

**DETERMINACIÓN DE LAS FASES PRESENTES EN PISOS Y
REVESTIMIENTOS CERÁMICOS A BASE DE ARCILLA COCIDOS A
DIFERENTES TEMPERATURAS Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES
TÉCNICAS**



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

YUDI ESTER RAMÍREZ CALDERÓN

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRIA EN INGENIERÍA – MATERIALES Y PROCESOS
BOGOTÁ, COLOMBIA
2012**

**DETERMINACIÓN DE LAS FASES PRESENTES EN PISOS Y
REVESTIMIENTOS CERÁMICOS A BASE DE ARCILLA COCIDOS A
DIFERENTES TEMPERATURAS Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES
TÉCNICAS**

YUDI ESTER RAMÍREZ CALDERÓN

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de Magíster en:
Ingeniería – Materiales y Procesos

**DIRECTOR:
Ph.D. JOSE MARIA JARAMILLO MEJÍA**

**CODIRECTOR:
MSc. CARLOS ALBERTO NIETO RANGEL**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRIA EN INGENIERÍA – MATERIALES Y PROCESOS
BOGOTÁ, COLOMBIA
2012**

DEDICATORIA

A mis Padres, Hermanas y Carlos

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar los más sinceros agradecimientos a todas las personas y entidades que hicieron posible la realización de esta tesis de maestría y en especial:

Al profesor José María Jaramillo Mejía director de esta tesis, por su apoyo, sugerencias y comentarios, por brindarme un espacio para asesorías y por el préstamo de los equipos de laboratorio.

A los colaboradores de Gmas Ltda por sus valiosos aportes y ayuda.

A Cerámica San Lorenzo Colombia S.A por brindarme el apoyo financiero y por la disponibilidad de los equipos de laboratorio.

A Carlos Alberto Nieto Rangel por la codirección de esta tesis, por su apoyo y ayuda incondicional, por sus importantes ideas y comentarios que fueron fundamentales para este trabajo.

A mis padres y hermanas por su gran amor y por ser mi motivo de vida.

RESUMEN

En este estudio se determinaron las características finales y las fases amorfas y cristalinas presentes en 18 muestras de arcilla, cada una con composición química y mineralógica diferente, después de haber sido cocidas a tres temperaturas diferentes (1050°C, 1100°C y 1150°C), con el fin de identificar la influencia de estas fases en las propiedades técnicas cerámicas. A las 18 muestras de arcilla se les realizó caracterización química por medio de Fluorescencia de Rayos X, caracterización mineralógica por Difracción de rayos X y Análisis Térmico Diferencial; la determinación de las fases se efectuó por medio de Difracción de Rayos X. De esta forma se observó que las fases más frecuentes que se pueden encontrar en las probetas de arcilla cocidas son: Fase amorfa, Mullita, Cuarzo, Hematita, Cristobalita; cuando la arcilla presenta mineral de Clorita se forma la fase Enstatita y cuando existe Calcita o Dolomita en la arcilla se forma la fase Anortita. La fase amorfa y la mullita ayudan a incrementar la resistencia mecánica, sin embargo el porcentaje de fase amorfa debe estar en un rango de 55% y 65% para cumplir con esta propiedad ya que si se encuentra por encima de un 65% es perjudicial para las propiedades finales ya que genera deformaciones; la presencia de mullita en altas cantidades es beneficiosa ya que incrementa la resistencia mecánica. Cantidades altas de cuarzo pueden llevar a una disminución de la resistencia mecánica, por lo tanto este debe estar en valores de trabajo óptimos, los cuales se encuentran en un rango de 20% a un 30%. Los compuestos de magnesio actúan como fundentes y son responsables de la formación de la fase líquida que acelera el proceso de sinterización y por su parte la anortita es beneficiosa porque ayuda a dar estabilidad a las piezas cerámicas. Con los resultados obtenidos se proponen condiciones que permiten obtener un producto con características uniformes y con las mejores prestaciones tecnológicas.

PALABRAS CLAVE: Arcillas, Fases amorfas, Fases cristalinas, Resistencia mecánica, Contracción lineal, Absorción de agua.

