánicas al material, además de gran estabilidad térmica.

## 2. MARCO DE REFERENCIA

### 2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

La Ladrillera CasaBlanca trabaja actualmente en san José de Cúcuta, procesando arcilla roja en la fabricación de baldosas. El diagrama del proceso interno de fabricación, se muestra a continuación:

Figura 1. Diagrama del proceso interno de la ladrillera Casablanca, Cúcuta norte de Santander



Fuente: Niño, 2006.

La antigua hipótesis según la cual los compuestos sólo podían obtenerse por combinación de sustratos en estado líquido fue reformulada por Hedvall, investigador que comprobó la existencia de una reacción cerámica en estado sólido (Salmang, 1955). De trabajos anteriores se conoce que el tratamiento térmico de la *caolinita* genera transformaciones estructurales de deformación que llevan a la obtención de *metacaolín* ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), el cual es transformado en un material cristalino denominado

*mullita* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) después de un incremento en la temperatura de cocción. El *metacaolín* formado, tiene una superficie específica notablemente mayor que la *caolinita*, su densidad de carga eléctrica es más alta y presenta una mayor capacidad de reacción y absorción (AITEMIN, 2005) y (Mejía de Gutiérrez., 2000).

A una temperatura ambiente, la *caolinita* presenta picos característicos ubicados en  $2\theta=12.4, 20.1, 24.9$ . Al ser llevado a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  se presenta el levantamiento de la línea base en la región  $2\theta=20$  a  $30^\circ$  del Difractograma, lo cual corresponde a la formación del *metacaolín* amorfo. Este material a temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , puede ser transformado en *mullita*, cuyos picos característicos están ubicados en  $2\theta=16.43, 26.2, 33.22, 35.27, 40.87$  y  $60.71$  (Mejía de Gutiérrez, 2000). La *mullita* es empleada como material estructural debido a sus excelentes propiedades mecánicas (Quaranta, 1999).

En el trabajo de Tesis desarrollado por las Ingenieras químicas Niño y Morales, bajo la dirección del Ingeniero Jorge Luis Grosso, se presentan los resultados de los ensayos de resistencia a la flexión y al impacto, además de la caracterización física de la arcilla, mostrados en las tablas 1 y 2. Estos datos fueron tenidos en cuenta para correlacionarlos con los resultados encontrados en el presente trabajo de investigación.

Tabla 1. Velocidades de calentamiento que favorecen las propiedades mecánicas de las piezas cocidas.

<i>Rango de temperatura</i>	<i>Velocidad de calentamiento</i>
25°C – 850°C	1.83 °C/min
850°C – 1000°C	5.82 °C/min

Tabla 2. Características físicas de la materia prima

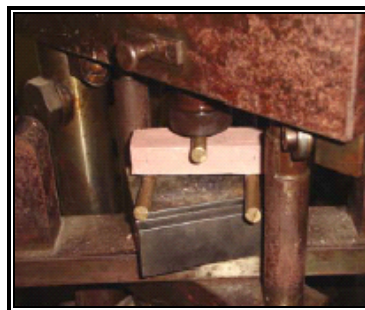
<i>Humedad inicial</i>	5.60%
<i>Límite líquido</i>	31%
<i>Límite plástico</i>	18%
<i>Índice de plasticidad</i>	13%
<i>Arenas</i>	11.07%
<i>Finos</i>	88.93%

Las imágenes correspondientes a las pruebas mecánicas se presentan en las figuras 2 y 3.

Figura 2. Probeta sometida a la prueba de resistencia al impacto



Figura 3. Probeta sometida a la prueba de resistencia a la flexión



## 2.2 MARCO TEÓRICO

### 2.2.1 Proceso de producción de baldosas

**2.2.1.1 Preparación de las materias primas.** Esta etapa comienza con la toma de la arcilla de las diferentes canteras, en algunas ocasiones acompañada por un añejamiento precedido por una trituración realizada en desterronadores, para luego ser transportada hacia molinos de martillos, donde se obtiene la reducción de tamaño con la granulometría requerida para la siguiente etapa (Figura 4).

Figura 4. Explotación y molienda



Fuente: [www.ladrilleracasablanca.com](http://www.ladrilleracasablanca.com)

**2.2.1.2 Etapa de moldeo.** Esta fase es de gran importancia, debido a la influencia que tiene sobre las etapas posteriores. Las propiedades físicas de los materiales terminados varían de forma considerable según los métodos empleados, estos dependen en gran parte de la forma del producto, las características de la materia prima y las propiedades deseadas del producto terminado. Los principales métodos de moldeo son: moldeo a mano, mediante plantilla giratoria, por torneado, por prensado, por extrusión; en la industria cerámica moderna el proceso de extrusión es el más utilizado. El proceso de extrusión corresponde a la transformación de la materia prima en el producto a través de una máquina extrusora que se encarga de procesar y compactar la materia prima, dándole la forma y tamaño deseado por medio de un molde o boquilla.

**2.2.1.3 Etapa de secado.** En el proceso de secado se pueden diferenciar dos etapas; durante la primera etapa es eliminada el agua que se encuentra en la superficie de la pieza la cual es arrastrada por el aire del ambiente, en la segunda etapa se expulsa el agua ligada a través de puentes de hidrogeno y fuerzas de Van der Waals a la superficie de las partículas arcillosas, lo que ocasiona que la cantidad de agua evaporada descienda rápidamente a partir de un punto conocido como punto crítico.

Industrialmente existen dos tipos de secado, secado natural y secado artificial, en el secado natural las piezas se secan al aire ambiente en periodos de 2 semanas hasta 1 mes, mientras que en el secado artificial se utilizan diferentes tipos de secaderos los cuales disminuyen considerablemente el tiempo de secado; durante este proceso se retira entre 10 y el 13% del agua de moldeo (Niño, 2006).

**2.2.1.4 Etapa de cocción.** La cocción constituye la fase más importante y delicada del proceso. Confiere a la pieza las propiedades deseadas, al mismo tiempo que pone de manifiesto si las fases precedentes, preparación, moldeo y secado, se han llevado correctamente o no. La acción de calor sobre las arcillas, les proporciona dureza, una mejor apariencia, mayores resistencias mecánicas, menores absorciones de agua, entre otras.

El tipo de horno usado es el conocido como colmena (Figura 5) que opera de forma intermitente y donde la temperatura y la velocidad de calentamiento son controladas con la alimentación de combustible que generalmente se trata de carbón.

Durante la cocción de las arcillas, se produce una serie de reacciones químicas en estado sólido, que se manifiestan exteriormente en forma de absorción y desprendimiento de calor, desprendimiento de gases, dilataciones y contracciones (Niño, 2006).

Figura 5. Horno tipo colmena.



Fuente: [www.ladrilleracasablanca.com](http://www.ladrilleracasablanca.com)

### 2.2.2 Minerales arcillosos

En cerámica, las clases de arcillas usadas se subdividen en caolines y arcillas. Los caolines son blancos y de cocción blanca, los cuales presentan un tamaño de grano de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ ; por su parte las arcillas son coloreadas y la cocción no es blanca, el tamaño del grano va desde 1  $\mu\text{m}$  hasta el de las finas dimensiones coloidales.

Dependiendo de su ubicación geológica las arcillas pueden estar impurificadas por *pirita*, *marcasita*, *caliza*, *dolomita*, *arena*, *rutilo*, *circón* y una cantidad de minerales que se han sedimentado simultáneamente, incluso en algunas muestras se han encontrado oro y diamantes en bajas concentraciones. Estas partículas pueden ser separadas de las arcillas mediante procedimientos como levigación, tamizado, etc.

Una vez separados estos minerales, en la sustancia arcillosa queda siempre una pequeña porción de óxidos extraños que ya no pueden eliminarse por métodos mecánicos, los cuales pueden ser, sílice libre, metales alcalinos, calcio y magnesio, en forma de sales adsorbidas y minerales de grano finísimo, así como de compuestos de

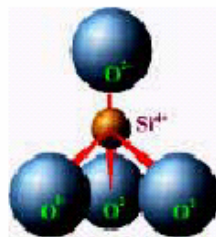
titanio y vanadio e impurezas de origen orgánico. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Desde el punto de vista mineralógico, las arcillas engloban un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ). Todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro del rango de 2  $\mu\text{m}$ ; incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas (Salmang, 1955).

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Al igual que el resto de los filosilicatos, las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  (Figura 6) se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ .

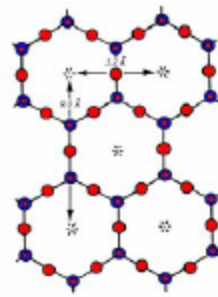
Figura 6. Estructura tetraédrica



Fuente: AITEMIN, 2005.

Los tetraedros se unen compartiendo tres de sus cuatro vértices, generando capas formadas por hojas pseudo-hexagonales; estas capas se denominan capas tetraédricas (Figura 7).

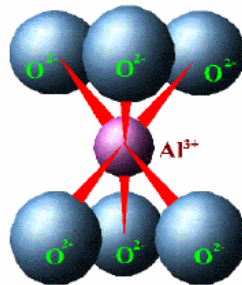
Figura 7. Capa tetraédrica



Fuente: Salmang, 1955.

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo *gibbsite*  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  o *brucita*  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ . En ellas, algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn.

Figura 8. Estructura octaédrica

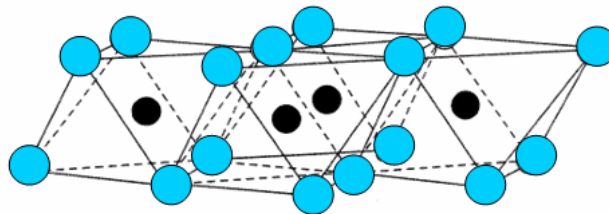


Fuente: AITEMIN, 2005.

Al igual que los tetraedros, los octaedros (Figura 8) pueden unirse formando capas octaédricas. Esta coordinación octaédrica se produce de forma que los aniones se disponen en torno a cationes ocupando los vértices de un octaedro en cuyo centro se

sitúa el catión. Si se comparten los aniones entre los octaedros se origina una malla plana que se denomina capa octaédrica (Figura 9) (Salmang, 1955).

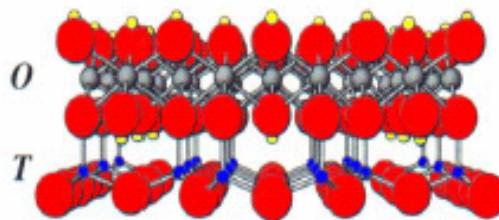
Figura 9. Capa octaédrica



Fuente: Salmang, 1955.

Las estructuras de los filosilicatos pueden poseer láminas formadas por una capa tetraédrica (T) y una octaédrica (O), es decir, con relación T:O = 1:1 o bien láminas formadas por dos capas T y una capa O, T:O = 2:1. A los primeros se les denomina filosilicatos bilaminares (Figura 10), mientras que los segundos reciben el nombre de filosilicatos trilaminares (como en el caso de la *illita*, Figura 14) (AITEMIN, 2005).

Figura 10. Bicapa formada por una capa tetraédrica y una octaédrica



Fuente: AITEMIN, 2005.

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos (OH)<sup>-</sup> de la capa *brucítica* o *gibsítica*, de forma que, en este plano, quede un (OH)<sup>-</sup> en el

centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

Aunque las estructuras de los filosilicatos trilaminares son eléctricamente neutras, pueden existir sustituciones de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraédrica, lo que provocará la aparición de láminas cargadas negativamente. Este déficit de carga es compensado por la entrada de cationes monovalentes o divalentes (sí es sustituido más de un átomo de Si) entre las láminas T-O-T. Estos cationes interlaminares hacen que las láminas se unan más firmemente, con lo que se produce un aumento de la dureza y disminuye la facilidad de deslizamiento. Las estructuras que resultan de la intercalación de cationes monovalentes entre las láminas corresponden a las micas reales, que comprenden tanto términos dioctaédricos, en los que el catión interlaminar puede ser  $\text{K}^+$  o  $\text{Na}^+$  (*moscovita-paragonita*), como trioctaédricos (*biotita-flogopita*), en los que el catión interlaminar sólo puede ser  $\text{K}^+$ .

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden retener agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (*esmeclitas*) o en los canales estructurales (*sepiolita* y *paligorskita*). La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las *esmeclitas*, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua

hidrata la zona interlamina, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas láminas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90% de la producción se dedica, preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10% se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.)

En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes; son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente *illita*, *caolinita* y *esmectita*, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo, etc.) y generalmente se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados (Salmang, 1955).

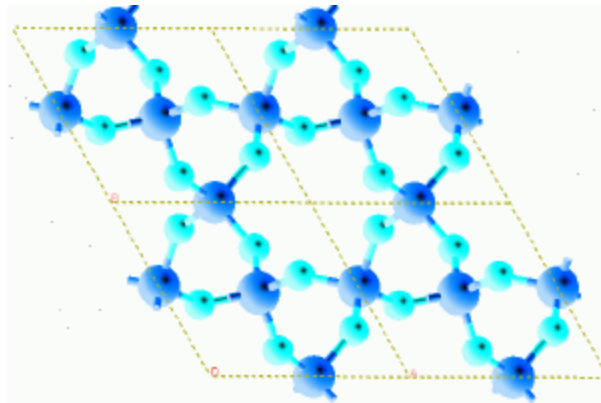
#### **2.2.2.1 Cuarzo.**

El cuarzo es, dentro de los minerales más comunes el más difícil de alterar. Consiste en una red continua de tetraedros de silicio en donde todos los oxígenos están compartidos con otros tetraedros, como se muestra en la Figura 11. Su constituyente esencial, el  $\text{SiO}_2$ ; también puede existir en otras formas como *ópalo*, *calcedonia*, *ágata* y *crystalita*. Está presente en muchas rocas y en la mayoría de los suelos frecuentemente llega a constituir entre el 50 y 90 % de la arena (Malagon, 1975).

Hacia los  $573^\circ\text{C}$  el cuarzo cambia su estructura cristalina transformándose de cuarzo- $\alpha$  a cuarzo- $\beta$ , produciendo cambios de volumen debido a expansiones que pueden afectar el producto cerámico por la producción de grietas. Durante el proceso de enfriamiento,

a esta misma temperatura, pueden presentarse contracciones debido a la transformación del cuarzo- $\beta$  a cuarzo- $\alpha$  (Niño, 2006).

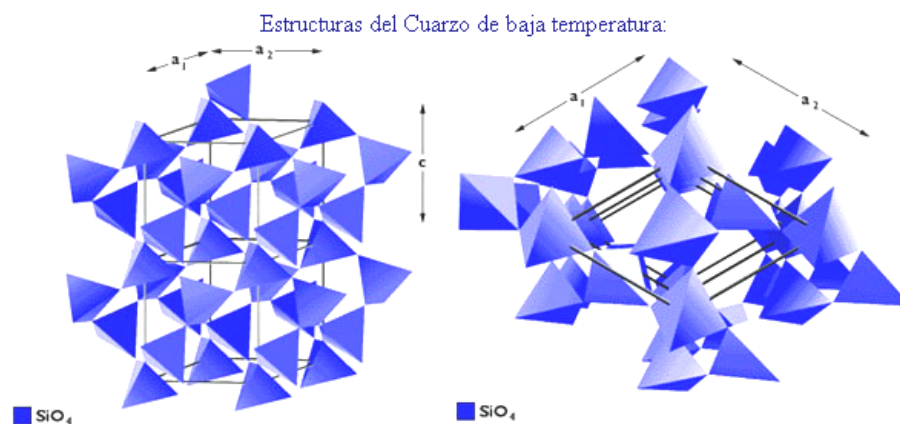
Figura 11. Estructura del cuarzo



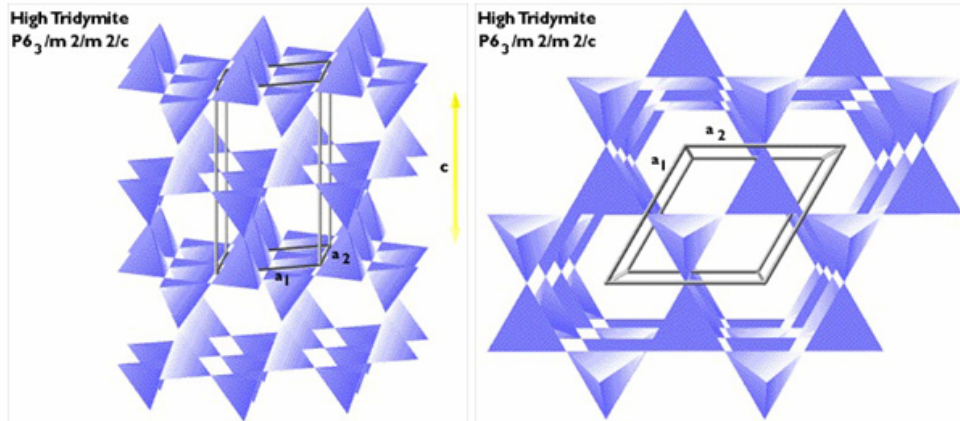
Fuente: [www.xtal.iqfr.csic.es](http://www.xtal.iqfr.csic.es)

La estructura cristalina del cuarzo puede verse afectada por los cambios de temperatura, transformándose a *tridimita* y posteriormente a *crystalita*, tal como se muestra en la figura 12.

Figura 12. Cambio en la estructura cristalina del cuarzo por efecto de la temperatura.

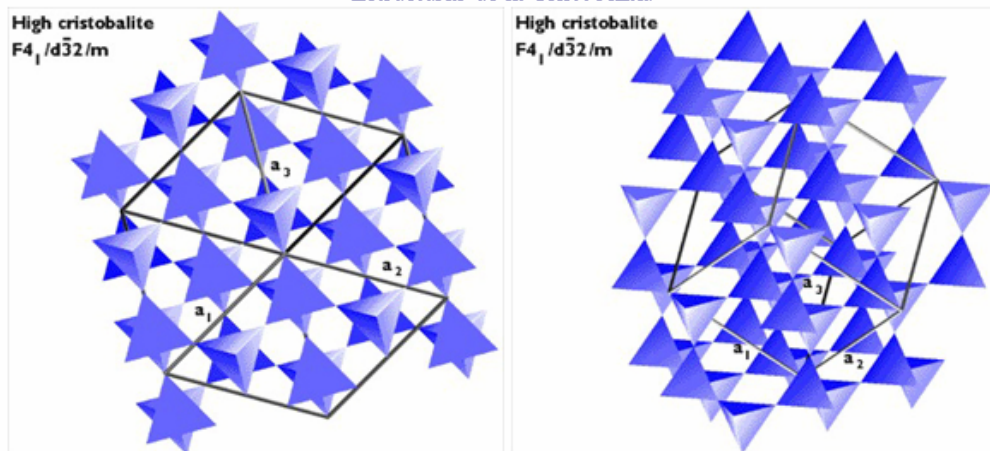


Estructuras de la Tridimita:



870°C

Estructuras de la Cristobalita:



1470°C

Fuente: [www.cec.uchile.cl](http://www.cec.uchile.cl)

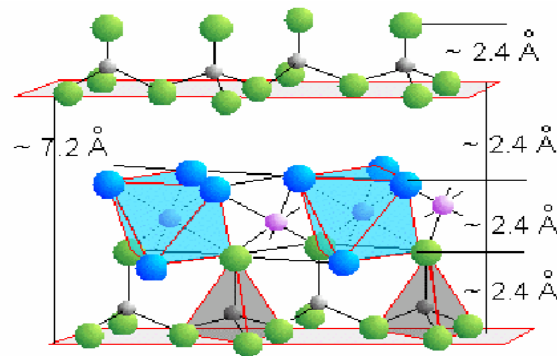
### 2.2.2.2 Grupo de la *Caolinita*

Son filossilicatos bilaminares dioctaédricos (Figura 13), con espaciado basal  $a \cong 7 \text{ \AA}$ , de fórmula  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . Pueden ser monoclinicos o triclinicos. Está formada por una capa de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de Al, dispuestas de tal forma que los vértices libres de los tetraedros están en uno de los planos aniónicos de los

octaedros. En el plano común de los tetraedros y octaedros, dos terceras partes de los aniones son oxígenos y un tercio son grupos (OH)<sup>-</sup>. En la capa octaédrica sólo las 2/3 partes de los huecos están ocupados por Al. El conjunto de la lámina tiene un espesor de 7.2 Å, lo cual puede ser observado en la Figura 10. Estas láminas son continuas a lo largo de los ejes *a* y *b* y se apilan en un orden determinado en el eje *c*. (Malagon, 1975).

Cuando la *caolinita* es calentada no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470° C momento en el que los iones OH<sup>-</sup> de la estructura cristalina comienzan a ser eliminados en forma de vapor de agua: Durante esta transformación se produce una pérdida de peso y una destrucción parcial de la estructura cristalina debido a la reorganización de los átomos, formándose una fase amorfa y meta-estable denominada *metacaolín*.

Figura 13. Estructura de la Caolinita



Fuente: AITEMIN, 2005.