ABSTRACT

In this thesis were determined the final characteristics, and the amorphous and crystalline phases formed by the minerals present in 18 samples of clay each one with different chemical and mineralogical compositions, fired at three different temperatures (1050°C, 1100°C y 1150°C), identifying the influence of these phases in the ceramic technical properties. The 18 samples of clay were characterized by X-Ray Fluorescence, their mineralogical composition by X-Ray Diffraction and Differential Thermal Analysis. The identification of the phases was made through X-Ray Diffraction. The most common phases that can be found in fired clay specimens are: Amorphous Phase, Quartz, Hematite, Mullite, Cristobalite, when the clay has chlorite, the phase Enstatite can be found; when the clay has presence of calcite or dolomite, the phase Anorthite is formed. The amorphous phase and mullite help to increase the mechanical strength. However the percentage of amorphous phase must be in a range of 55% and 65% to achieve this property but if it is above 65% is detrimental to the final properties because generates deformations in the pieces. The presence of mullite in high amounts is beneficial because it increases the mechanical strength. High amounts of quartz can lead to a decrease in mechanical strength; therefore it must be in optimal working values, which are in a range of 20% to 30%. The magnesium compounds act as fluxes and are responsible of the formation of liquid phase which accelerates the sintering process. The anorthite is beneficial because it helps to stabilize the ceramic pieces. With the obtained results were proposed conditions for obtaining a product with uniform characteristics and the better technological features.

KEY WORDS: Clays, Amorphous Phases, Crystalline Phases, Mechanical Strength, Linear Shrinkage, Water Absorption.

CONTENIDO

	<u>Pág.</u>
Resumen	5
Abstract	6
Lista de Figuras	10
Lista de Gráficas	13
Lista de Tablas	16
Introducción	18
Antecedentes	20
1. Marco Teórico	22
1.1. Acción del calor sobre las materias primas	24
1.1.1. Acción del calor sobre las materias primas arcillosas.....	25
1.1.2. Acción del calor sobre las materias primas no plásticas.....	30
1.1.3. Formación cristalina a altas temperatura.....	32
1.2. Técnicas de Caracterización.....	34
1.2.1. Difracción de Rayos X.....	34
1.2.2. Fluorescencia de Rayos X.....	35
1.2.3. Análisis Térmico Diferencial.....	36
2. Procedimiento Experimental	37
2.1. Caracterización Química.....	37
2.2. Caracterización Técnica - Cerámica.....	37
2.3. Caracterización Mineralógica.....	38
2.4. Caracterización Térmica.....	40
3. Localización de las muestras	41

4. Resultados	44
4.1. Grupo 1.....	45
4.1.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	45
4.1.2. Análisis Térmico.....	49
4.1.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	54
4.1.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	65
4.2. Grupo 2.....	75
4.2.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	75
4.2.2. Análisis Térmico.....	77
4.2.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	78
4.2.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	80
4.3. Grupo 3.....	83
4.3.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	83
4.3.2. Análisis Térmico.....	85
4.3.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	87
4.3.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	92
4.4. Grupo 4.....	97
4.4.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	97
4.4.2. Análisis Térmico.....	98
4.4.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	100
4.4.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	101
4.5. Grupo 5.....	103
4.5.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	103
4.5.2. Análisis Térmico.....	104

4.5.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	105
4.5.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	106
4.6. Grupo 6.....	108
4.6.1. Caracterización Química y Mineralógica.....	108
4.6.2. Análisis Térmico.....	109
4.6.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas.....	110
4.6.4. Influencia de las fases en las propiedades cerámicas.....	112
5. Discusión de Resultados.....	114
6. Diagramas de Fase.....	116
7. Análisis Estadístico.....	119
8. Condiciones de Procesamiento.....	128
9. Conclusiones.....	129
10. Recomendaciones.....	130
11. Referencias Bibliográficas.....	131
12. Anexos.....	136