El *metacaolín* presenta una regularidad bidimensional en el plano *x - y*, mientras que ésta no se mantiene en la tercera dimensión. La estructura de la *caolinita*, por tanto, persiste en el *metacaolín* con algunas modificaciones, pero el colapso de las hojas destruye su periodicidad normal. Este mineral no muestra las propiedades plásticas que desarrolla la *caolinita* al mezclarse con agua y su superficie específica es mayor.

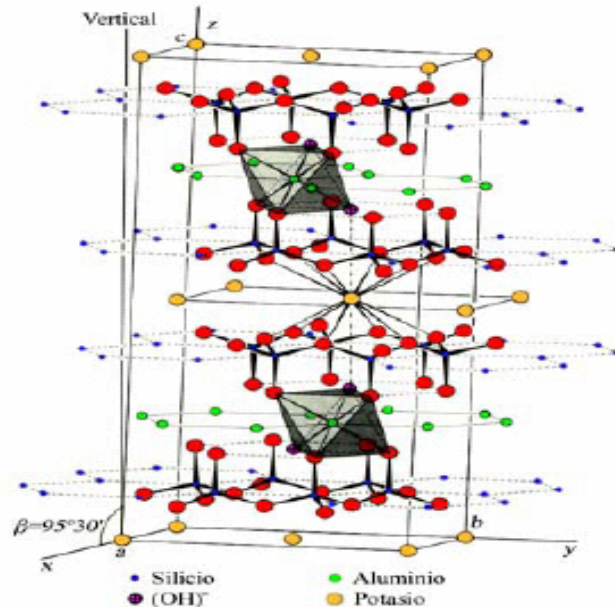
La *halloysita*, un tipo de *caolinita* hidratada, posee una capa de moléculas de agua interlamina por celdilla unidad, lo que hace que el eje *c* aumente de 7 a 10 Å. Presenta con frecuencia una morfología tabular al Microscopio Electrónico de Transmisión, debido por una parte a la diferencia de tamaños que tienen los ejes *a* y *b* y por otra al relajamiento que produce la capa de moléculas de agua entre los planos. La composición química de la *caolinita* es muy poco variable. Se han encontrado pequeñas cantidades de Fe, Cr, Ti, Mg y K, pero que probablemente corresponden a impurezas debido al tamaño pequeño de grano de los minerales del grupo de la *caolinita*. La *halloysita* sí puede presentar composiciones más variables con una mayor relación Al/Si. (AITEMIN, 2005).

### 2.2.2.3 Grupo de la *Illita*

La mayoría de las *illitas* (Figura 14),  $K_{1.5-1}Al_4(Si_{6.5-7}Al_{1.5-1})O_{20}(OH)_4$  son dioctaédricas, como la *moscovita*, pero se diferencian en que tienen un déficit de K y un exceso de Si con respecto a esta. Además, siempre presentan un tamaño de partícula inferior a 2 micras. Su estructura es similar a la de la *moscovita* y está formada por dos capas tetraédricas que coordinan entre su espaciado con una capa octaédrica; entre estas láminas se dispone el  $K^+$  y generalmente agua interlamina. El déficit de carga tetraédrica es menor que en la *moscovita*, por lo que tiene un menor contenido en cationes interlaminares.

La *illita* es un mineral muy frecuente como componente de sedimentos arcillosos. Suelen proceder de la degradación de micas o por transformación de *caolinita* y *feldespato* potásico. Se encuentra en sedimentos que han sufrido diagénesis o metamorfismo de grado muy bajo.

Figura 14. Estructura de la *Illita*



Fuente: AITEMIN, 2005.

Por encima de estas condiciones, se forma *moscovita* o *paragonita*. La presencia de *illita* y *caolinita* en un material arcilloso, confieren propiedades de plasticidad y resistencia mecánica en seco. La *illita* durante la cocción presenta una variación muy rápida de la porosidad y aumento brusco de la contracción (AITEMIN, 2005). A partir de los 400°C experimenta la pérdida del agua de cristalización, pero en este caso a diferencia de la *caolinita* persiste la estructura cristalina, no obstante aumenta la superficie específica y por lo tanto la reactividad. Entre los 900°C y los 1000°C se producen cambios cristalográficos y finalmente comienza la vitrificación, donde aparece la *mullita* aumentando la resistencia mecánica. (Niño, 2006).

### 2.2.3 Análisis térmico gravimétrico (TGA)

Entre las técnicas fundamentales de análisis térmico se encuentra el análisis termogravimétrico (TGA), donde a diferencia de las técnicas como la calorimetría

diferencial (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA) que miden los cambios de calor (energía) que tienen lugar en la muestra durante el análisis; el TGA detecta los cambios en el peso de la muestra. Los experimentos pueden hacerse variando la temperatura, a una cierta velocidad de calentamiento o con un programa preestablecido, o bien, midiendo la variación de peso en función del tiempo, a una cierta temperatura fija (isoterma). Los cambios de peso (fundamentalmente pérdidas) que se producen en la muestra pueden ser debidos a varias causas, implicando cada una de ellas un tipo diferente de estudio y una información específica de la muestra (Malagon, 1975). La información que se obtiene es bastante limitada y hay que realizar análisis por otras técnicas que además dan más información (AITEMIN, 2005).

#### **2.2.4 Calorimetría diferencia de barrido (DSC)**

Este método está basado en la aplicación de pares termoeléctricos, los cuales siguen las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en los materiales al ser sometidos a temperaturas ordenadamente crecientes y constantes. Los cambios que suceden en el material estudiado están en función de las reacciones que se presentan y en consecuencia se origina la corriente al llevarse una reacción ya sea exotérmica o endotérmica. Para poder aplicar al estudio de minerales el método térmico diferencial, estos deben ser técnicamente activos. (Malagon, 1975)

En esta técnica se mide los intercambios energéticos que se producen a lo largo de una curva de cocción, es decir, las transformaciones en las estructuras de los minerales presentes. Se obtiene más información que con el TGA, pero sin embargo la interpretación de los resultados es más complicada, ya que los procesos no se producen de manera aislada y muchas veces se superponen los picos. Se considera que sus aplicaciones más útiles se obtienen a altas temperaturas en las que es posible determinar la formación de nuevas especies cristalinas cerámicas, pudiendo determinar a qué temperatura esto se produce (AITEMIN, 2005).

### **2.2.5 Técnicas de Difracción.**

El estudio mineralógico puede realizarse de diversos modos utilizando una amplia diversidad de técnicas instrumentales. No obstante, la técnica más ampliamente empleada es la difracción de rayos X. Esta técnica resulta casi imprescindible a la hora de estudiar los minerales de la arcilla debido al ínfimo tamaño de partícula que presenta éste grupo de minerales, por lo general inferior a 8 micras.

Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos-X se encuentran, el de muestras policristalinas o técnica de polvo y la técnica de monocristal. La técnica de polvo es útil para estudiar aquellas especies o compuestos que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. Mediante ambas técnicas se pueden establecer los parámetros estructurales de un determinado cristal que es objeto de estudio.

**2.2.5.1 Técnica de monocristal o de cristal único** La característica común a todas las técnicas genéricamente llamadas de cristal móvil, es que la muestra está constituida por un pequeño monocristal, cuyo promedio más adecuado está comprendido en el intervalo de 0.06-0.5mm, aproximadamente. El monocristal se utiliza montado en un dispositivo goniométrico de precisión con el propósito de hacer posible que el cristal sea ubicado en una dirección previamente seleccionada y a su vez quede convenientemente orientado respecto a la dirección del haz de rayos-X incidente, donde la radiación empleada debe ser monocromática.

Un cristal puede ser definido como un sólido compuesto de átomos, iones o moléculas periódicamente ordenadas en el espacio. Del mismo modo, un cristal es una sustancia homogénea anisótropa, que ordinariamente se manifiesta con formas externas poliédricas, donde no todos los sólidos son cristalinos, algunos son amorfos (como ejemplo los vidrios), donde no existe un arreglo regular interno de sus átomos. Estos

estados materiales carentes del grado de ordenación típico del estado cristalino se caracterizan por su isotropía. Entre los conceptos de sólido cristalino y cuerpo amorfo, existe una extensa gama de sustancias con variados grados intermedios de ordenación. (Polonio, 1981)

**2.2.5.2 Técnica de polvo.** En los últimos años la utilidad del método de polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractómetro de Rayos-X (Cornelius y Cornelis, 1985). Este poderoso instrumento de investigación utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada. Esta técnica presenta características muy interesantes que permiten abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan o no es posible obtener en forma de monocristales. El estado de estas especies es el de agregado o polvo policristalino, encontrado en una gran variedad de sustancias que van desde los metales y aleaciones, hasta una gran mayoría de minerales y de productos químicos de síntesis existentes. El campo de aplicación más importante del método del polvo está en la identificación de fases cristalinas, cualitativa y cuantitativamente.

**El difractómetro de polvo.** El difractómetro de polvo es un instrumento que registra la información en un detector electrónico de radiaciones y es operado con la ayuda de una computadora; este detector está dotado de un sistema de movimiento continuo y uniforme, que le permite deslizarse a lo largo del intervalo angular donde se producen las reflexiones de Bragg. El perfil de difracción sencillamente, aparece formado por una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de los valores angulares,  $2\theta$ , de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos, o más exactamente, sus áreas, constituyen magnitudes representativas de las intensidades de las reflexiones.

Las ventajas del difractómetro y sus características se resumen así:

- Alta intensidad difractada
- Medidas de intensidad con buena precisión

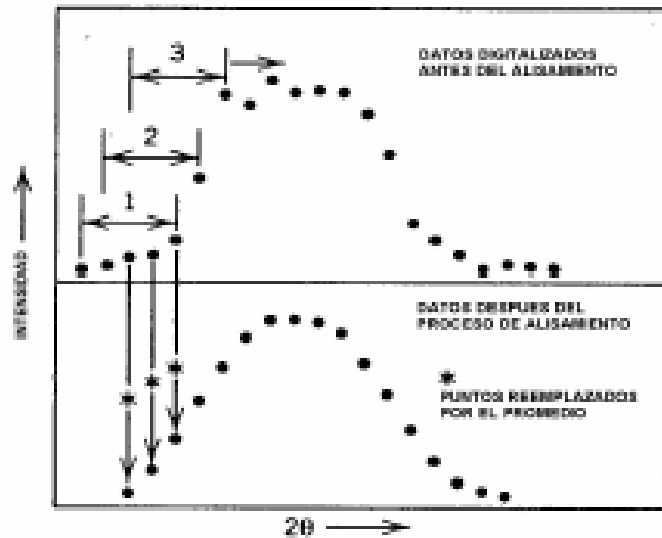
- Alta resolución en 2 $\theta$
- Automatización electrónica

**Tratamiento de datos.** Un patrón de difracción esta constituido a partir de un número de contribuciones las cuales incluye la difracción de longitudes de onda deseadas, dispersión y fluorescencia a partir de la muestra y portamuestra. El propósito del tratamiento de datos es extraer los datos útiles a partir del patrón experimental. Los pasos a seguir son: Alisamiento (*smoothing*), Sustracción del ruido de fondo (*background*), eliminación de  $K\alpha_2$  y asignación de picos.

**Alisamiento.** El proceso estadístico constante de la colección de datos introduce dispersiones aleatorias durante la formación de cada uno de los picos, debido a que este proceso se realiza en cuentas de señales difractadas y colectadas por un detector en el tiempo. Estas dispersiones se pueden remover parcialmente mediante alisamiento de los datos como se muestra en la Figura 15. Este proceso se desarrolla tomando una cierta cantidad de datos (puntos colectados que forman un pico en el perfil de difracción), donde el punto intermedio de datos es reemplazado por el promedio y luego el número de datos a seguir trabajando es incrementado en un dato repitiendo el proceso hasta que todo el perfil sea “*suavizado*”. Sin embargo el proceso de suavizado y el grado de alisamiento esta determinado por el conteo estadístico que el detector asocia con cada pico, la agudeza o definición de cada pico, la unicidad de cada pico y el número de datos seleccionado para suavizar cada pico. Por tanto todo el ajuste del perfil se realiza mediante el uso de polinomios cuadrados (Ecuación 1) que actúan como filtros digitales que realizan la interpolación entre los puntos seleccionados. El proceso se conoce como el método de mínimos cuadrados de Savitzky-Golay, donde se establecen los valores de  $a$ ,  $b$  y  $c$  para cada intervalo de datos (Jenkins and Snyder, 1996).

$$2\theta_{\text{Calc}} = a + b (2\theta_{\text{obs}}) + c (2\theta_{\text{obs}})^2 + d (2\theta_{\text{obs}})^3 \quad \text{Ec. 1}$$

Figura 15. Proceso estadístico del alisamiento de los datos



Fuente: Jenkins, 1996.

**Sustracción del ruido de fondo.** La radiación que incide sobre la muestra o al soporte de la muestra puede ser difractada, produciendo una radiación secundaria adicional a la radiación proveniente de la fuente de radiación. Por tanto la radiación X que alcanza al detector esta adicionalmente modificada. Entonces la facilidad de interpretación del difractograma resultante va a depender de la resolución del patrón y la relación señal/ruido dentro de ese patrón.

En general entre los factores más comunes que pueden producir un significativo ruido de fondo tenemos:

Dispersión generada por el porta muestra (generalmente es visto a valores bajos de  $2\theta$ , donde se produce una banda demasiado ancha).

La fluorescencia del espécimen (controlable con el uso de un monocromador).

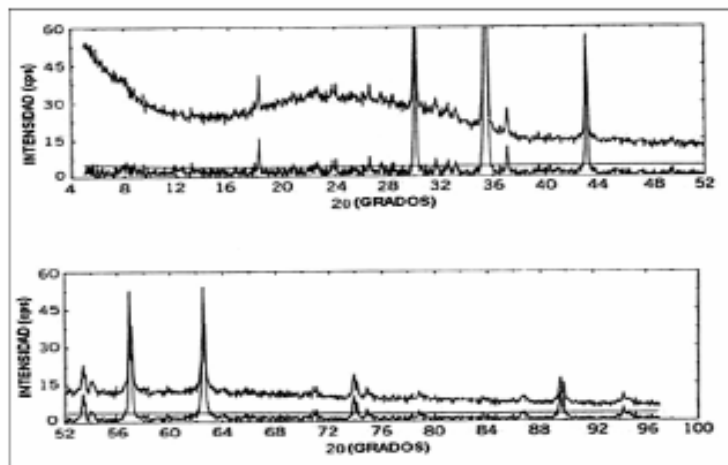
La presencia de cantidades significativas de material amorfo en la muestra.

Dispersión por el substrato utilizado para el montaje de la muestra (controlable con el uso de porta muestra. Zero background holders (ZBH)).

La dispersión de aire (que tiene un efecto grande a valores bajos de  $2\theta$ ).

Para la sustracción del ruido de fondo (Figura 16), se especifica un número de puntos que se consideran de ruido de fondo a bajos y altos ángulos de cada uno de los picos del perfil de difracción. Se obtiene un promedio de intensidades de estos puntos y se usa como la intensidad del ruido de fondo. Creándose un rango de interpolación a cada extremo del pico y esto nos da la formación de la recta a partir de la cual las intensidades por debajo de esta se consideran ruido de fondo y por tanto se eliminan.

Figura 16. Eliminación de ruido de un perfil de difracción



Fuente: Jenkins, 1996.

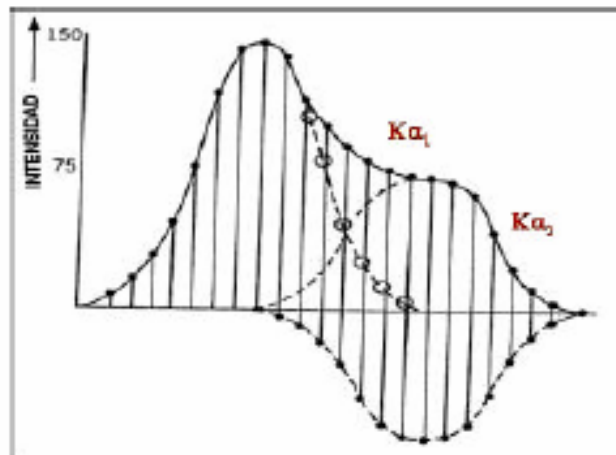
Este proceso se conoce como el método de **Sonneveld y Visser**, el cual utiliza un polinomio de mínimos cuadrados. Para una serie de muchos datos, el número de puntos de muestreo es un número entero en el rango de 150-250, y el tiempo de repeticiones puede ser un número entero entre 20 y 50. Si el ruido de fondo es también

plano, se puede incrementar los puntos de muestreo o reducir el tiempo de repeticiones o viceversa.

**Eliminación de  $K\alpha_2$ .** Los rayos-X incidentes constan de dos componentes  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  y la relación de sus intensidades son de 2:1 respectivamente. Estas dos componentes se manifiestan en el perfil de difracción como dobletes y por tal razón se hace necesario inicialmente realizar una correlación de la desviación del ángulo de difracción debido a  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , posteriormente separar los perfiles  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  y eliminar por último el perfil  $\alpha_2$  y así ubicar el pico de mayor intensidad  $\alpha_1$  (Figura 17).

Se utiliza el método de **Ranchinger**, en el cual se calcula el promedio de intensidades para las radiaciones  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  por mínimos cuadrados sobre todo el perfil de difracción usando una deconvolución de las dos radiaciones con transformada de Fourier.

Figura 17. Eliminación de  $K\alpha_2$ .



Fuente: Jenkins, 1996.

**Localización de los picos.** Este proceso se basa en un valor de intensidad umbral que se le asigna al programa, el cual es obtenido analizando primero la intensidad del fondo

o ruido del difractograma original. Los perfiles con intensidad mayor o igual que el valor umbral dado son identificados posteriormente, encuentra para cada uno de los picos el ancho máximo de la altura media (FWHM) y por último traza por el punto medio una perpendicular que une el tope del pico con la abscisa (2 $\theta$ ); y en esta forma es como se encuentra la posición del pico y su intensidad (Jenkins, 1996).

**Análisis cualitativo.** Cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico, independientemente que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla de sustancias, y realizado el proceso de búsqueda de picos, se continúa con la búsqueda por comparación con fichas preexistentes en el PDF (*Powder Diffraction File*) de la ICDD (*International Centre for diffraction Data*) que contiene información sobre más de 160.000 sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, etc. Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción o cuantitativo, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. El primero en idear un procedimiento sencillo para la clasificación y subsiguiente identificación de las sustancias cristalinas mediante sus diagramas de polvo fue Hanawalt en 1936 (Polonio, 1981).

El método de Hanawalt parte de la base de que más de una sustancia puede tener el mismo valor de  $d$  o uno muy cercano para la primera y segundas reflexiones más fuertes, y caracteriza cada sustancia por los valores de  $d$  de las tres reflexiones más fuertes, nombrándolas  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  respectivamente. Los valores de  $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$  junto con las intensidades relativas, son usualmente suficientes para caracterizar el perfil de un compuesto desconocido (Jenkins, 1996; Polonio, 1981).

**Preparación de la muestra.** Considerando los tres tipos de información que suministra un perfil de difracción (posiciones del máximo de difracción, intensidades del pico y la distribución de la intensidad como una función del ángulo de difracción) se escoge el

método de preparación de la muestra, el cual depende entonces del tipo de información deseada. Se debe tener un especial cuidado en el tratamiento de ésta para no alterar su estado físico, ya que por ejemplo, en el proceso de pulverización o molienda se puede inducir una descomposición o inversión polimórfica. La muestra se prepara para el análisis difractométrico, reduciéndola a un polvo fino, el cual se extiende uniformemente sobre la superficie de un portamuestra de zero background, utilizando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo, o también empleando un portamuestra de aluminio, el cual, luego de una suave presión manual es compactado. El llenado lateral o técnica de McMurdie (McMurdie, 1986), es probablemente el mejor método de empaquetamiento o llenado desarrollado hasta hoy. El método es similar al de llenado por detrás excepto que la muestra es cargada por uno de los lados (lado abierto) del portamuestra. A medida que la muestra se carga en el portamuestra se debe golpear contra una superficie sólida para que ésta se compacte y así los cristales quedan totalmente al azar evitando el problema de la orientación preferencial (Figura 18).

Figura 18. Montaje de la muestra por llenado lateral



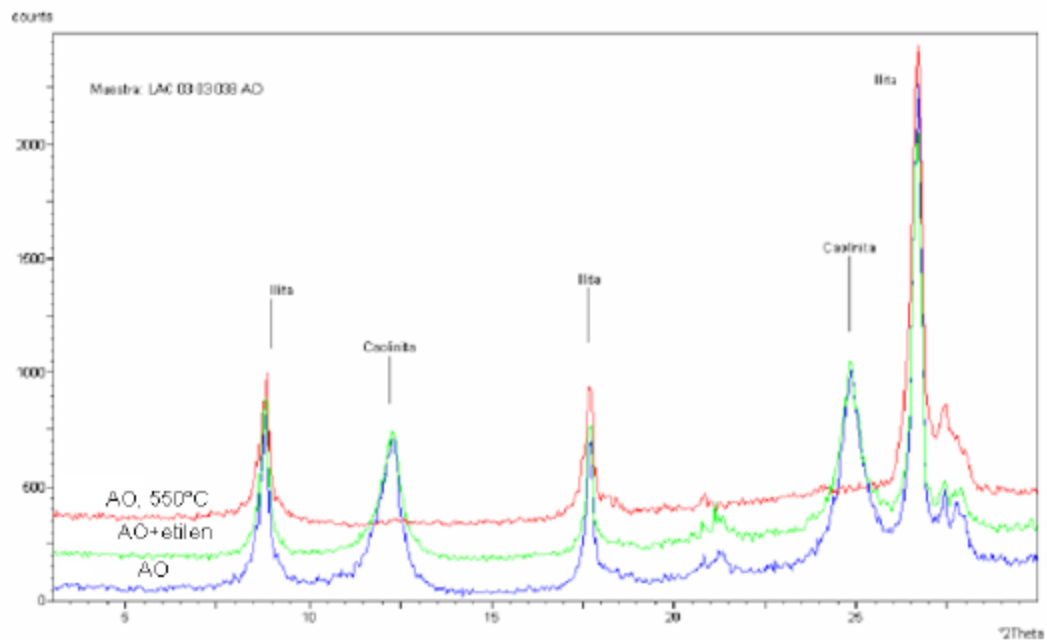
Fuente: Pinto, 2005.