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1: Estructura cristalográfica de la caolinita.....	26
Figura 1.2: Estructura cristalográfica de la illita.....	27
Figura 1.3: Celda elemental de la montmorillonita.....	29
Figura 1.4: Celda elemental de los feldespatos.....	30
Figura 1.5: Ordenación estructural de los tetraedros de sílice en el cuarzo.....	31
Figura 1.6: Esquema de Difracción de Rayos X.....	34
Figura 3.1: Mapa Geológico del Departamento de Cundinamarca.....	43
Figura 4.1: Probetas cocidas 0-0013, 0-0121, 0-0124, 0-0128, 0-0118.....	46
Figura 4.2: Probetas cocidas 0-0089, 0-0135, 0-0105, 0-0013.....	47
Figura 4.3: Curva de DTA muestra 0-0089.....	50
Figura 4.4: Curva de DTA muestra 0-0135.....	50
Figura 4.5: Curva de DTA muestra 0-0013.....	51
Figura 4.6: Curva de DTA muestra 0-0121.....	51
Figura 4.7: Curva de DTA muestra 0-0124.....	52
Figura 4.8: Curva de DTA muestra 0-0128.....	52
Figura 4.9: Curva de DTA muestra 0-0105.....	53
Figura 4.10: Curva de DTA muestra 0-0134.....	53
Figura 4.11: Curva de DTA muestra 0-0118.....	54
Figura 4.12: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0089.....	56
Figura 4.13: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0135.....	57
Figura 4.14: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0013.....	58

Figura 4.15: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0121.....	59
Figura 4.16: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0124.....	60
Figura 4.17: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0128.....	61
Figura 4.18: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0105.....	62
Figura 4.19: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0134.....	63
Figura 4.20: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0118.....	64
Figura 4.21: Probetas cocidas de la muestra 0-0091.....	75
Figura 4.22: Probetas cocidas de la muestra 0-0104.....	76
Figura 4.23: Curva de DTA muestra 0-0091.....	77
Figura 4.24: Curva de DTA muestra 0-0104.....	77
Figura 4.25: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0091.....	79
Figura 4.26: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0104.....	80
Figura 4.27: Probetas cocidas de las muestras 0-0109,0-0096,0-0119,0-0129...	84
Figura 4.28: Curva de DTA muestra 0-0109.....	86
Figura 4.29: Curva de DTA muestra 0-0096.....	86
Figura 4.30: Curva de DTA muestra 0-0119.....	87
Figura 4.31: Curva de DTA muestra 0-0129.....	87
Figura 4.32: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0109.....	89
Figura 4.33: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0096.....	90
Figura 4.34: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0119.....	91
Figura 4.35: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0129.....	92
Figura 4.36: Probetas cocidas de la muestra 0-0093.....	98
Figura 4.37: Curva de DTA muestra 0-0093.....	99

Figura 4.38: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0093.....	101
Figura 4.39: Probetas cocidas de la muestra 0-0108.....	103
Figura 4.40: Curva de DTA muestra 0-0108.....	105
Figura 4.41: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0108.....	106
Figura 4.42: Probetas cocidas de la muestra 0-0103.....	108
Figura 4.43: Curva de DTA muestra 0-0103.....	110
Figura 4.44: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0103.....	111
Figura 6.1: Diagrama de fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	116
Figura 6.2: Diagrama de fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$	117

LISTA DE GRÁFICAS

	<u>Pág.</u>
Gráfica 4.1: Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 1.....	48
Gráfica 4.2: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 1.....	55
Gráfica 4.3: Curva de gresificación de la muestra 0-0089.....	66
Gráfica 4.4: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0089.....	66
Gráfica 4.5: Curva de gresificación de la muestra 0-0135.....	67
Gráfica 4.6: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0135.....	67
Gráfica 4.7: Curva de gresificación de la muestra 0-0121.....	68
Gráfica 4.8: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0121.....	68
Gráfica 4.9: Curva de gresificación de la muestra 0-0013.....	69
Gráfica 4.10: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0013.....	69
Gráfica 4.11: Curva de gresificación de la muestra 0-0124.....	70
Gráfica 4.12: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0124.....	70
Gráfica 4.13: Curva de gresificación de la muestra 0-0128.....	71
Gráfica 4.14: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0128.....	71
Gráfica 4.15: Curva de gresificación de la muestra 0-0105.....	72
Gráfica 4.16: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0105.....	72
Gráfica 4.17: Curva de gresificación de la muestra 0-0134.....	73
Gráfica 4.18: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0134.....	73
Gráfica 4.19: Curva de gresificación de la muestra 0-0118.....	74
Gráfica 4.20: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0118.....	74
Gráfica 4.21: Composición mineralógica de las arcillas del grupo 2.....	76
Gráfica 4.22: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 2....	78