Para el caso de caracterización de minerales arcillosos, es necesario preparar suspensiones de arcilla en agua. La suspensión se obtiene añadiendo a la muestra agua destilada (unos 100 g en 2 litros de agua, aproximadamente). Se agita durante 1

hora, dependiendo de la dificultad que presente la muestra en la disgregación, llevándose a un reposo inicial de 10 minutos, tras lo cual no deben presentarse signos de floculación, de ser así permanecerá por 24 horas en reposo, tiempo durante el cual, ocurrirá una separación de la fracción arcillosa en la superficie de la mezcla. La fracción arcillosa es llevada a un portaobjetos para ser analizada por los diversos métodos de identificación.

**Métodos de identificación de minerales arcillosos.** Los métodos de identificación consisten en tratamientos de intercambio iónico y saturación del espacio interlaminar de las arcillas, además de procesos térmicos de calcinación, con el fin de estudiar su comportamiento respecto a la variación del tamaño de celda que presentan. Estas variaciones son propias de cada tipo de mineral y por tanto son identificables en los difractogramas que contienen los perfiles de las mezclas a analizar. Un ejemplo de estos comportamientos se presenta en la Figura 19; aquí, la reflexión correspondiente a la *caolinita* desaparece del difractograma correspondiente a la calcinación a 550°C.

Figura 19. Variación en los picos por efectos de calcinación y saturación con etilenglicol

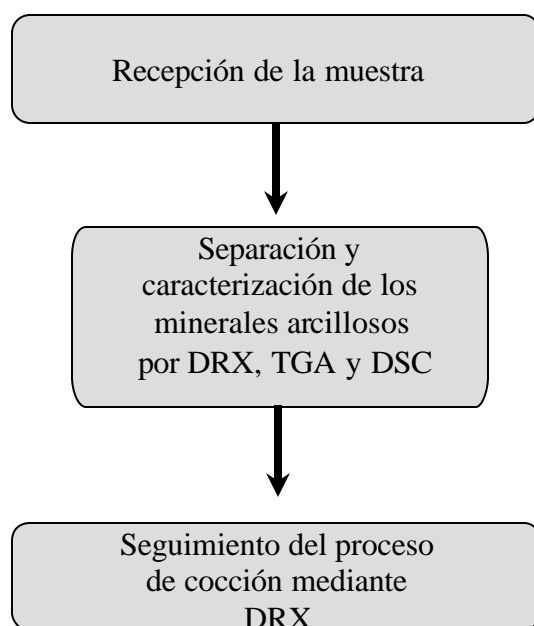


Fuente: AITEMIN, 2005.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se presenta una visión global de la parte experimental desarrollada en el presente trabajo (Figura 20).

Figura 20. Visión global del desarrollo experimental



#### 3.1 Recepción de la muestra.

En cada uno de los respectivos ensayos se utilizó una muestra representativa de la materia usada en la fabricación de baldosas por parte de la Ladrillera CasaBlanca, ubicada en la vía Zulia, San José de Cúcuta, Norte de Santander.

## 3.2 Separación y caracterización de los minerales arcillosos mediante DRX, TGA Y DSC

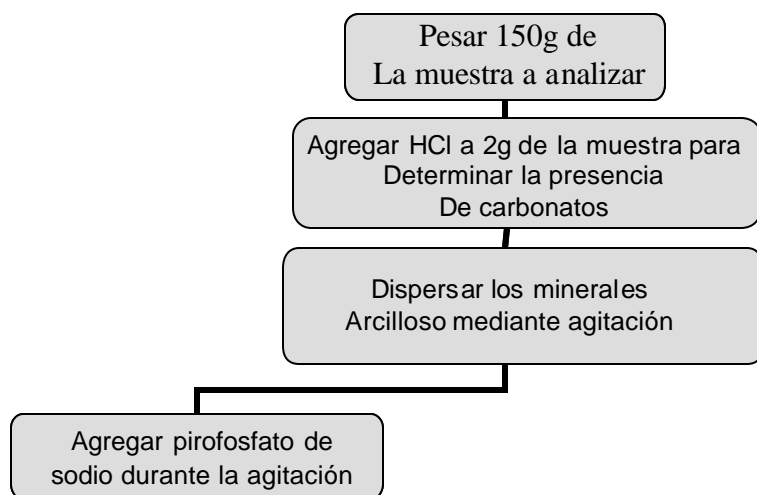
En esta etapa se realizó la identificación de los minerales presentes, con el fin de conocer los componentes y el comportamiento térmico de la materia prima a estudiar. Para ello se contó con las técnicas instrumentales de Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX), Análisis Térmico gravimétrico (TGA) y Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

### 3.2.1 Preparación de las muestras para análisis por DRX

Esta etapa consistió de dos pasos: montaje de la muestra mediante separación de la fracción arcillosa y montaje de la muestra sin tratamiento.

**3.2.1.1 Montaje de la muestra mediante separación de fracción arcillosa.** Este procedimiento se realizó con el fin de conocer los minerales de tipo arcilloso presentes. En la Figura 21 se presenta el diagrama del procedimiento utilizado.

Figura 21. Diagrama representativo correspondiente a la separación de la fracción arcillosa.



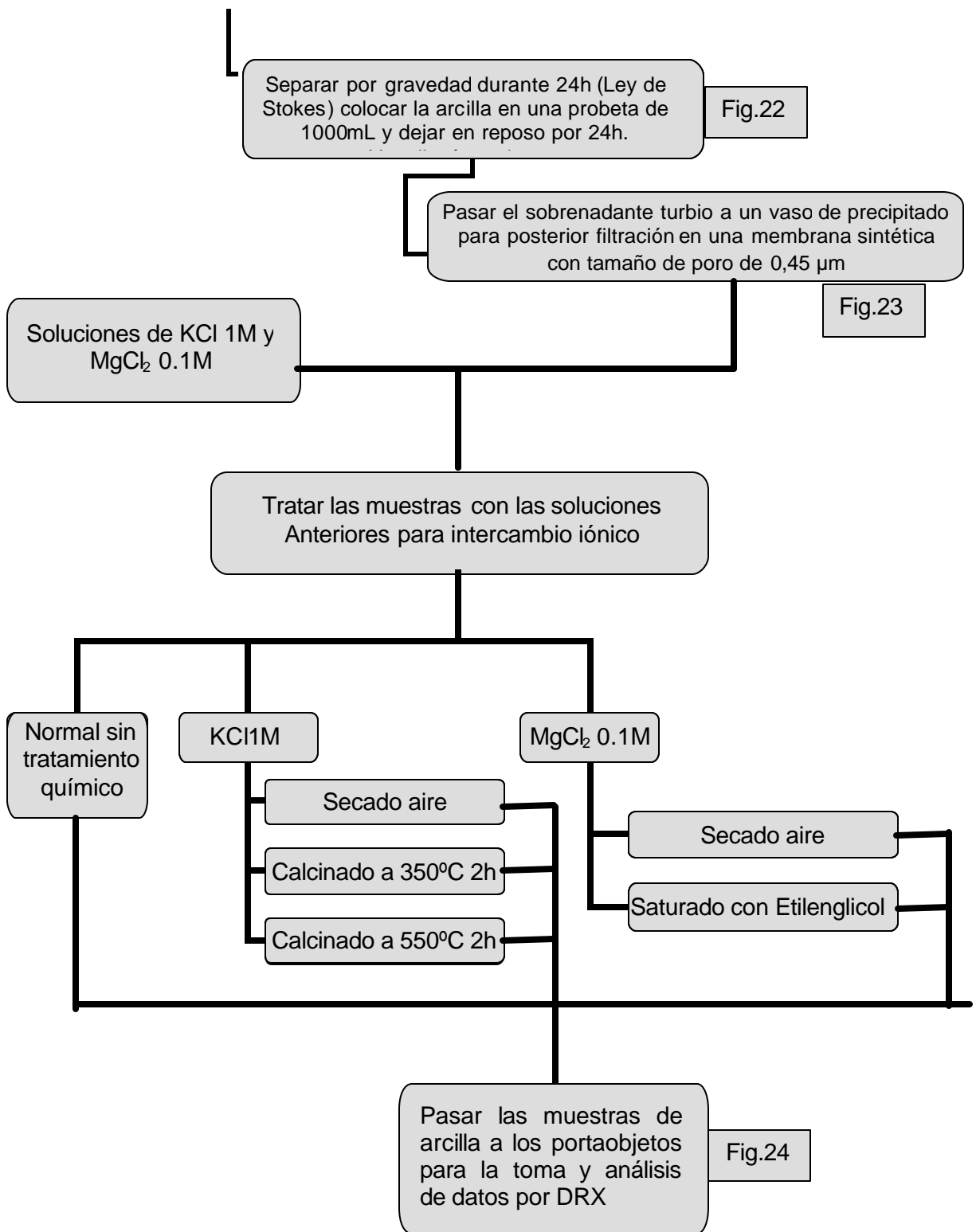


Figura 22. Separación de materiales arcillosos y no arcillosos.

A) Separación de la fracción arcillosa



B) Suspensión de minerales arcillosos



En la figura 22A se observa la separación de los materiales arcillosos y no arcillosos. Como se puede apreciar, la fracción arcillosa permaneció en suspensión (Figura 22B), a diferencia del cuarzo y el material amorfo, los cuales permanecieron sedimentados en la parte inferior del vaso.

Figura 23. Filtración de los minerales arcillosos

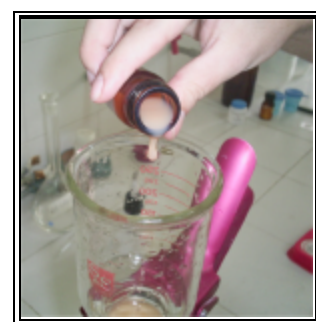
A) Membrana sintética



B) Filtración al vacío



C) Orientación



En la Figura 23 A, se aprecia el tipo de membrana sintética usada en el proceso de filtrado (tamaño de poro  $0.45\mu\text{m}$ ). En la Figura 23 B, se observa el sistema de filtración

al vacío usado en la obtención de muestras de minerales arcillosos orientados (Figura 23C).

Una vez obtenida la muestra de minerales arcillosos sobre el filtro (Figura 24A) se traslado a un portaobjetos para su posterior análisis por DRX, tal como se muestra en la Figura 24B.

Figura 24. Paso de la muestra de arcilla al portaobjetos

A) Minerales arcillosos orientados



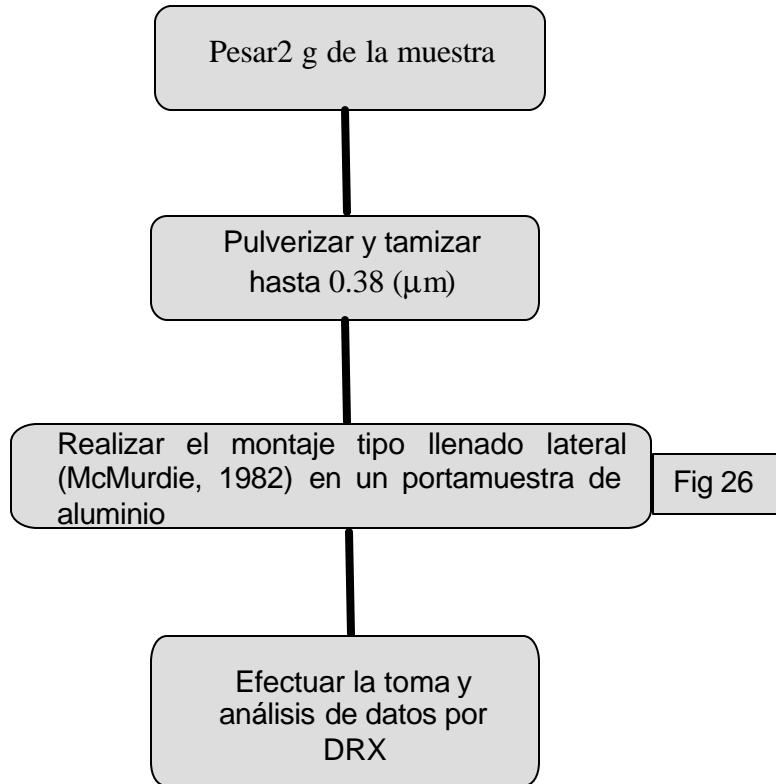
B) Traslado al portaobjetos



### 3.2.1.2 Montaje de la muestra sin tratamiento.

En este paso se pulverizó la muestra hasta un tamaño de partícula de  $0.38\mu\text{m}$  y se efectuó el montaje sin realizar sobre ella ningún tipo de tratamiento adicional. Este análisis se denomina análisis BULK. La Figura 25 muestra el diagrama correspondiente a la metodología usada.

Figura 25. Diagrama representativo correspondiente a la preparación de la muestra para análisis BULK.



En la figura 26 se observa el montaje tipo llenado lateral, mediante el cual se efectuó la toma de los datos de DRX a los minerales arcillosos y no arcillosos presentes en la muestra.

Figura 26. Montaje de llenado lateral



### 3.2.2 Toma de datos por DRX.

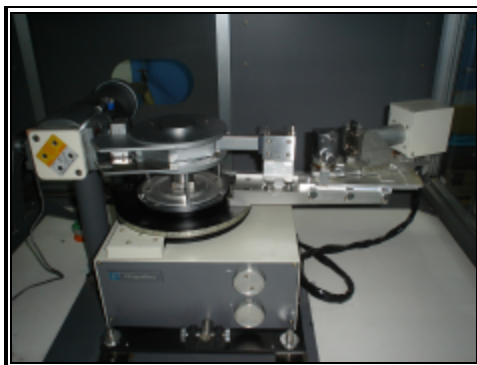
Las muestras obtenidas en los pasos anteriores fueron medidas bajo los patrones descritos en la tabla 3 y caracterizadas mediante comparación con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International centre for Diffraction Data* (ICDD).

Tabla 3. Parámetros de difracción

PARÁMETRO	DATOS
Radiación	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )
Voltaje	40 KV
Amperaje	20 mA
Rango de medición	2 – 70° (2?)
Tiempo de muestro / paso	2 s
Intervalo de muestreo	0.02° (2?)
Monocromador	Grafito
Rendijas	DS
	RS
	SS
	1°
	0.3°
	1 mm

La toma de datos se efectuó en un difractor marca RIGAKU modelo D/MAX III B, mostrado en la Figura 27, el cual se encuentra ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

Figura 27. Difractor de rayos x



### 3.2.3 Análisis Térmico gravimétrico.

Este análisis se realizó en una balanza termogravimétrica de marca TA Instruments modelo TGA 2050 (Figura 28) que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. El equipo de TGA, fue ejecutado bajo condiciones de una rampa de  $(5.0 - 50.0)^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde una temperatura ambiente hasta  $1000.0^{\circ}\text{C}$  con una resolución de  $100^{\circ}\text{C}$ . Para la toma de datos se usó un peso de muestra de  $(20-30)$  mg.

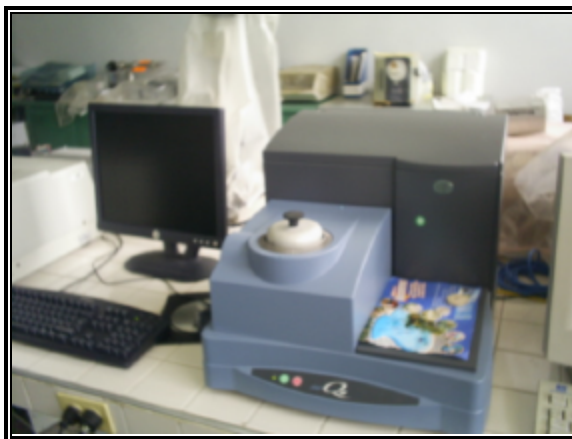
Figura 28. Equipo de análisis térmico gravimétrico



### 3.2.4 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido.

El análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizó en un equipo de marca DSC Q10 TA instruments (Figura 29), el cual se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. El equipo de DSC se operó bajo condiciones de  $(5.0 - 50.0)^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde una temperatura ambiente hasta  $550^{\circ}\text{C}$ . No se pudo realizar análisis por enfriamiento debido a la falta de unidad de refrigeración. La muestra que se usó para este experimento fue de  $(10.0 - 20.0)$  mg.

Figura 29. Equipo de análisis por calorimetría diferencial



### 3.3 Seguimiento del proceso de cocción

En esta etapa se realizó la construcción de probetas moldeadas con 18% de agua y dimensiones de 10cm de largo, 3cm de ancho y 2cm de espesor, con aproximadamente 120g de peso cada una, las cuales fueron llevadas a las temperaturas de 450, 550, 850, 950, 1000 y 1200°C, para su posterior análisis mediante DRX.

Los análisis efectuados por DRX se realizaron sobre las probetas llevadas a cada temperatura en el proceso de cocción, realizando de esta manera, el estudio de los efectos térmicos sobre los minerales presentes, especialmente arcillosos, que son los responsables de las propiedades de las baldosas fabricadas. De esta forma se realizó el estudio de las transformaciones de fase que se llevaron a cabo durante este procedimiento.

El diagrama correspondiente al proceso de cocción se presenta en la figura 30.

Figura 30. Diagrama correspondiente al proceso de cocción

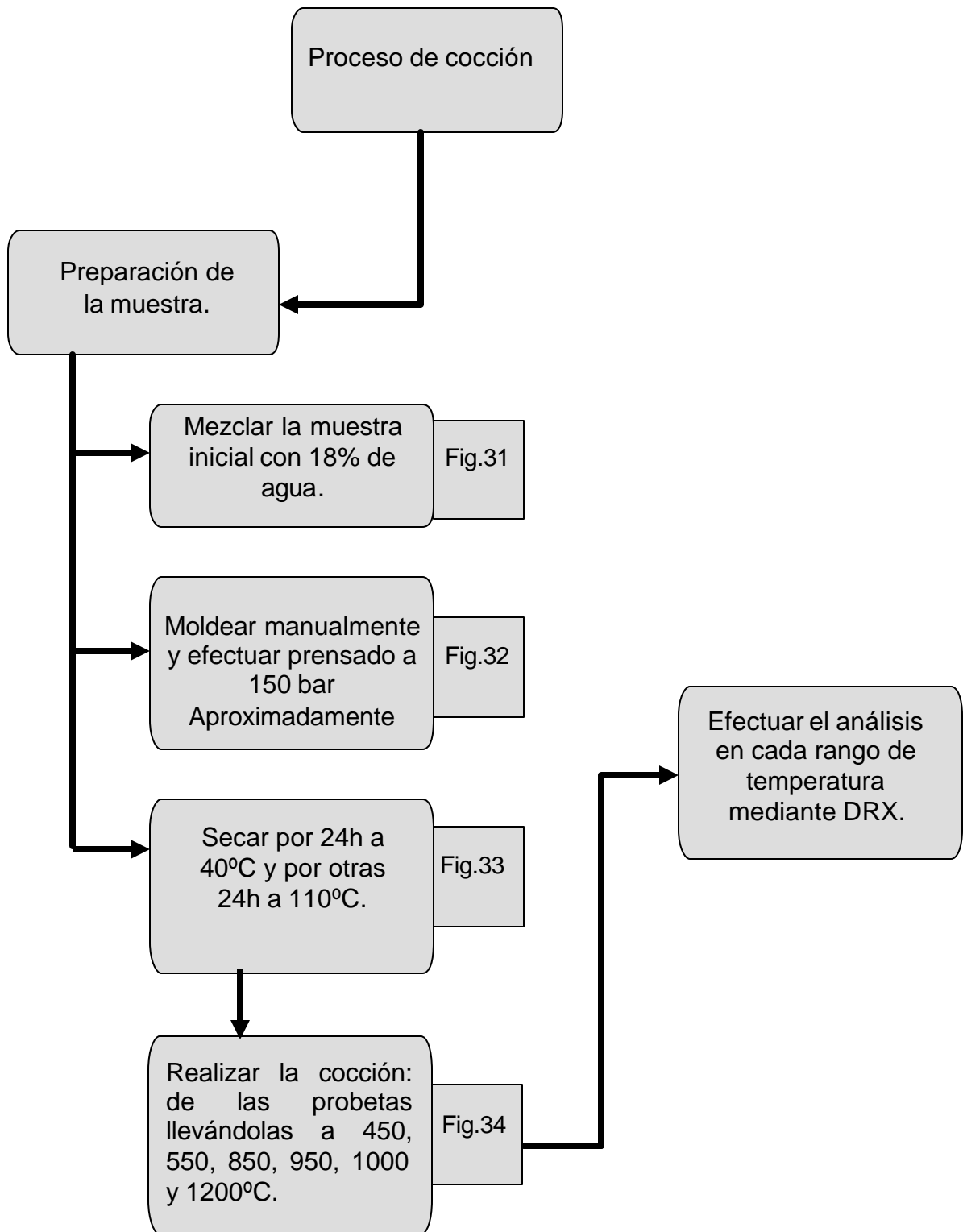


Figura 31. Mezcla de arcilla y agua.