Gráfica 4.23: Curva de gresificación de la muestra 0-0091.....	81
Gráfica 4.24: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0091.....	81
Gráfica 4.25: Curva de gresificación de la muestra 0-0104.....	82
Gráfica 4.26: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0104.....	82
Gráfica 4.27: Composición mineralógica de las arcillas del grupo 3.....	85
Gráfica 4.28: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 3....	88
Gráfica 4.29: Curva de gresificación de la muestra 0-0109.....	93
Gráfica 4.30: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0109.....	93
Gráfica 4.31: Curva de gresificación de la muestra 0-0096.....	94
Gráfica 4.32: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0096.....	94
Gráfica 4.33: Curva de gresificación de la muestra 0-0119.....	95
Gráfica 4.34: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0119.....	95
Gráfica 4.35: Curva de gresificación de la muestra 0-0129.....	96
Gráfica 4.36: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0129.....	96
Gráfica 4.37: Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 4.....	98
Gráfica 4.38: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 4..	100
Gráfica 4.39: Curva de gresificación de la muestra 0-0093.....	102
Gráfica 4.40: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0093.....	102
Gráfica 4.41: Composición química de las arcillas del grupo 5.....	104
Gráfica 4.42: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 5.....	105
Gráfica 4.43: Curva de gresificación de la muestra 0-0108.....	107
Gráfica 4.44: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0108.....	107
Gráfica 4.45: Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 6.....	109
Gráfica 4.46: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 6.....	111
Gráfica 4.47: Curva de gresificación de la muestra 0-0103.....	113

Gráfica 4.48: Relación fases y resistencia mecánica de la muestra 0-0103.....	113
Gráfica 6.1: Histograma Datos Resistencia Mecánica.....	122
Gráfica 6.2: Histograma Datos Contracción en Cocido.....	124
Gráfica 6.3: Histograma Datos Absorción de Agua.....	126

LISTA DE TABLAS

	<u>Pág.</u>
Tabla 2.1: Identificación de fases. Principales Picos.....	40
Tabla 3.1: Unidades geológicas y su localización.....	41
Tabla 4.1: Clasificación de las arcillas según su mineralogía.....	44
Tabla 4.2. Composición Química de las arcillas del grupo 1.....	45
Tabla 4.3. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 1.....	48
Tabla 4.4. Composición química de las arcillas del grupo 2.....	75
Tabla 4.5. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 2.....	76
Tabla 4.6: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 2.....	78
Tabla 4.7. Composición química de las arcillas del grupo 3.....	83
Tabla 4.8. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 3.....	85
Tabla 4.9: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 3.....	88
Tabla 4.10: Composición química de las arcillas del grupo 4.....	97
Tabla 4.11. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 4.....	98
Tabla 4.12: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 4.....	100
Tabla 4.13: Composición química de la arcilla del grupo 5.....	103
Tabla 4.14. Composición Mineralógica de la arcilla del grupo 5.....	104
Tabla 4.15: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 5.....	105
Tabla 4.16: Composición química de la arcilla del grupo 6.....	108
Tabla 4.17: Composición química de las arcillas del grupo 6.....	109
Tabla 4.18: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 6.....	110
Tabla 6.1: Composiciones de Sílice, Mullita y Feldespato Potásico.....	118

Tabla 6.2: Composiciones de Sílice, Mullita y Anortita.....	118
Tabla 7.1: Arreglo estadístico.....	119
Tabla 7.2: Anova Generalizada.....	120
Tabla 7.3: Anova (Resistencia Mecánica) para las diferentes temperaturas.....	121
Tabla 7.4: Test para normalidad. Resistencia Mecánica.....	121
Tabla 7.5: Anova (Contracción en Cocido) para las diferentes temperaturas....	123
Tabla 7.6: Test para normalidad. Contracción en cocido.....	123
Tabla 7.7: Anova (Absorción de Agua) para las diferentes temperaturas.....	125
Tabla 7.8: Test para normalidad. Absorción de Agua.....	126

INTRODUCCIÓN

A nivel nacional la industria cerámica ha comenzado a tomar un gran auge a nivel de exportaciones empezando a ser uno de los productos que adquieren interés por parte de las políticas nacionales, a tal punto que se encuentra dentro de los temas del tratado de libre comercio con los Estados Unidos. El país produce aproximadamente 6.240.000 de m² por mes de los cuales se exportan aproximadamente el 20% a países de Europa, Estados Unidos, Asia. Adicionalmente el sector de la construcción es un indicador del crecimiento del país y es un impulsador del empleo y los materiales como el cemento, ladrillo, pisos, etc. son la materia principal dentro de este proceso lo cual lo hace un renglón importante. El mercado de los productos cerámicos en Colombia actualmente es de 65 millones de m² al año, de los cuales el 80 % son fabricados en el país. El 20% son productos importados que provienen principalmente de China, Europa, Brasil, México, Perú y otros, esto quiere decir que cerca de 13 millones de m², son susceptibles de ser sustituidos con producción nacional, adicionalmente el sector de la construcción viene presentado tasas anuales de crecimiento de más del 12%. Esto demuestra que el país presenta grandes posibilidades de obtener un mayor desarrollo en este renglón. [1]

Existe en la actualidad, una serie de factores que están impulsando la búsqueda de una mayor competitividad de los productos, principalmente sobre la base de una mejora sustancial en la calidad. La calidad incrementa la productividad, aumenta la cuota del mercado y prestigia la imagen de la marca.

La competitividad en el mercado se encuentra enmarcada principalmente en la mejora de la calidad y la mejora en los costos de producción. Desde el punto de vista técnico es importante resaltar que la mayoría de las compañías productoras en el mundo cuentan con la misma tecnología para el desarrollo de la producción; por tal motivo el punto de diferenciación está centrado principalmente en la calidad del producto, lo cual pondría al país en una mejor posición a nivel competitivo con respecto a otros países productores si se logra alcanzar los mejores estándares de calidad.

La buena calidad juega un papel fundamental en la imagen del producto y en la de la empresa que lo fabrica. Esta imagen se va construyendo a lo largo del tiempo a base de ofrecer un buen producto con características uniformes. La exigencia de un producto acabado en permanente mejora de la calidad, tanto técnica como estética, obliga a una rigurosa selección y control de materias primas, así como a un conocimiento profundo de los cambios que estas experimentan y las fases que se producen al ser sometidas a los procesos de transformación.

Las materias primas de mayor importancia en la industria cerámica son las arcillas. Cada producto cerámico requiere arcillas que tengan características

particulares y apropiadas, por esto es necesario entender cuáles son las causas principales que condicionan un mejor o peor comportamiento de las arcillas para la industria cerámica, teniendo en cuenta que las arcillas son rocas de naturaleza y origen muy variable, estando constituidas por un cierto número de minerales de arcillas diferentes. Los minerales arcillosos raramente se presentan puros, razón por la cual es importante conocer cuál o cuáles son las composiciones mineralógicas más adecuadas para la fabricación de pavimentos y revestimientos a base de arcilla y como estos minerales reaccionan bajo las condiciones de producción como por ejemplo la etapa de cocción en donde las arcillas sufren una serie de diferentes reacciones químicas y transformaciones físicas que influyen notablemente en las propiedades técnicas cerámicas del producto final.

El propósito de este trabajo en primer lugar fue estudiar los cambios mineralógicos que tienen lugar durante el proceso de sinterización de diferentes muestras de arcilla que previamente habían sido analizadas mineralógicamente por C. Nieto. [2] y determinar de qué manera estos cambios influían en las propiedades del producto final. Con el fin de encontrar la relación existente entre la composición química, la mineralogía de la arcillas y las fases formadas después del proceso de cocción, ya que las propiedades tecnológicas de las arcillas cocidas son fuertemente dependientes de la mineralogía y de la composición química de la arcilla original por lo que su conocimiento conducirá a la optimización del proceso de cocción y las propiedades del producto final.