A) Arcilla seca



+ H<sub>2</sub>O

B) Arcilla y agua al 18%



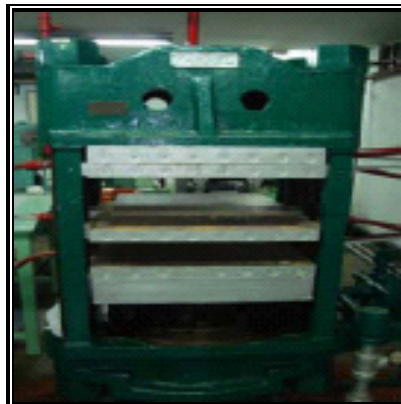
En la Figura 31A y 31B se aprecia la plasticidad que adquirió la arcilla al ser mezclada con agua. Esto facilitó el moldeo de las probetas (Figura 32 A) utilizadas en el proceso de cocción. Sobre la pasta de arcilla moldeada se ejerció una presión de 150 bar, con el fin de compactar y dar forma al material, para lo cual se usó una prensa FARREL-BIRMINGHAM, serie B 46088 (Figura 32 B), ubicada en la escuela de Ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander.

Figura 32. Moldeo de la pasta cerámica.

A) Moldeo manual de la pasta.



B) Prensa FARREL- BIRMINGHAM



La etapa de secado fue crucial en el correcto desarrollo del proceso de cocción, debido a que se evitó la pérdida de material por rompimiento de las piezas dentro de las muflas (Figura 34A y 34B). Para ello se usó una estufa marca DESPATCHT, modelo LEB 1-28 mostrada en la Figura 33, ubicada en la escuela de Ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander.

Figura 33. Estufa marca DESPATCHT, modelo LEB 1-28, usada en la etapa de secado



En la Figura 34 se aprecian la muflas usadas en los experimentos de cocción, en las cuales se usaron velocidades de calentamiento de  $1.83^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $5.82^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Figura 34. Muflas usadas en el proceso de cocción



A) Horno – mufla, marca TERRIGENO, modelo 0.8 serie 1499, el cual funcionó con electricidad a 220 voltios y una potencia de 2600 Watts; alcanzó temperaturas de  $1000^{\circ}\text{C}$  con resistencias eléctricas dispuestas en las cuatro paredes de la mufla .



B) Horno – mufla, marca THERMOLYNE, modelo FD 1525M, funcionó con electricidad a 120 voltios, una potencia de 2240 Watts y corriente de 18.5 amperios. Alcanzó temperaturas de 1000 °C.

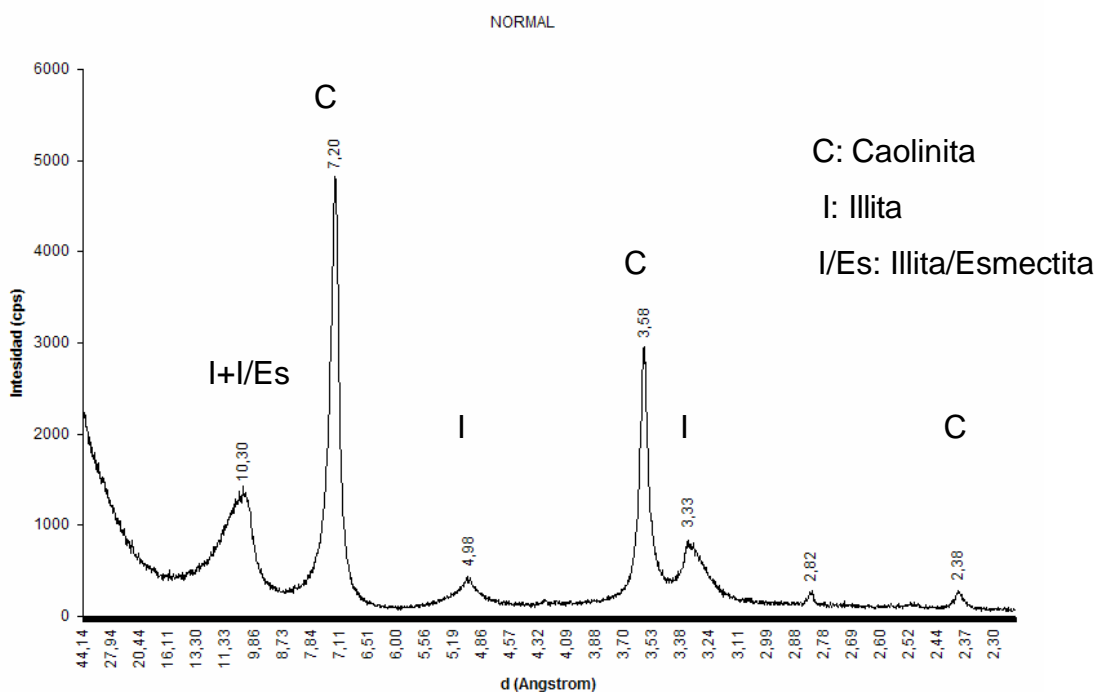
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta los resultados obtenidos a partir de la experimentación descrita en el capítulo anterior.

### 4.1 Separación y caracterización de los minerales arcillosos mediante DRX, TGA Y DSC

La separación de la fracción arcillosa se efectuó con el objetivo de realizar una correcta caracterización del material usado en la fabricación de baldosas y en el caso de esta investigación, el estudio de los efectos térmicos sobre los minerales que componen la materia prima. En la figura 34 se observa el difractograma correspondiente a la fracción arcillosa secada al aire sin tratamiento químico.

Figura 34. Fracción arcillosa secada al aire.



En la Figura 34 se observa la presencia de la *caolinita* bien cristalizada. Esto puede definirse por la buena definición de los picos correspondientes a las reflexiones 001, 002 y 003, localizadas en 7.20, 3.58 y 2.38 Ångstrom (Tabla 4). Debido a la proporción entre el tamaño de los picos, se puede deducir que la *caolinita* se encuentra como componente mayoritario entre los aluminosilicatos presentes.

Otro mineral arcilloso presente es la *illita*, la cual se encuentra en menor proporción respecto a la *caolinita* (quizás debido al hecho de que parte de ella se encuentra como interestratificado, lo cual se podrá observar en los difractogramas siguientes, correspondientes a los tratamientos). Las reflexiones correspondientes a su perfil de difracción son las 001, 002 y 003, ubicadas en 10.30, 4.98, y 3.33 Ångstrom (Tabla 4). La reflexión correspondiente al interestratificado se encuentra solapada con la reflexión 001 de la *illita*, ubicada en 10.30 Ångstrom.

Tabla 4. Picos correspondientes a la fracción arcillosa secada al aire

Mineral	Reflexiones (Å)
<i>Caolinita</i>	7.20
	3.58
	2.38
<i>Illita</i>	10.30
	4.98
	3.33
Interestratificado	10.30

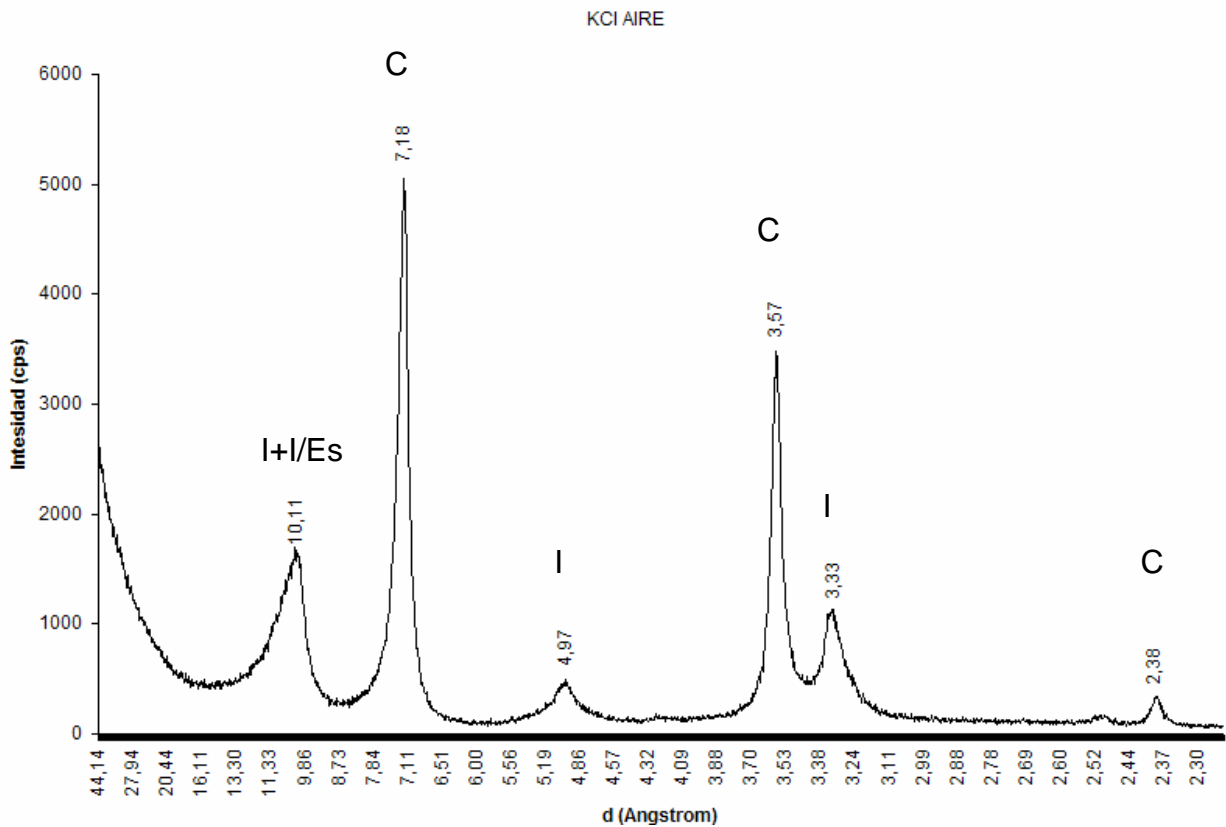
El primer tratamiento de identificación llevado a cabo fue la saturación con potasio. Aquí ocurrió un intercambio iónico entre los cationes intercambiables de las estructuras

moleculares de los minerales arcillosos y el  $K^+$ , modificándose de tal manera, el tamaño de la celda unidad, para lograr un corrimiento del pico correspondiente a la reflexión 001 de las especies cristalinas, generalmente de tipo *esmectítico*, y después de una comparación con los resultados de trabajos anteriores respecto a identificación de arcillas, fue posible determinar la clase de estructura expansible que se posee en la muestra.

A continuación (Figura 35) se observa el difractograma correspondiente a la saturación con  $K^+$ . Aquí es posible observar que para el caso de la *illita* y la *caolinita*, no se observa corrimiento alguno en los picos correspondientes a sus reflexiones, determinándose de tal manera que la *caolinita* no posee cationes *interlaminares* que sean intercambiables con el  $K^+$ . Por su parte la *illita* tiene cationes  $K^+$  en la zona interlaminares, ejerciendo el papel de estabilización de carga entre las láminas, siendo de tal manera no apto para sufrir intercambio, ya que se encuentra fuertemente enlazado a las cargas negativas de los oxígenos pertenecientes a los tetraedros que lo rodean. Esto se observará con mejor claridad en el intento fallido de intercambiar al ión  $K^+$  por  $Mg^{2+}$ .

En el difractograma se puede observar que el pico ubicado en 10.11 Ångstrom se perfila de forma más definida, debido a un corrimiento notable, que evidencia la presencia de un mineral expansible, que para el caso debe ser un interestratificado y no un mineral puro, ya que debería haberse observado una reflexión por encima de 10 Ångstrom (entre 12-15 Å) en el difractograma (Figura 34) correspondiente a la reflexión 001 de este tipo de minerales. El corrimiento del pico solapado con la primera reflexión de la *illita* hacia valores menores en Ångstrom, muestra la disminución en el tamaño de la celda unidad correspondiente al interestratificado, el cual debe ser de tipo *illítico* / *esmectítico*, debiendo contener mayor proporción de *illita*.

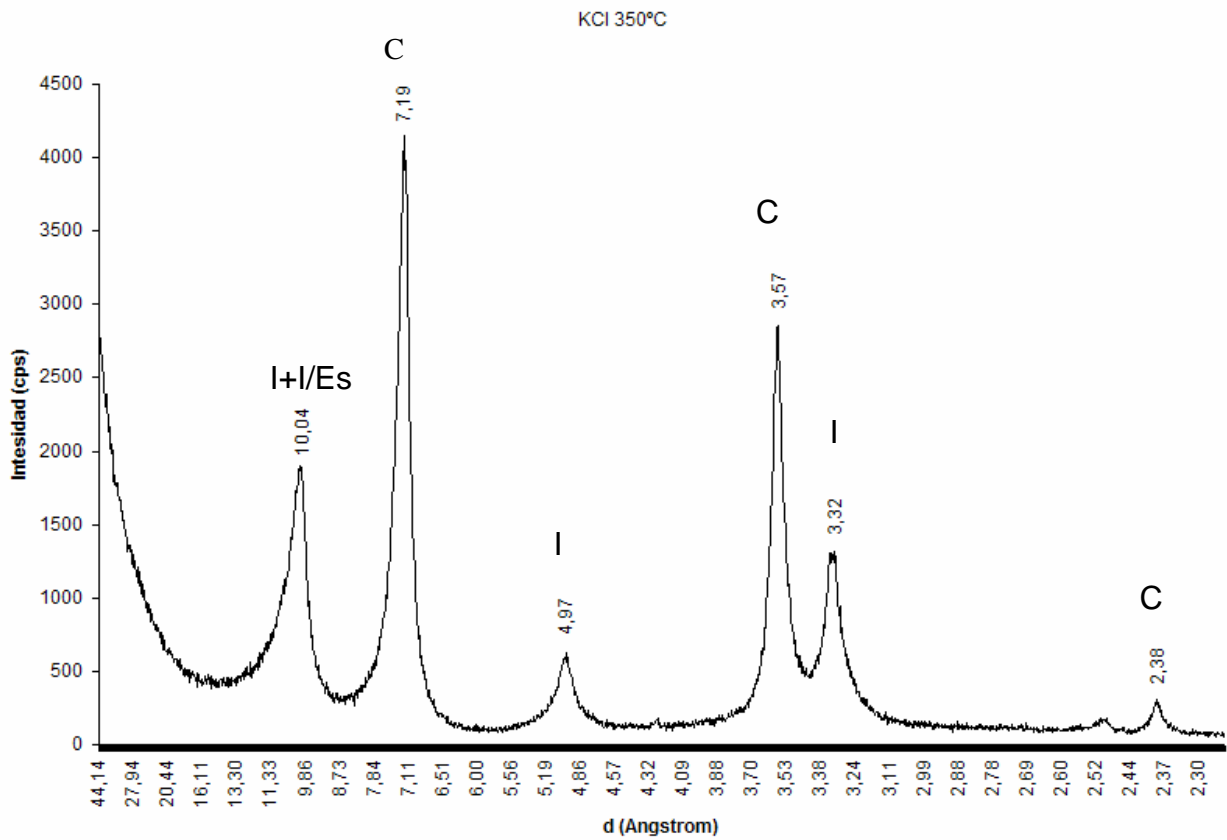
Figura 35. Fracción arcillosa tratada con  $K^+$  y secada al aire



En los siguientes difractogramas se aprecia la cocción de las muestras de arcilla que han sido tratadas con  $K^+$ , las cuales han sido llevadas a las temperaturas de 350 °C y 550°C (Figura 36 y 37 respectivamente).

Es posible observar en la calcinación a 350°C (Figura 36), que el pico ubicado en 10.04 Ångstrom se hace más agudo. Esto se debe a la salida de moléculas de agua, en forma de vapor, de los espacios interlaminares del interestratificado, lo cual hace que ocurra un corrimiento hacia la derecha al disminuir el tamaño, en Ångstrom, de la celda unidad del mineral, ocasionando un solapamiento con el pico correspondiente a la reflexión 001 de la *illita*. Como se observa, las reflexiones de la *illita* y de la *caolinita* permanecen invariantes a los respectivos tratamientos efectuados hasta el momento.

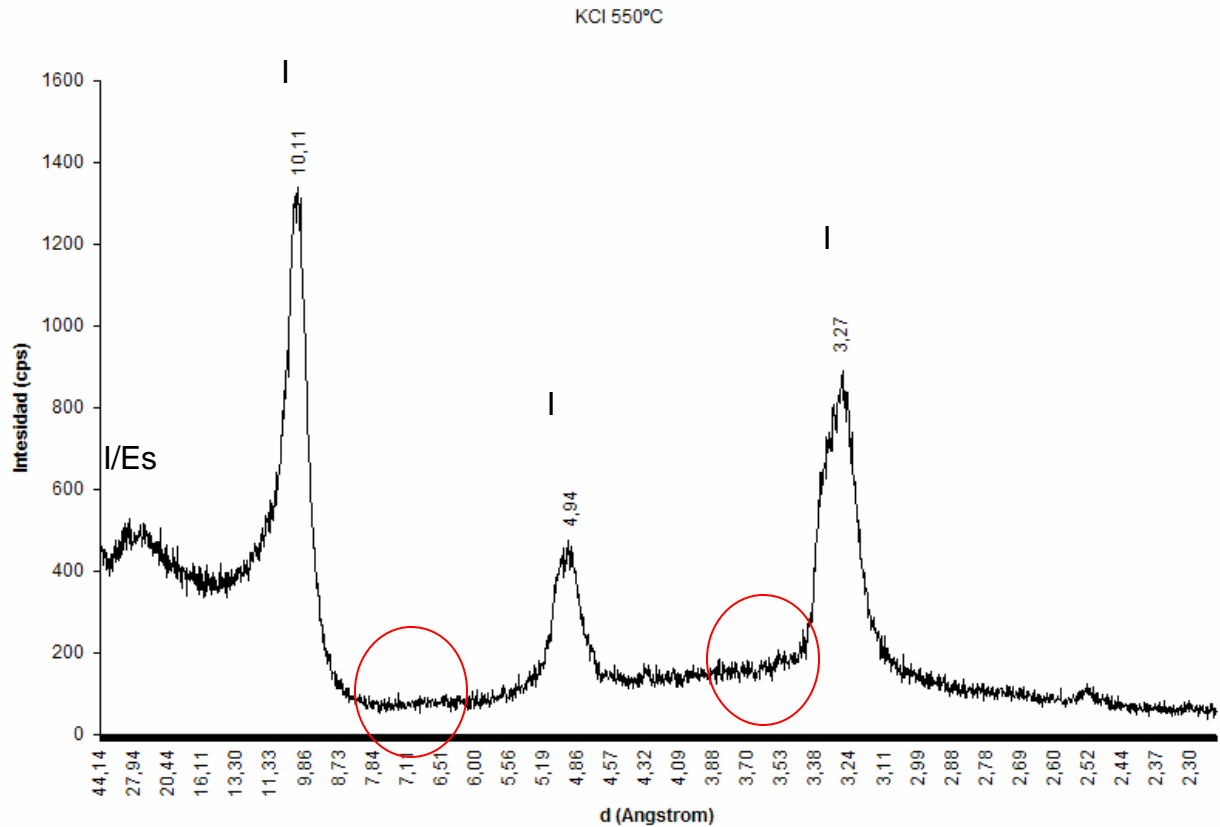
Figura 36. Fracción arcillosa tratada con K<sup>+</sup> y calcinada a 350°C



En la Figura 37 se aprecia la variación de la *caolinita* al tratamiento térmico de calcinación a 550°C.

Las reflexiones correspondientes a la *caolinita* desaparecieron del difractograma (marcado con rojo), debido al cambio en la estructura cristalina del mineral, transformándose en lo que se conoce comúnmente como *metacaolín*, un mineral sin estructura cristalina definida, es decir amorfo, para el cual no se registra un perfil de difracción, ya que por su condición no difracta los Rayos X. Por su parte, la reflexión ubicada en aproximadamente 24-27 Ångstrom corrobora la presencia de interestratificados de tipo illítico / esmectítico. Por su parte, los picos mal formados correspondientes a la *illita*, demuestran un mineral mal cristalizado.

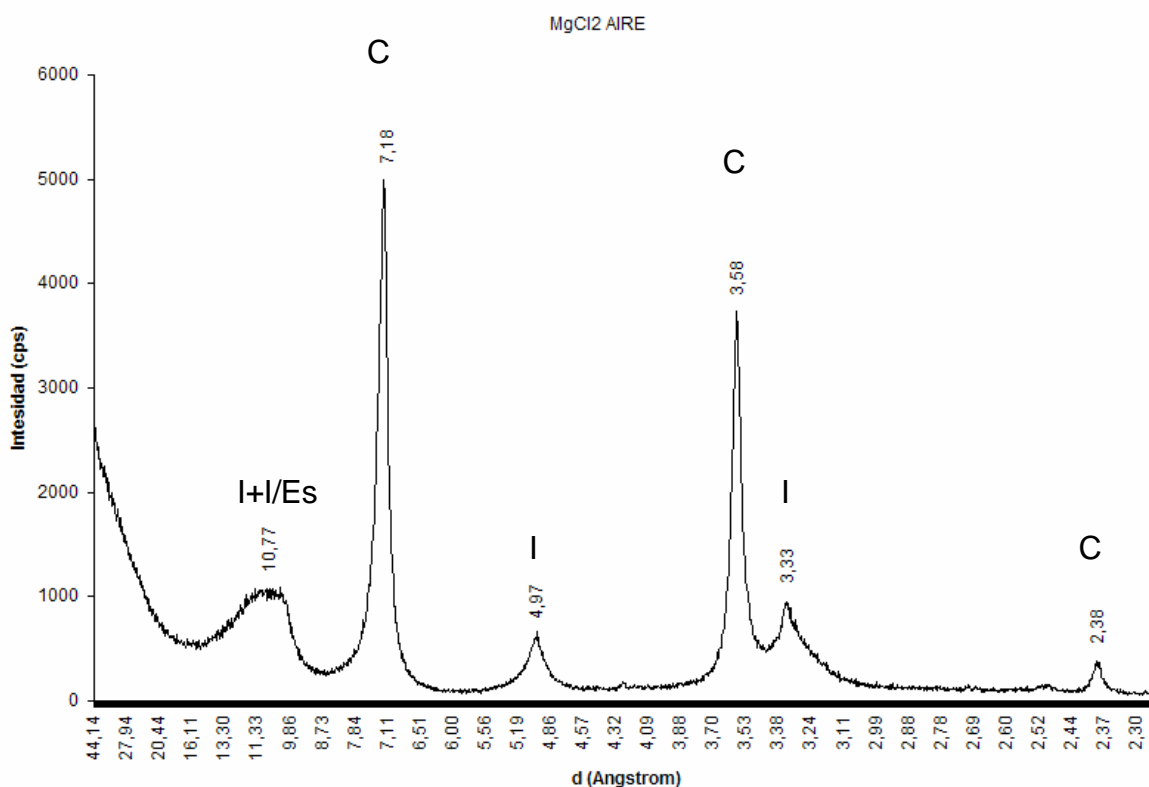
Figura 37. Fracción arcillosa tratada con  $K^+$  y calcinada a  $550^\circ C$



Las Figuras 38 y 39 muestran el tratamiento final correspondiente a la saturación con  $Mg^{2+}$  y posteriormente con etilenglicol.

En la Figura 38 se evidencia la neutralidad de la *illita* y la *caolinita* a los diversos tratamientos (excepto esta última que se transforma a *metacaolín* en los  $550^\circ C$ ), además de la pérdida de definición del pico correspondiente a 10.77 Ångstrom, lo cual se debió al corrimiento a mayores valores en Ångstrom de la reflexión correspondiente al interestratificado al sufrir el intercambio iónico con  $Mg^{2+}$ .

Figura 38. Fracción arcillosa tratada con  $Mg^{2+}$ .

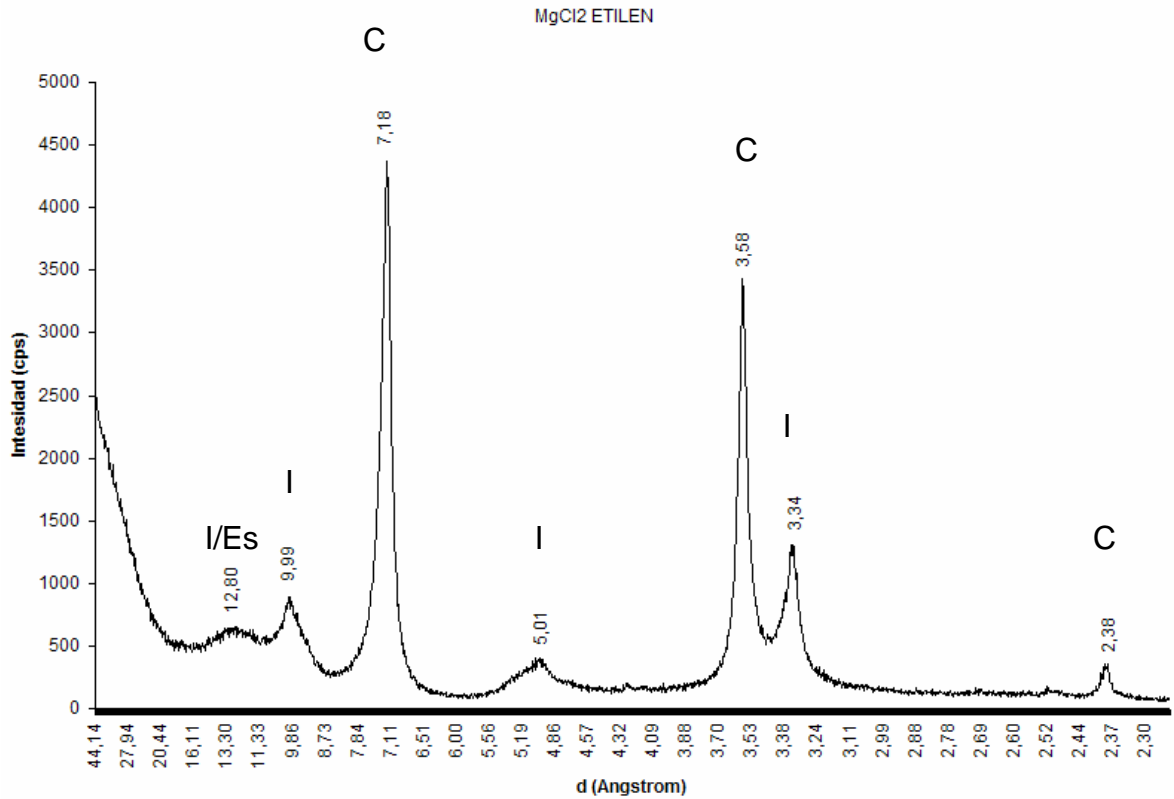


La presencia de interestratificados se hace más contundente en la figura 39, en la cual se efectúa una separación de las reflexiones correspondientes al interestratificado y a la *illita*, debida a la saturación de la zona interláminar con etilenglicol, lográndose un aumento en el tamaño de la celda unidad del interestratificado y de esta manera el corrimiento de la reflexión.

Debido a que la migración del pico se realiza hacia valores en Ångstrom entre 12-13, se puede definir que se trata de un interestratificado de tipo *illítico / esmectítico* en proporciones 70% / 30%.

En la Figura 39 se aprecia la cantidad real de *illita* presente en la muestra, gracias a esta separación.

Figura 39. Fracción arcillosa tratada con  $Mg^{2+}$  y saturada con etilenglicol.



En la Figura 39 se aprecia el pico de la *illita* más definido. Una vez más se aprecia la magnitud de las reflexiones 001 y 002 de la *caolinita*, evidenciándose como aluminosilicato presente en mayor proporción, lo cual fue muy importante para las propiedades mecánicas del material cocido a altas temperaturas, como se observará más adelante. En la Figura 36, la intensidad del pico ubicado a aproximadamente 10 Ångstrom posee aproximadamente 2000 cps (cuentas por segundo) de intensidad debido al solapamiento de la reflexión 001 de la *illita* con la del interestratificado, a diferencia del valor de aproximadamente 1000 cps presentado en la Figura 40 en la cual se han separado estos minerales.

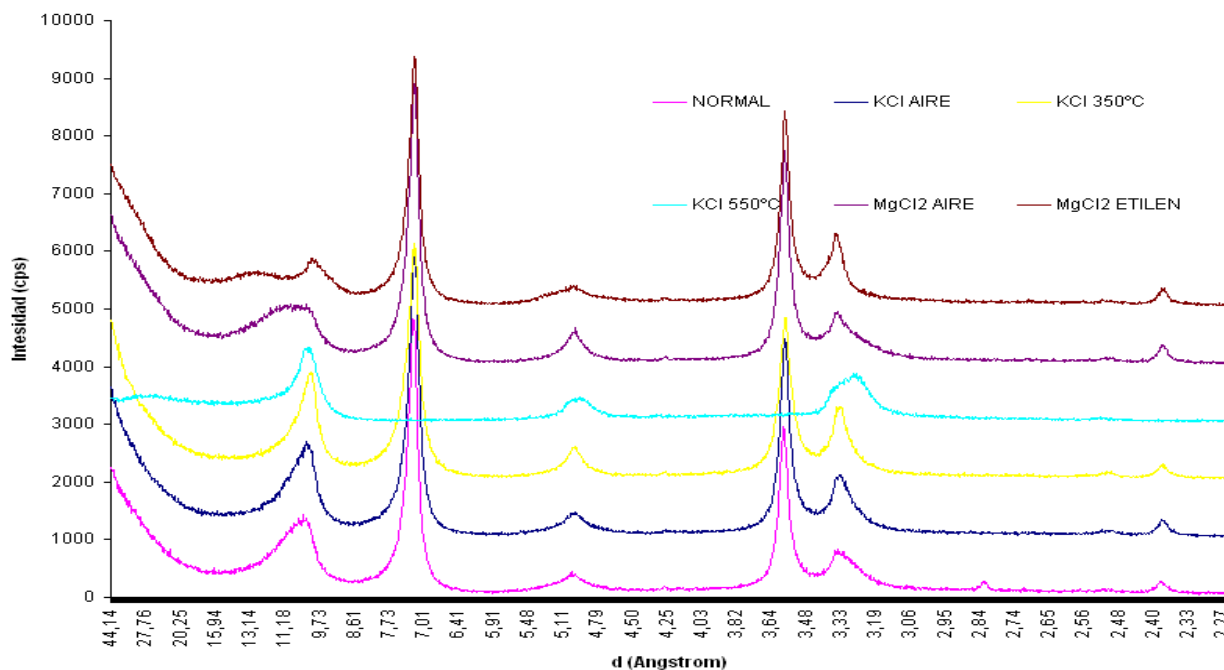
Se efectuó la semicuantificación de los minerales arcillosos presentes, basándose en las intensidades relativas de los picos presentes en los difractogramas. Esta información se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Semicuantificación de los minerales arcillosos.

MINERAL	PORCENTAJE (%)
<i>Caolinita</i>	68.8
<i>Illita / Esmectita</i>	17.4
<i>Illita</i>	13.8

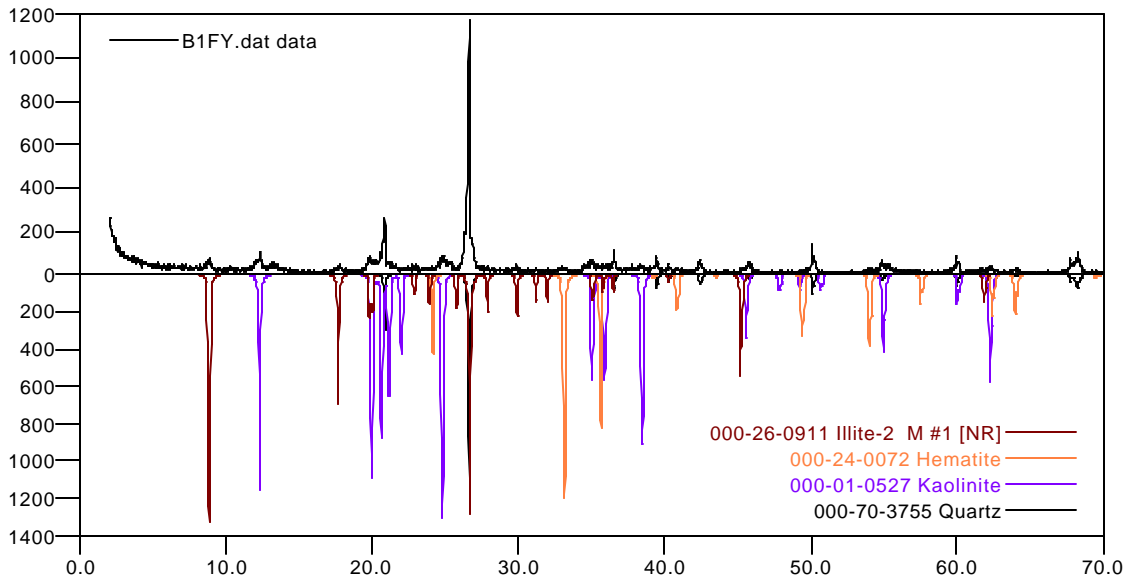
En la Figura 40 se observa la comparación de todos los tratamientos realizados a la fracción de minerales arcillosos.

Figura 40. Tratamientos Químicos y térmicos de la fracción arcillosa.



Los resultados que hasta ahora se han presentado, se obtuvieron de la caracterización realizada al material que ha sido objeto de estudio, mediante separación de la fracción arcillosa, la cual ha sido necesaria para facilitar el análisis cualitativo. En la Figura 41 se presentan los resultados del análisis cualitativo BULK, es decir, de la muestra sin tratamiento.

Figura 41. Análisis cualitativo



Fuente: Software SEARCH MATCH.

Al realizar la toma de datos del perfil de difracción de Rayos-X de muestras policristalinas, se confirmó que la muestra correspondiente a la materia prima contiene *caolinita* e *illita*, además de óxidos de hierro, *cuarzo* y material amorfo.

Los resultados se obtuvieron mediante una comparación del perfil de difracción obtenido con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International centre for Diffraction Data* (ICDD).

En la Figura 41, es posible observar la gran intensidad del pico correspondiente al *cuarzo*, lo cual evidencia la superioridad en cuanto a cantidad de mineral, respecto a los

demás minerales presentes, demostrándose de tal manera, que el cuarzo es el componente mayoritario en la muestra, superando notablemente a los aluminosilicatos identificados. Esta gran diferencia hace que los picos, que son reflexiones de los minerales arcillosos, posean poca intensidad, debido a que el tamaño del pico es proporcional a la cantidad de especie cristalina presente, logrando de esta manera que se dificulte la completa identificación de estos minerales. Es por esta razón que se necesitó realizar la separación de la fracción arcillosa con anterioridad, y de tal manera obtener perfiles de difracción correspondientes solo a los aluminosilicatos presentes y confirmar su presencia mediante los tratamientos efectuados.

### **Análisis térmico gravimétrico y análisis por calorimetría diferencial de barrido.**

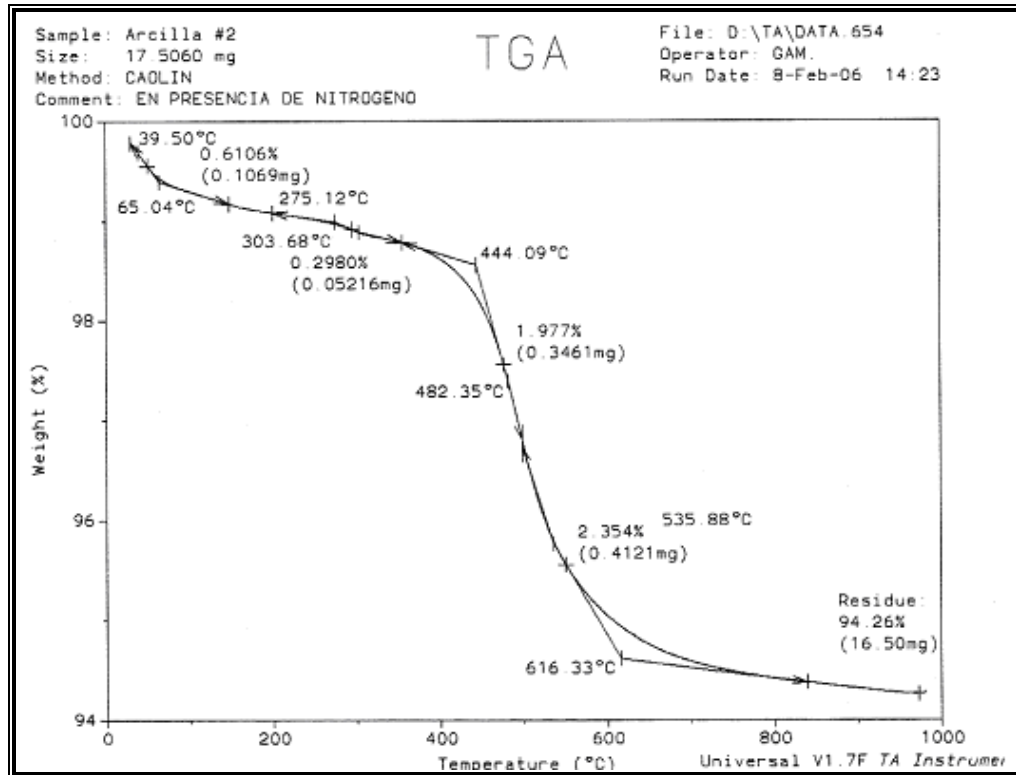
A continuación se presentan los resultados obtenidos por tratamientos térmicos de la muestra inicial. Entre estos, se tiene el análisis térmico gravimétrico y el análisis por calorimetría diferencial de Barrido.

En la Figura 42 se observa el resultado de las medidas por análisis térmico gravimétrico al material de estudio sin tratamientos químicos ni físicos. Con esta técnica se logró determinar el comportamiento de la muestra a los efectos térmicos, medido en porcentaje de agua perdida durante el aumento de la temperatura.

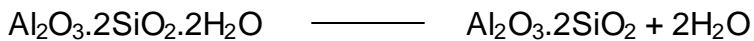
La curva de análisis térmico puede analizarse de acuerdo con la salida de agua del mineral.

La mayor cantidad de agua se pierde en el rango entre 400 y 600°C. Esto se debe a la salida de agua de constitución de los minerales arcillosos presentes en la muestra, que para el caso corresponde a la *caolinita* (lo cual ocasiona contracciones en la pieza), para la cual satisface correctamente la curva reportada en (Malagon, 1975) mostrada en la Figura 43.

Figura 42. Gráfica correspondiente al análisis térmico gravimétrico.



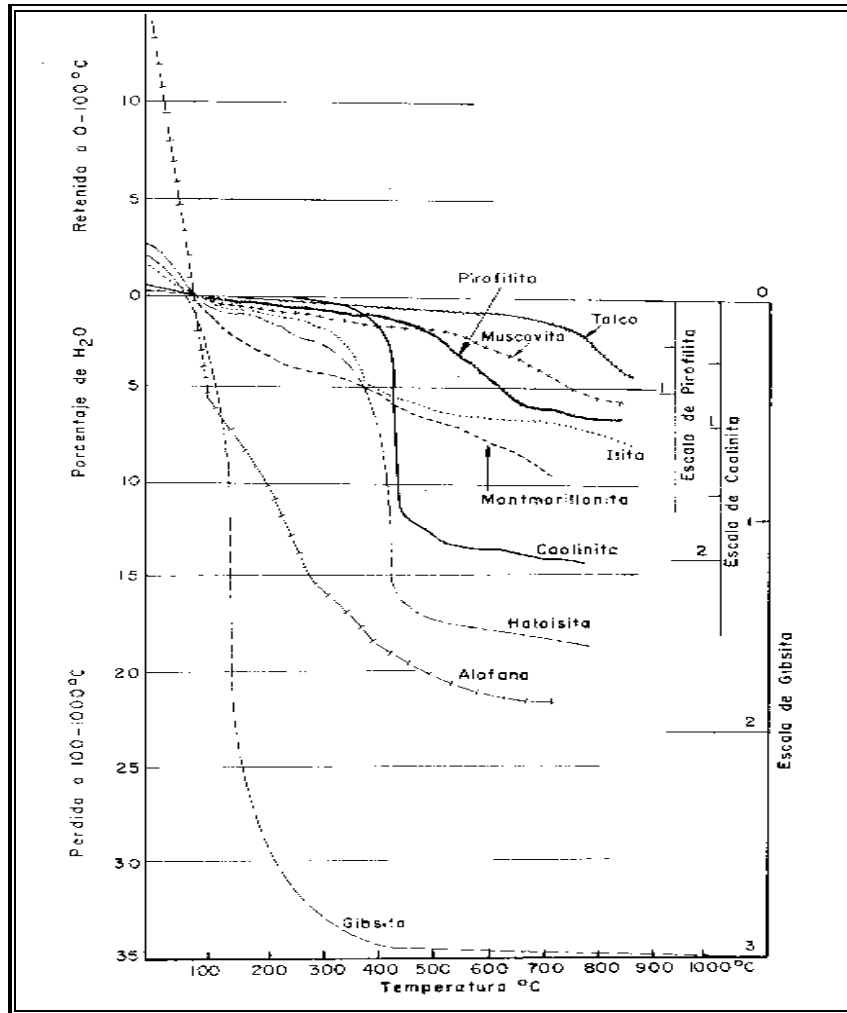
La reacción que tiene lugar en la estructura de la *caolinita* es la siguiente:



Durante esta transformación se produjo una pérdida de peso y una destrucción parcial de la estructura cristalina debido a la reorganización de los átomos, formándose una fase amorfa y meta-estable denominada *metacaolín*.

El intervalo comprendido entre 100 y 400 °C es característico de la pérdida de agua en la estructura de la *illita* como se muestra en Figura 42 y 43.

Figura 43. Curva de deshidratación de algunos minerales.

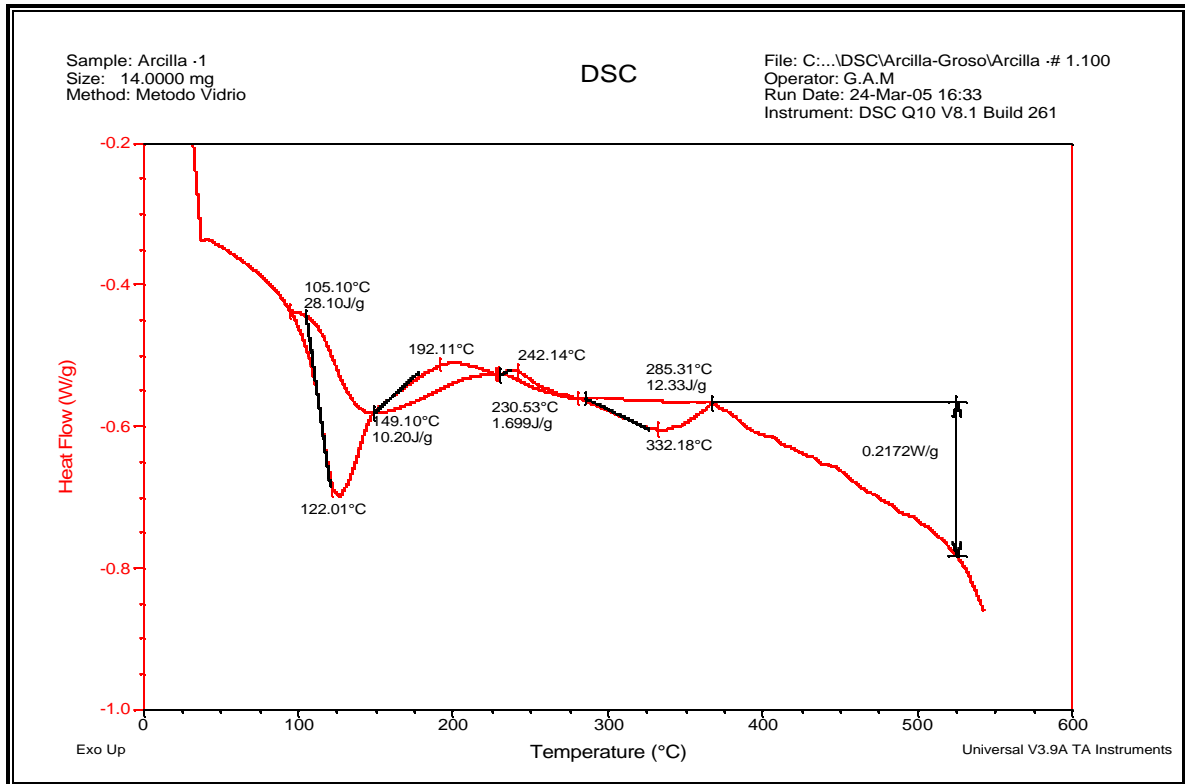


Fuente: Malagon, 1975, p 453.

En la figura 44 se observa la gráfica correspondiente al análisis por calorimetría diferencial de barrido. Aquí puede observarse una endoterma en el intervalo de temperatura correspondiente entre 100-150°C. Esto se debe a la liberación, en forma de vapor, del agua adsorbida. La segunda endoterma se inicia a 400°C, tendiendo a pronunciarse hacia los 550°C, correspondiendo al rompimiento de la fase cristalina de la *caolinita*, ocurriendo la formación del *metacaolín*. Desafortunadamente las limitaciones del equipo impiden observar la segunda endoterma con claridad, además

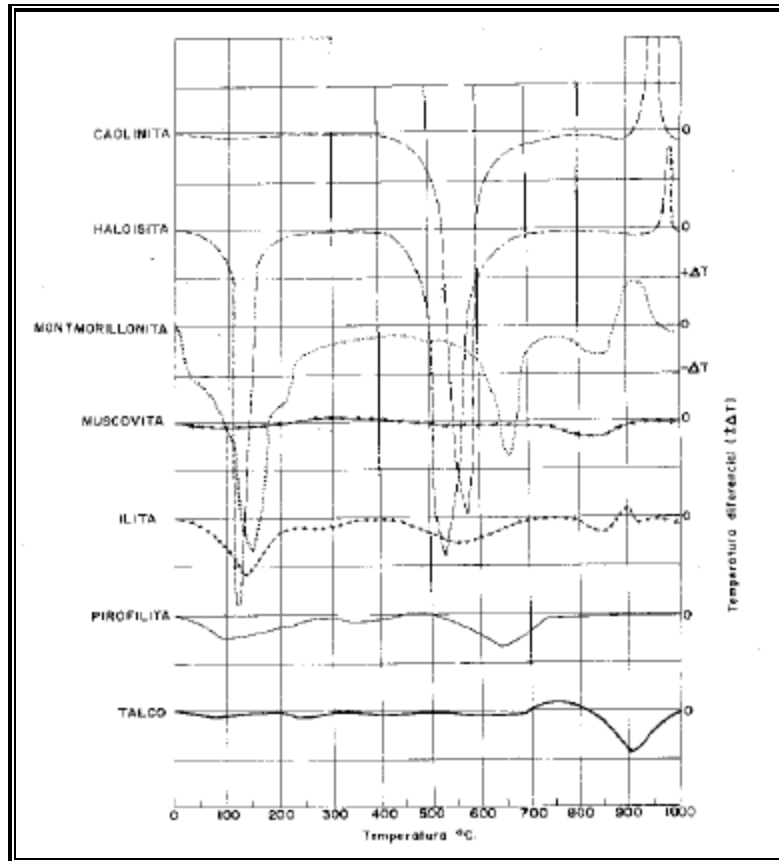
de la exoterma ubicada sobre los 1000°C, debida a la reorganización de los átomos que forman al *metacaolín* y que posteriormente formaran la *mullita*, lo cual puede observarse en Figura 45.

Figura 44. Gráfica del análisis por calorimetría diferencial de barrido



Como puede observarse mediante la comparación de las Figuras 44 y 45, la endoterma ubicada entre 100 y 150°C es característica a la *Illita* y la ubicada entre 400 y 600°C es característica de la *caolinita*. De esta manera, los diagramas correspondientes a estos tratamientos térmicos, han sido de gran utilidad para confirmar la presencia de estos minerales.

Figura 45. Curvas termo-diferenciales de algunos minerales arcillosos.



Fuente: Malagon, 1975, p 463.

#### 4.2. Seguimiento del Proceso de cocción mediante DRX.

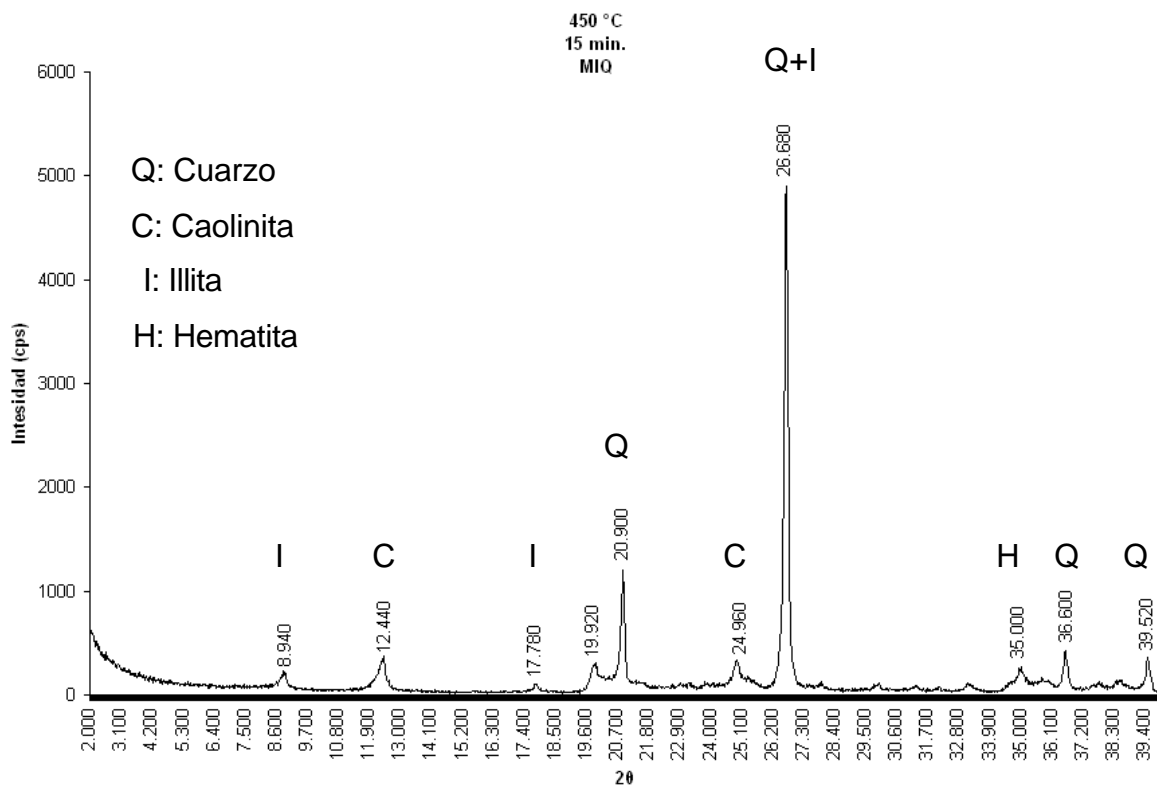
En esta etapa del estudio, se fabricaron las probetas descritas en la parte experimental, con el fin de llevarlas a las diferentes temperaturas de cocción, establecidas en base a los conocimientos previos de transformación de fases para la *caolinita*.

Las muestras permanecieron en cada temperatura de estudio por tiempo de 15 minutos, para así considerar la factibilidad de reducir los tiempos de cocción en los procesos industriales. A continuación se estudiara el proceso para velocidades de

cocción de 1.83 °C/min ya que la variación respecto a 5.82°C/min solo es apreciable en las pruebas mecánicas, más no en los difractogramas.

El difractograma mostrado en la figura 46, muestra el perfil de difracción para una muestra sometida a 450°C

Figura 46. Difractograma de cocción a 450°C (15 minutos)



En la tabla 6 se registran los picos correspondientes a los diferentes minerales presentes.

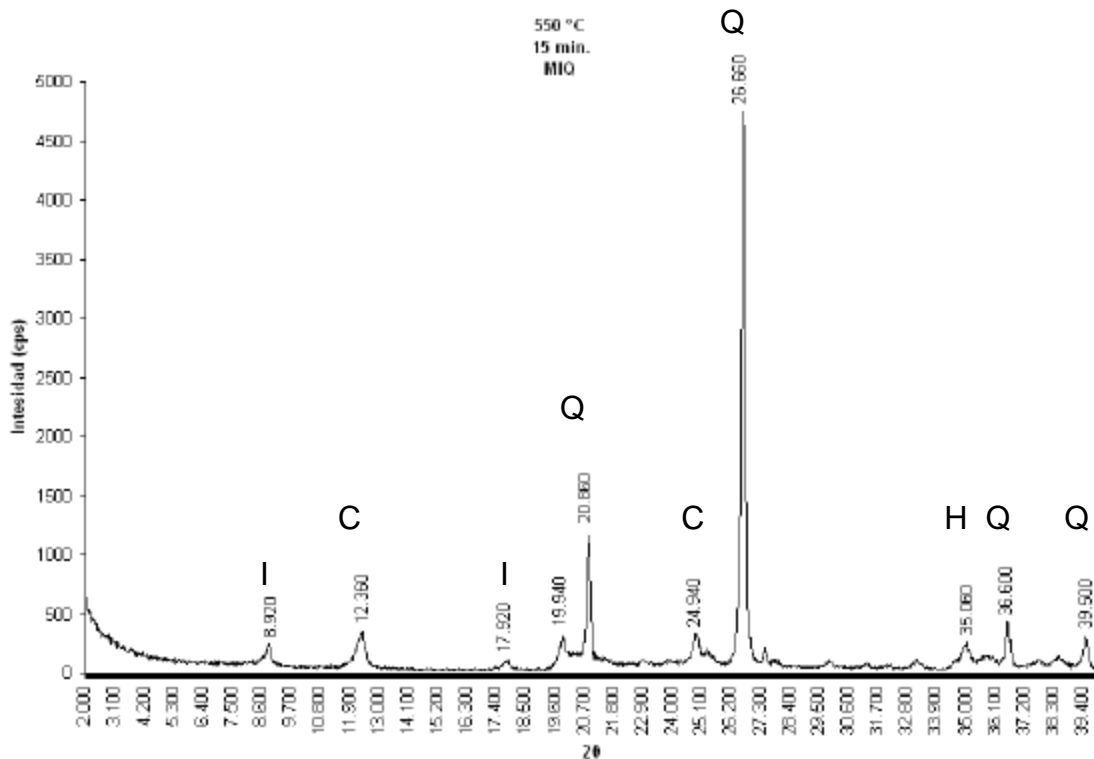
Tabla 6. Valores de 2 - theta correspondientes a las reflexiones de los minerales

MINERAL	VALORES 2θ
Illita	8.940
	17.780
	26.680
Caolinita	12.440
	24.960
Cuarzo	20.900
	26.680

En este difractograma (Figura 46) se puede diferenciar los picos correspondientes a los perfiles de difracción para la mezcla de minerales presentes. Los picos 8.940, 17.780 y 26.680 corresponden a la *illita*. Los picos 12.440 y 24,960 corresponden a la *caolinita*. Los picos 20.900, 26.680, 36.600 y 39.520 corresponden al *cuarzo*. Como se puede observar, los componentes determinados en la caracterización de la muestra inicial permanecen invariantes. El pico correspondiente a 26.680 corresponde a un solapamiento entre el mineral mayoritario, *cuarzo*, y la *illita*. Por supuesto, la altura de la reflexión se debe principalmente al *cuarzo*.

En la Figura 48 se observa el perfil de difracción para la probeta calcinada a 550°C.

Figura 48. Difractograma de cocción a 550°C (15 minutos)



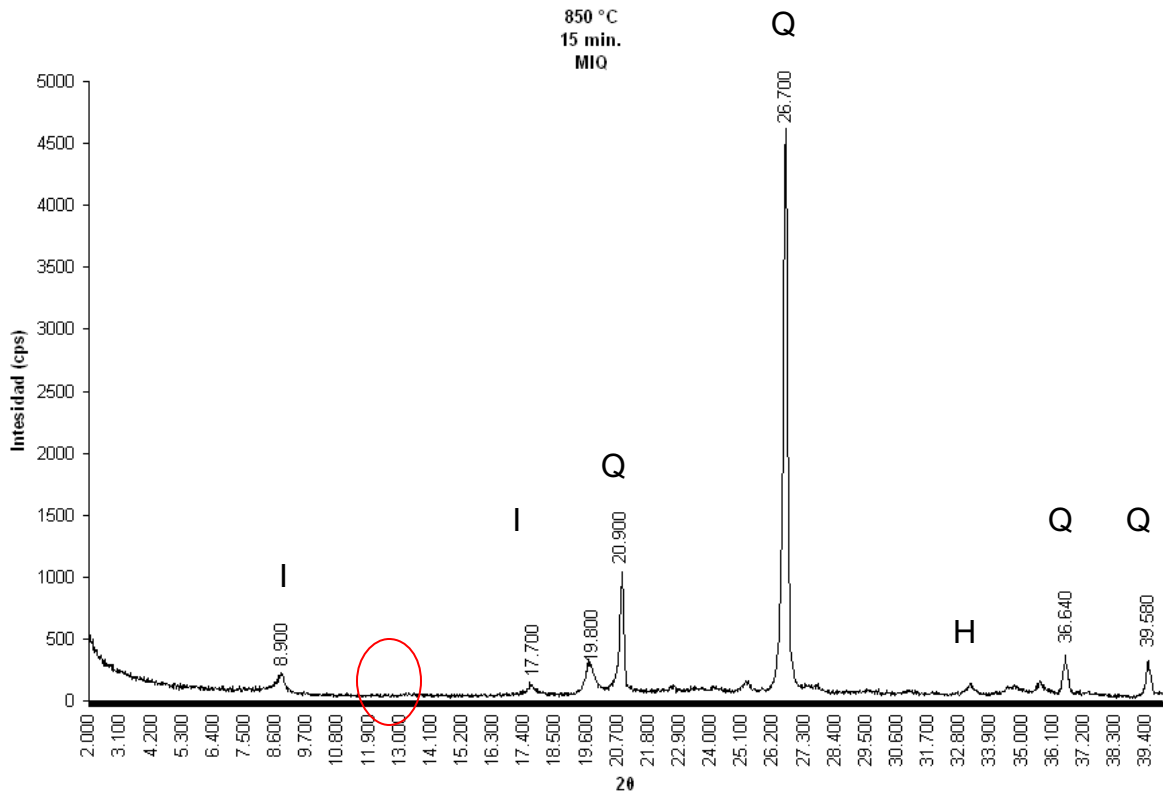
Para el caso de la calcinación a 550°C, se espera que el perfil de la *caolinita* no se encuentre en el difractograma debido a la transformación a *metacaolín*, pero este no es el caso, debido a que el tiempo de permanencia en esta temperatura no fue suficiente para que la transformación de fase se realizara con éxito. Por tanto se aprecia la presencia de los minerales *caolinita*, *illita* y *cuarzo*.

A continuación, en la Figura 49, se aprecia mejor la transformación de la *caolinita* en *metacaolín*.

En este difractograma se observa la desaparición de los picos correspondientes al perfil de difracción de la *caolinita* (marcado con rojo), debido a su transformación en *metacaolín*, estructura intermedia en la formación de la *mullita*. Esta última fase es la

que se pretende observar en las gráficas, debido al gran valor estructural que representa.

Figura 49. Difractograma a 850°C (15 minutos)

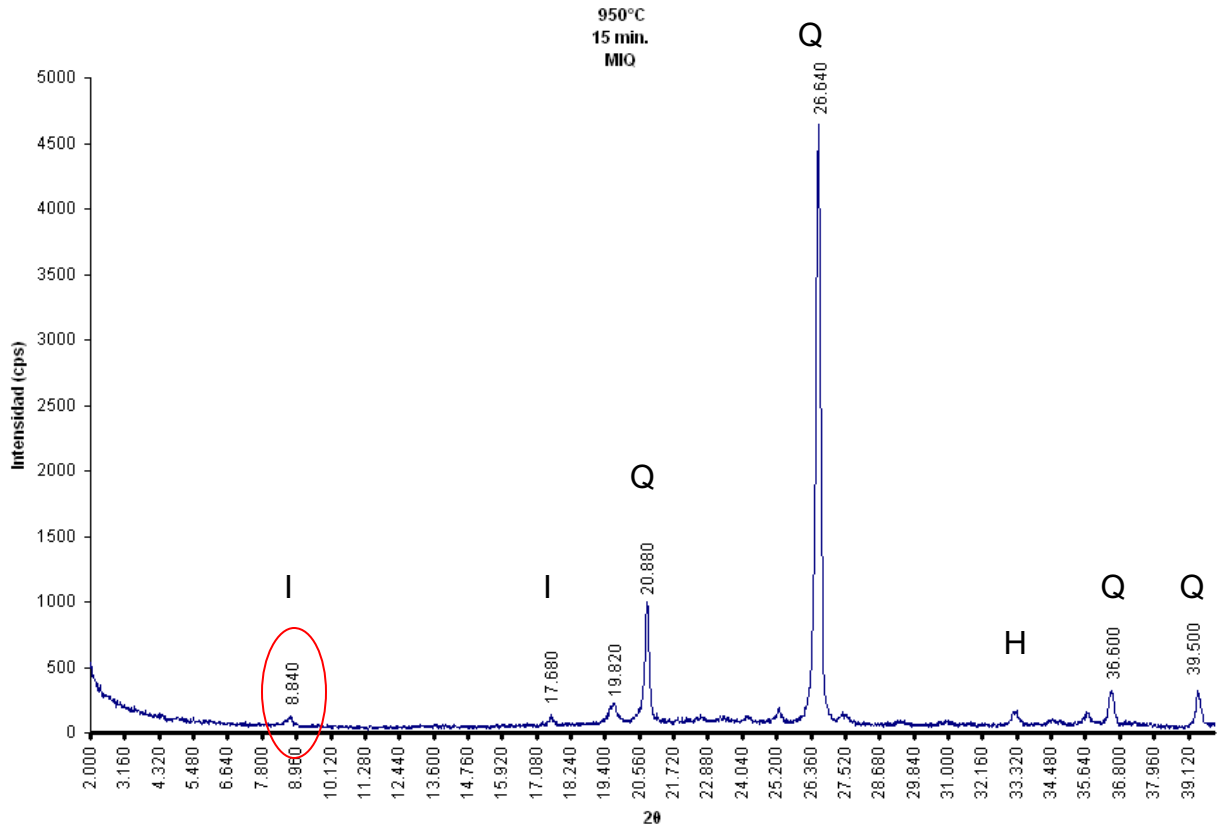


La *caolinita* se destruye, liberando H<sub>2</sub>O cerca de los 550°C, permaneciendo durante 60 minutos como mínimo en esta temperatura. En nuestro caso, se necesitó llegar a los 850°C para observar tal efecto, debido a la rapidez en el aumento de la temperatura.

La *illita* permanece en la mezcla, observándose su pico correspondiente a la reflexión 001 en 8.90 Ångstrom aproximadamente.

En la Figura 50 se aprecia el difractograma para la muestra sometida a 950°C, en la cual se observa la disminución en los picos correspondientes a la *illita*, la cual tiende a transformarse en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

Figura 50. Difractograma a 950°C (15 minutos)

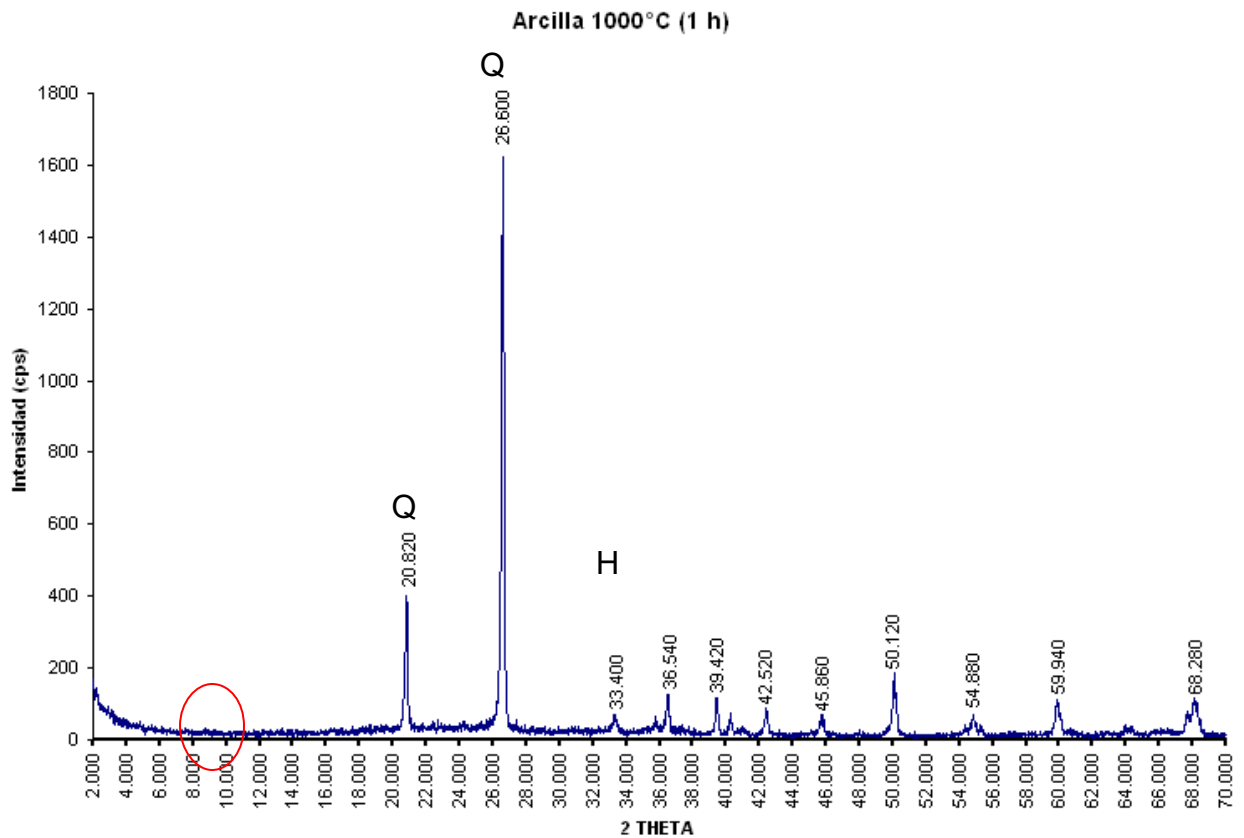


El *cuarzo*, como estructura estable, se mantiene invariante ante la energía suministrada. Por su parte, la *illita* ha decrecido en la intensidad de sus picos, demostrándose de esta manera, que su estructura cristalina empieza a colapsar (marcado con rojo).

El difractograma correspondiente a la calcinación llevada a 1000°C, se presenta en la Figura 51. En esta gráfica se aprecia la total desaparición de la *illita* (marcado con rojo) en el perfil de difracción. Allí no se observan mayores diferencias respecto a la definición en el pico más intenso del *cuarzo*, aunque si se aprecia la disminución en su

intensidad, debido a la destrucción de la *illita*. La energía suministrada bajo estas condiciones no fue suficiente para que se formara la *mullita* a partir del *metacaolín*. En otras palabras, aún no hay evidencia de la aparición de los picos característicos de este material.

Figura 51. Difractograma a 1000°C (60 minutos)



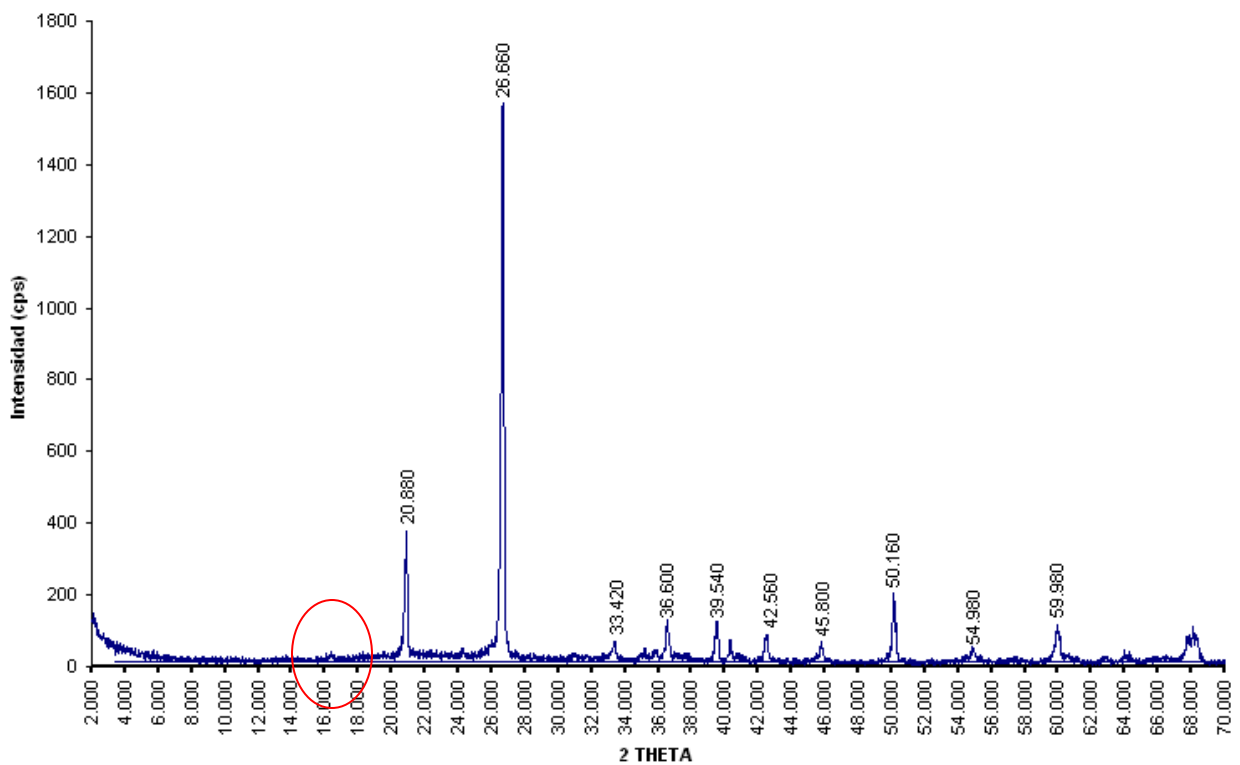
Los picos que no han sido referenciados en la Figura 51 pertenecen al perfil completo del *cuarzo*.

Como forma de comparación con lo que se realiza en la fabricación de baldosas por parte de la ladrillera CasaBlanca, se realizó una medida por Difracción de Rayos X, a una muestra tomada directamente de una baldosa fabricada y lista para la venta. Aquí se analizó lo logrado hasta el momento, buscando discrepancias o similitudes, y de tal

manera establecer la factibilidad de realizar la cocción bajo las condiciones usadas en los experimentos desarrollados.

En la Figura 52 se muestra el difractograma para una muestra de baldosa que ha sido llevada hasta el proceso industrial de Vitricación.

Figura 52. Difractograma correspondiente a una baldosa fabricada.

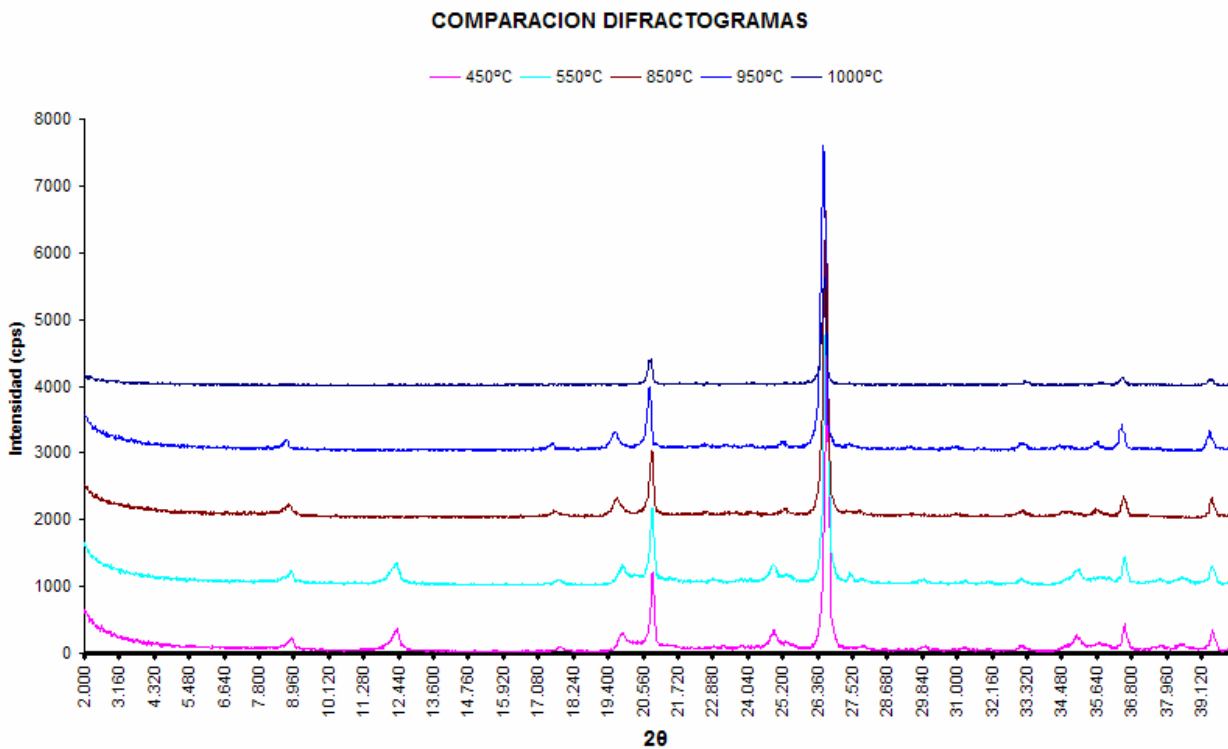


Como se puede apreciar, ambos difractogramas son parecidos, garantizando de tal manera, que el material usado como materia prima en esta investigación, es sin duda, el usado en la fabricación de baldosas por parte de la ladrillera CasaBlanca. Además, puede determinarse que los caminos de cocción usados por la empresa a nivel industrial y por nuestra experimentación, convergen en la misma composición de fases minerales.

El primer pico de la *mullita* correspondiente a la reflexión 001, tiende a aparecer en el valor de 2 - theta de 16.43 aproximadamente. Basados en esta información es posible observar una pequeña reflexión, no muy clara en esta zona (marcada en color rojo en la Figura 52), lo cual puede deberse al inicio de la formación de esta fase cristalina. Aquí se demuestra que las baldosas vendidas como material de recubrimiento de pisos, no contiene la cantidad suficiente de *mullita*.

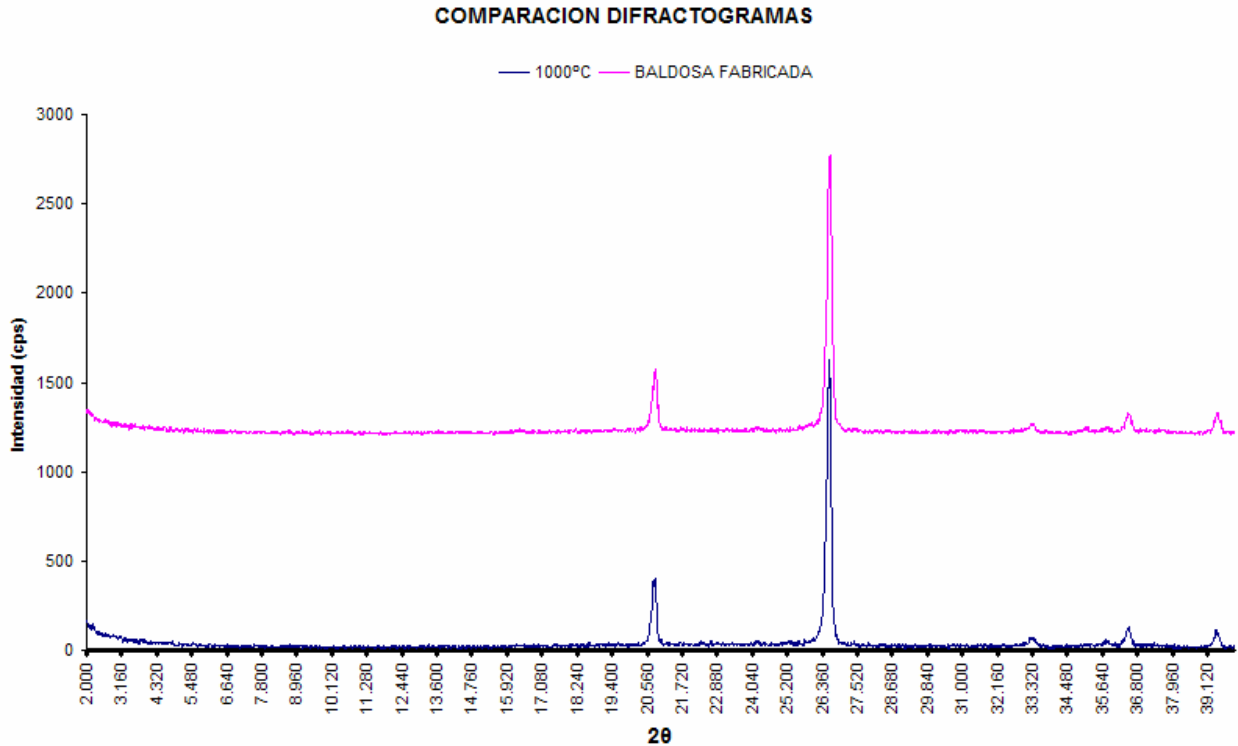
En la Figura 53 se aprecia la comparación de los difractogramas obtenidos en el proceso de cocción, lográndose observar con mayor claridad la desaparición de las reflexiones correspondientes a los perfiles de la *illita* y la *caolinita*, además de la gran estabilidad, a estas temperaturas, del cuarzo.

Figura 53. Comparación de los perfiles de difracción para las probetas calcinadas.



En la Figura 54 se aprecia la gran similitud de los difractogramas correspondientes a la muestra llevada a 1000°C y a la baldosa terminada.

Figura 54. Comparación de los difractogramas (probeta llevada a 1000°C y baldosa terminada).



En la figura 54 se observa la similitud en ambos perfiles de difracción, considerándose de tal manera la convergencia en la misma mezcla de fases por parte del proceso industrial y el de laboratorio.

A medida que las piezas cerámicas se calcinaron, se presentaron cambios en la composición de las fases presentes, así como cambios físicos. Estas variaciones pueden ser observadas, no solo a nivel de difracción, sino también en la apariencia de las muestras, las cuales se presentan en la Figura 55.

Figura 55. Piezas cocidas a las diferentes temperaturas

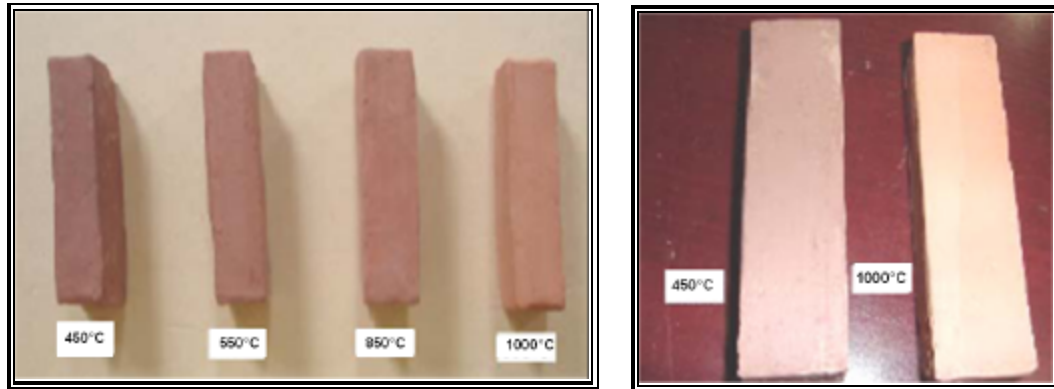
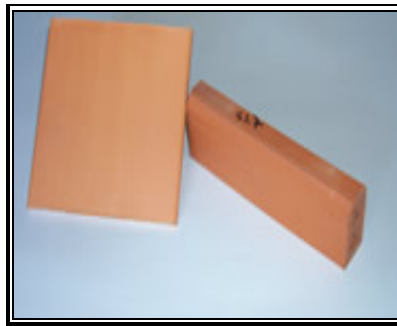


Figura 56. Pieza dispuesta para la venta por parte de la Ladrillera CasaBlanca



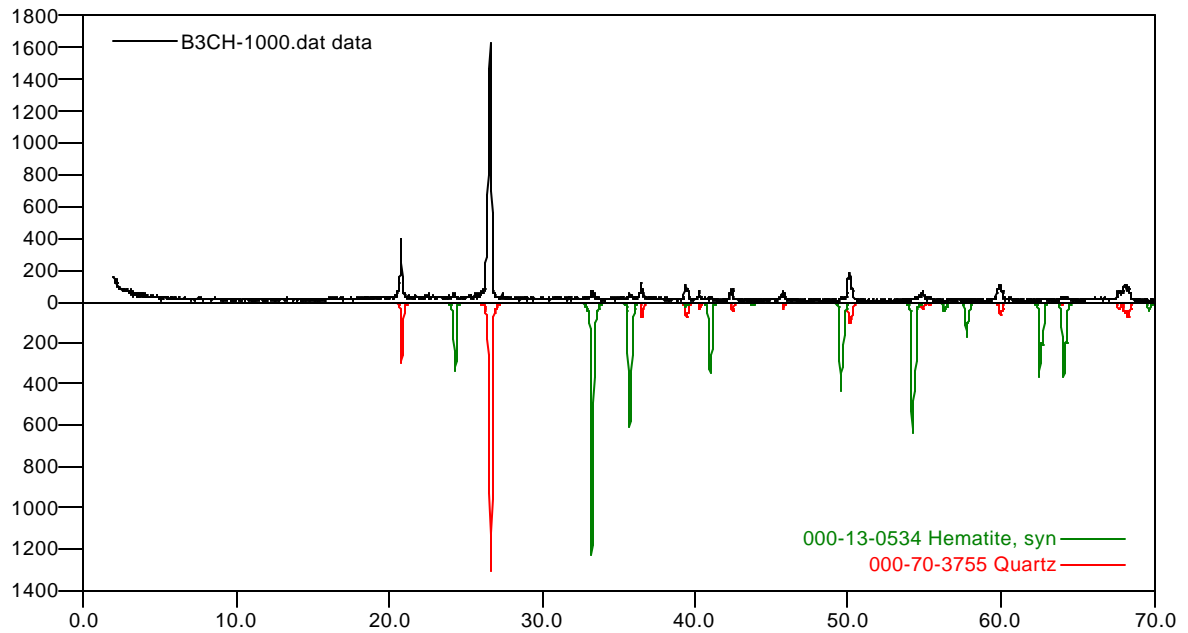
Fuente: [www.ladrillerasacasablanca.com](http://www.ladrillerasacasablanca.com)

En las Figuras 55 y 56 se observa una comparación entre las piezas llevadas a cocción a nivel de laboratorio y las fabricadas a nivel industrial. Las diferencias de perfección en el moldeo se deben a la carencia de instrumentos adecuados para realizar una correcta extrusión y así, mediante una correcta compactación, dar a las piezas la forma adecuada. Sin embargo, los difractogramas expuestos en la Figura 54, muestran que a pesar de que la industria efectúa la cocción de la arcilla a  $0.83^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la composición de fases es prácticamente la misma que la realizada a  $1.83$  y  $5.82^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La diferencia radica en que en la Figura 52 se observa una pequeña reflexión, correspondiente a la *mullita*, debido a la temperatura de vitrificación a la que ha sido llevada la baldosa (mayor a  $1100^{\circ}\text{C}$ ), siendo demasiado escasa la presencia de este mineral. Esto

demuestra que los tiempos de cocción pueden ser modificados sin afectar la composición de fases minerales en el producto final y sin perder material por efecto de las dilataciones y contracciones a las que se ve sometido por el efecto de los cambios de temperatura.

En la figura 57 se presenta el análisis cualitativo de la muestra llevada a 1000°C por 60 minutos, mediante comparación con los patrones de difracción reportados en la base de datos *PDF-2 del International centre for Diffraction Data (ICDD)*.

Figura 57. Análisis cualitativo para la muestra llevada a 1000°C



Fuente: Software SEARCH MATCH.

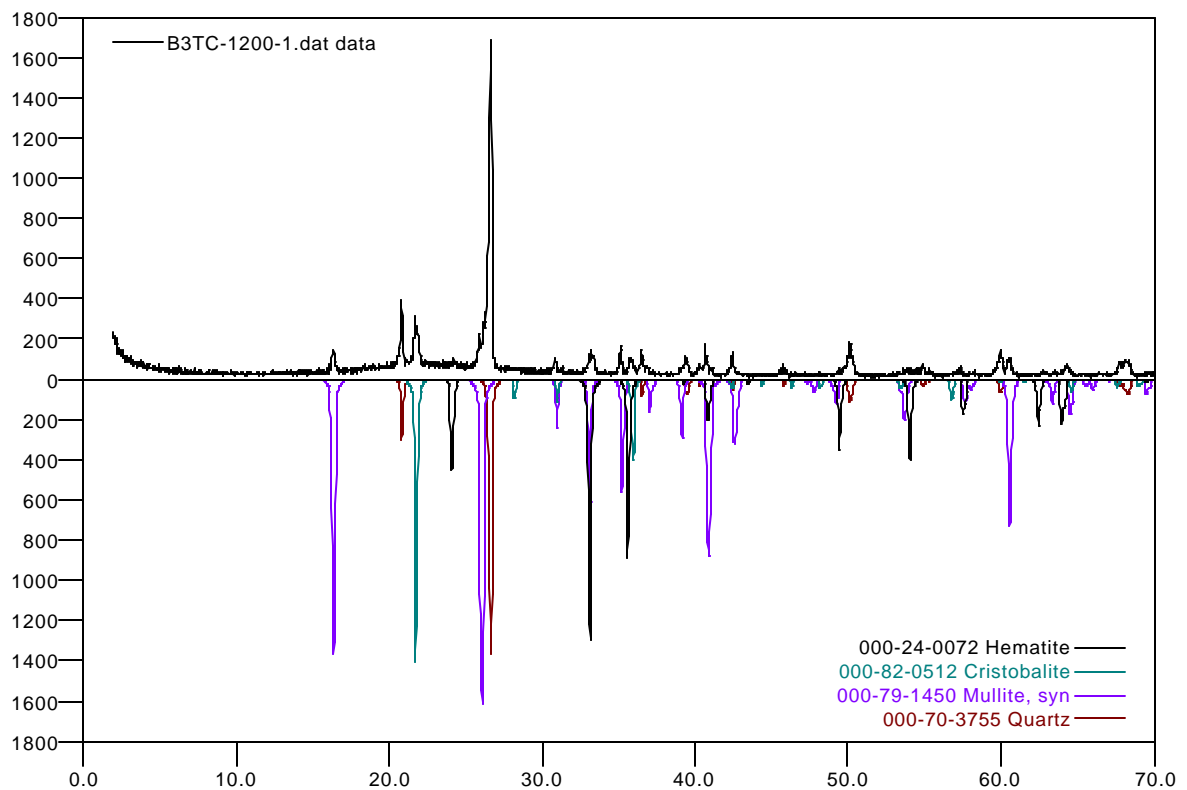
Como se ha descrito anteriormente, las muestras llevadas a 1000°C por 60 minutos, no presentaron presencia alguna del perfil de difracción de la *mullita*. Además, el difractograma correspondiente a la muestra de baldosa fabricada por la ladrillera CasaBlanca, presenta una reflexión muy pequeña correspondiente a la *mullita*, pero no se encuentra de manera definible. Por esto, se decidió llevar las probetas a una temperatura de 1200 °C por 2 horas y 30 minutos, para garantizar tal formación.



Las reflexiones 001 y 002 correspondientes a la *mullita* son: 16.40 y 26.22 Ångstrom. La formación de la *crystalita* tiene lugar, no por un cambio en la forma de cristalización del *cuarzo* existente, sino a partir de la transformación de los minerales arcillosos presentes en la muestra inicial.

En este caso se aprecia con claridad la formación de la *mullita*, como se puede confirmar con el difractograma correspondiente al análisis cualitativo (figura 59).

Figura 59. Análisis cualitativo para la muestra llevada a 1200°C



Fuente: Software SEARCH MATCH.

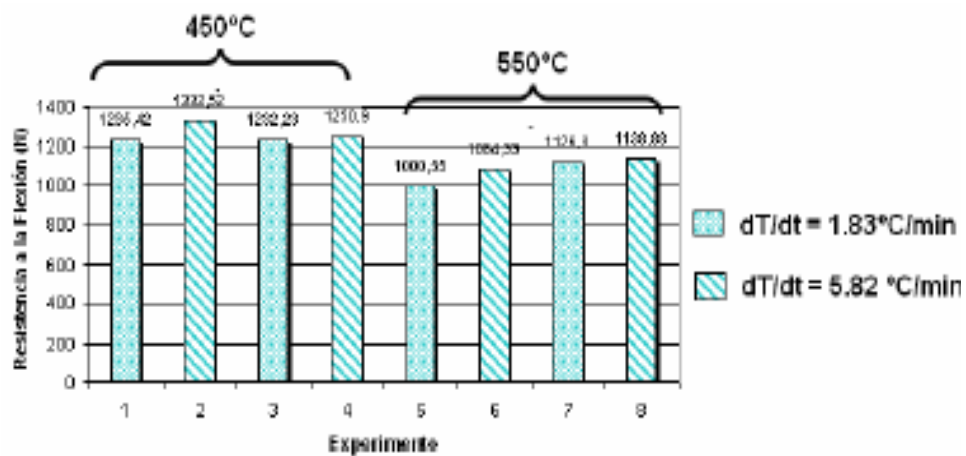
### 4.3 Pruebas mecánicas

Se efectuaron pruebas de resistencia al material obtenido en las etapas de cocción, comparando las dos velocidades empleadas, 1.83°C/min y 5.82°C/min.

#### 4.3.1 Resistencia a la flexión.

En la Figura 60 se observan los resultados obtenidos en la prueba de resistencia a la flexión.

Figura 60. Efectos de resistencia a la flexión para valores de 450 y 550°C

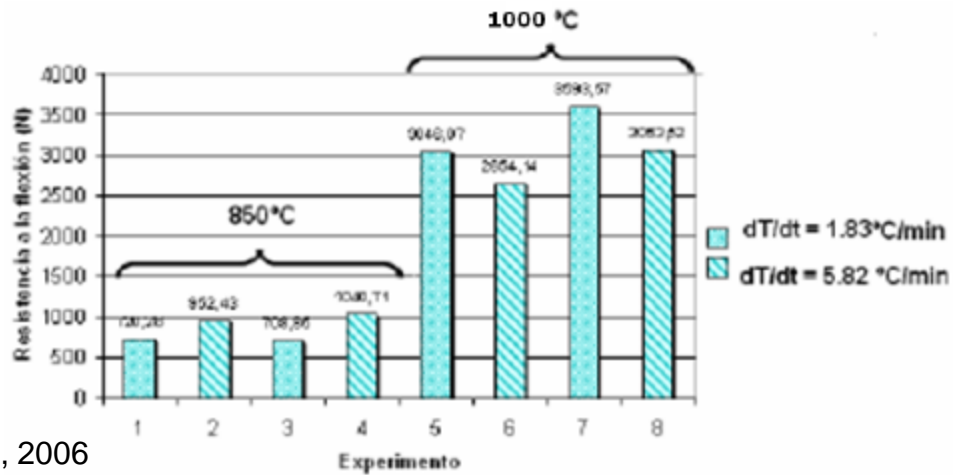


Fuente. Niño, 2006.

En la gráfica se aprecia una mejor resistencia a la flexión para las muestras llevadas a la temperatura de 450°C, entre las cuales sobresalen las cocidas a la velocidad de calentamiento de 5.82°C/min.

En la Figura 61 se observa el diagrama correspondiente a las temperaturas de 850 y 1000°C. Aquí puede observarse una mayor resistencia a la flexión por parte de las muestras cocidas a 1000 °C y entre las cuales sobresalen las cocidas a la velocidad de 1.83°C/min.

Figura 61. Efectos de resistencia a la flexión para valores de 850 y 1000°C



Fuente. Niño, 2006

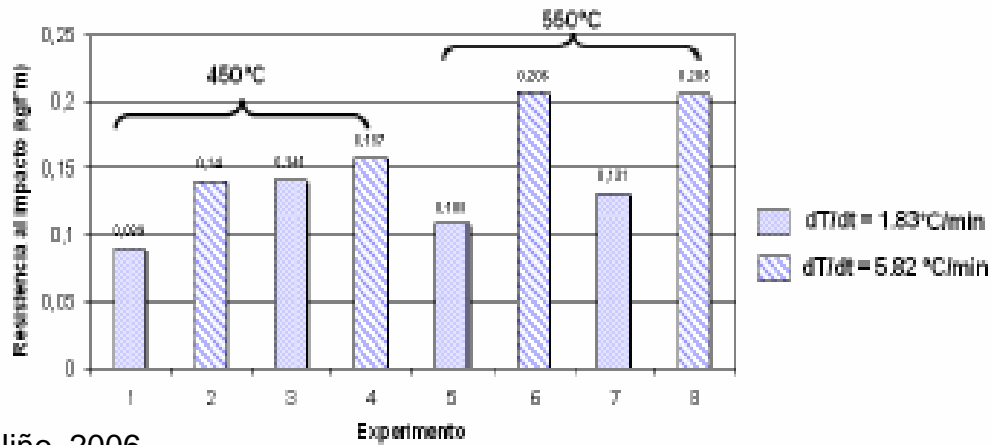
De acuerdo a los valores, la resistencia a la flexión del material aumenta al llevarse a una temperatura de 1000°C, empezando por una disminución, hasta alcanzar el valor máximo. Esta propiedad se ve favorecida, calentando rápidamente (5.82°C/min) desde la temperatura ambiente, hasta las proximidades de los 850°C, para posteriormente realizar una cocción más lenta (1.83°C/min). Esto puede explicarse con los datos registrados en la Tabla 7, en la cual puede observarse como en las proximidades de los 550°C, la estructura cristalina de la *caolinita* se destruye, desfavoreciendo la resistencia. Cerca de los 1000°C se produce la *mullita*, la cual aumenta tal propiedad.

#### 4.3.2 Resistencia al impacto.

En la Figura 62 se observan los resultados obtenidos para la prueba de resistencia al impacto.

En la gráfica se puede observar el aumento en la resistencia al impacto a medida que se aumenta la temperatura de cocción, favoreciéndose al calentar a 5.82°C/min.

Figura 62. Efectos de resistencia al impacto para valores de 450 y 550 °C

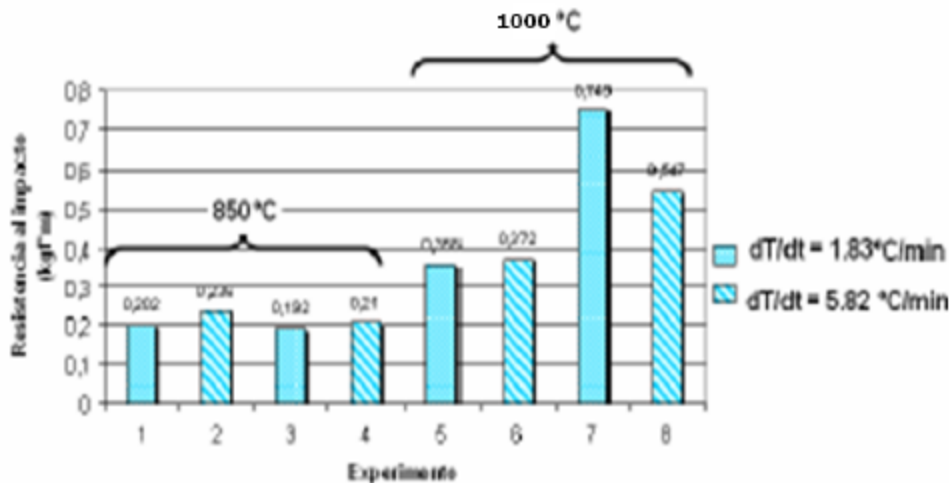


Fuente. Niño, 2006

En la figura 63 se observan los resultados para las muestras correspondientes a 850 y 1000°C. Aquí, la propiedad de resistencia se mantiene aproximadamente constante en 850°C, aumentando considerablemente al alcanzar los 1000°C.

Como en el caso de resistencia a la flexión, la resistencia al impacto se ve favorecida al iniciar con un calentamiento rápido (5.82°C/min) hasta los límites de los 850°C y lento (1.83°C/min) al alcanzar los 1000°C.

Figura 63. Efectos de resistencia al impacto para valores de 850 y 1000 °C



Fuente. Niño, 2006

## 5. CONCLUSIONES

- La arcilla usada por la ladrillera CasaBlanca como materia prima en la fabricación de baldosas, esta compuesta por los minerales arcillosos *caolinita*, *illita* e *interestratificados* de tipo *illítico / esmectítico*, además de minerales no arcillosos como el *cuarzo* y la *hematita*.
- La *caolinita* y la *illita* presentes en esta materia prima, se transformaron durante la cocción, para dar lugar a una estructura cristalina denominada *mullita*, la cual se encuentra presente en la mayoría de los productos cerámicos y confiere propiedades de resistencia mecánica al material, además de ser un compuesto resistente a las altas temperaturas.
- Las condiciones de calentamiento que se consideraron óptimas en esta investigación, al conferir al material buenas propiedades de resistencia a la flexión y al impacto, fueron las siguientes: para la etapa comprendida entre la temperatura ambiente y los 850 °C; 5.82°C/min, para la etapa que comprende temperaturas de 900°C y superiores a 1000°C; 1.83°C/min.
- Los datos encontrados en esta investigación demuestran que a las velocidades de cocción ejecutadas en este trabajo, se llega al mismo perfil de difracción que el obtenido mediante fabricación industrial, sin verse afectada la composición de las fases presentes en el material final de fabricación.

- En los perfiles de difracción correspondientes a las baldosas fabricadas por la empresa CasaBlanca y a la muestra llevada a la temperatura de 1000 °C, no se observó la formación definitiva de la *mullita*.
- Al someter las probetas a una temperatura de 1200°C por 2 horas y 30 minutos, se pudo detectar en los difractogramas la presencia definida de la *mullita* y la *crystalita*, como fases nuevas en el material de cocción.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios más detallados de la cocción a temperaturas superiores a los 1000°C en este tipo de material, para así comprender mejor los efectos sobre las baldosas cuando existe la presencia de *mullita* en proporciones más altas.
- Efectuar los mismos experimentos calcinando en hornos de colmena, usados por la industria en este tipo de procedimientos, para así aproximar aún más la investigación a lo ocurrido en la cocción realizada a nivel industrial.
- Hacer el análisis térmico de la materia prima por Calorimetría diferencial de barrido hasta alcanzar la temperatura de 1000°C, para así efectuar un mejor seguimiento de las transformaciones de fase que tienen lugar en el proceso de cocción.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- 1 AITEMIN, Asociación para la Investigación y el Desarrollo Industrial de los Recursos Naturales, Memorias 1er Curso internacional en procesos de producción cerámica. UFPS, Cúcuta Nov 21-24 del 2005.
- 2 CORNELIUS, H. S. Jr. Y CORNELIS, K. Manual de mineralogía de Dana, Reverté S.A., John Wiley & Sons. N.Y., 1985.
- 3 DUANE, Moore. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press. New York. 1989, p 102-269
- 4 ENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons, Inc. New York, Vol. 138. 1996. p246-254.
- 5 MALAGON, Dimas, mineralogía de suelos, sus reacciones con génesis, fertilidad y clasificación de los suelos, Instituto geográfico Agustín Codazzi, volumen XI, Bogotá, 1975, p 293-521
- 6 McMURDIE, H.F., MORRIS, M.C., EVANS, E.H., PARETZKIN, B., y WONG-NG, W. Methods of producing standard X-ray diffraction patterns. *Powder Diffr.*1, (1982), p40-43.
- 7 MEJÍA de Gutiérrez, R.1, y Torres. J. Desempeño de morteros y concretos adicionados con metacaolín, Universidad del Valle, Apartado aéreo 25360, Cali, Colombia, 2000.

- 8 N.E. QUARANTA, Cerámicos de mullita a partir de cenizas volantes y alumina, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Colón 332, (2900) San Nicolás, Anales SAM 1999
- 9 NIÑO, Zulma y MORALES, Yeimy. Estudio de los efectos térmicos en velocidad y tiempo durante la etapa de cocción de las arcillas en San José de Cúcuta para estudiar los requerimientos energéticos, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander. Colombia 2006
- 10 Oxford Cryosystems, Crystallographica and Crystallographica Search-Match, Copyright © Oxford Cryosystems 2006.
- 11 PDF-2. International centre for diffraction data. Newton square corporate campus, 12 Campus Boulevard, Newton square, Pennsylvania 19073 - 3273, USA.
- 12 PERSIO de Souza. Tecnologia de argilas Aplicada as argilas brasileiras. Universidade de Sao Paulo. Volume .1. Brasil 1975, p 210-299
- 13 PINTO C., José Luis. Estudio del efecto del solvente sobre la cristalización del 3-(4-fluorofenil)-2-( $\alpha$ -naftil)-1,3-tiazolidin-4-ona mediante difracción de Rayos-X, tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2005.
- 14 POLONIO, B.J. Métodos de Difracción de Rayos X; Principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide S.A. Madrid (1981).
- 15 SALMANG, Herman. Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica; estructuras químicas y físicas de los silicatos y arcillas. Editorial Reverte. Buenos Aires.1955, p 17-157

16 THOREZ, Jacques. Determination of Clay Minerals by X-Ray Diffraction and Applications in Clay Geology. Universite de Liege. Ingeominas. Colombia. 1995, p 1-66

## 8. LISTADO DE ANEXOS

### **Anexo A. Lecturas recomendadas.**

BELVER, J y BAÑARES M.A, Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Artículo. Vol 43, p. 148-154. 2004.

BLIN, C, Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1967, páginas 609-626.

CARRILLO, Luis, Análisis de las Arcillas en Rocas Sedimentarias Mediante Difracción de Rayos X, Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander, 1985.

FARRALLANS, Lorena, Procesado de cerámicas, Tesis de Pregrado, Universidad industrial de Santander, 1990.

FERRANDIS, Vicente, y FERNANDEZ, José, Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1965, páginas 23-40.

GARCIA-GUINEA, J. Observación de deshidrataciones y contracciones de una arcilla por difracción de rayos X y microscopia electrónica a temperatura y humedad controladas, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Artículo. Vol 43, p 26-29, 2004

GARCIA, R. VILLAR, M. P Comportamiento de mullitas a alta temperaturas: Estudio mediante difracción de Rayos X. Boletín sociedad española de cerámica y vidrio, Vol. 43, num. 2 .Pág. 135-137. 2004

J. J. IPUS, J. MOJICA\* y G. A. PÉREZ ALCÁZAR, caracterización de arcillas colombianas por espectroscopia mössbauer y difracción de rayos-x, revista colombiana de física, Vol. 37, p 187-190, No. 1, 2005

MARCOS C. y RUÍZ-CONDE A. Nuevos avances en la formación de fases interestratificadas durante el proceso de deshidratación-rehidratación de versiculitas-Mg: influencia de la presión de vacío, temperatura y composición. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Artículo. Vol 43. p. 138-140. 2004

RAMIRES, M.V.V, Resistencia a la helada de los productos de la cerámica roja, Boletín sociedad española de cerámica y vidrio, Vol. 39, p 173-179, 2000

**Anexo B. Dirección Web recomendada.**

[www.ladrilleracasablanca.com](http://www.ladrilleracasablanca.com)