En segundo lugar se trató de establecer cuáles eran las condiciones de proceso que se debían configurar para obtener un producto con características uniformes y con las propiedades apropiadas para el uso en la formulación de las pastas para pisos y revestimientos cerámicos. Y en tercer lugar se buscó abrir nuevos campos de aplicación a nivel de control de proceso para herramientas de análisis de materiales como son la Difracción de Rayos X y la Fluorescencia de Rayos X, buscando una mayor integración con la industria. El método de investigación que se empleó fue de análisis en donde se buscó identificar cada una de las partes que constituyen los materiales y con base en esto, se estableció una relación entre las causas y los efectos (producto final) de los elementos de la investigación.

La cuantificación mineralógica de las arcillas antes del proceso de cocción, se reanalizó teniendo en cuenta la composición química obtenida por FRX y los minerales obtenidos por Difracción de Rayos X, realizando un análisis próximo. Las fases formadas después del proceso de cocción de las arcillas fueron analizadas por difracción de Rayos X. Los resultados que se obtuvieron al final de esta investigación pueden ser aplicados a la industria cerámica, logrando así aportar en el conocimiento de las condiciones de proceso que se deben implementar para lograr las mejores prestaciones técnicas del producto final y lograr una mayor uniformidad de estas características en la línea de producción buscando la disminución de productos de calidad segunda y de rechazo.

ANTECEDENTES

A nivel industrial local y en la universidad Nacional de Colombia se encuentran algunos trabajos donde se caracterizan las arcillas de algunas zonas del país que se encuentran en explotación activa, relacionándolas con sus respectivas unidades geológicas y analizándolas desde el punto de vista tecnológico.

Un ejemplo de este tipo de tesis es la de Carlos Nieto [2] quién determinó la relación existente entre los minerales de arcillas constituyentes de las rocas arcillosas presentes en el Departamento de Cundinamarca y los ambientes de sedimentación en los cuales se acumularon y su influencia en el comportamiento cerámico de las arcillas en la industria cerámica tradicional.

Mónica Hernández, de la Universidad EAFIT, Medellín. [3] Evaluó la factibilidad tanto técnica como económica de cambiar algunas de las materias primas importadas utilizadas en los procesos de producción de una empresa cerámica, con el fin de obtener ganancias económicas y en la calidad de los productos y los procesos.

Carlos Ríos, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. [4] Desarrolló las condiciones técnicas y económicas para producir baldosas cerámicas de pasta de cocción blanca, con características técnicas de gres porcelánico, a partir de materias primas colombianas

Jesús Mármol, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. [5] Modeló el comportamiento de la plasticidad de pastas cerámicas en función de los materiales arcillosos, con el fin de formular una aproximación teórico - matemática que permitiera relacionar las características intrínsecas del material arcilloso con el proceso de producción de dichas pastas (variables de desempeño)

L. Duitama; C. Espitia; J. Mojica; J. Quintero; F. Romero, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. [6] Determinaron la Composición mineralógica y química de las arcillas empleadas para cerámica roja en las zonas de Medellín, Itagüí y Amagá y desarrollaron pruebas específicas para establecer la aptitud cerámica de estos recursos naturales.

A nivel internacional en el “*Central Glass and Ceramic Research Institute*”; Kolkata. India. [7] Se realizó un estudio en donde la caolinita fue remplazada progresivamente por pirofilita en una mezcla convencional, con el fin de observar los efectos que tiene la pirofilita sobre las probetas cerámicas. En este estudio se identificaron las fases cristalinas por Difracción de rayos X y la microestructura fue estudiada por SEM. Los resultados obtenidos fueron un aumento en el porcentaje de mullita, la cual incrementa la resistencia mecánica.

En el instituto de investigaciones metalúrgicas, México. P. Gutiérrez; S. Birbiesca; J. Serrato. [8] Investigaron el efecto de la incorporación de polvos de chamote a una pasta convencional de loza sanitaria, en el tipo, la forma, y cantidad de fases que conformaron su microestructura después del sinterizado.

J. M. Márquez; A. G. De la Torre; M. A. Aranda; J. M. Rincón; M. Romero. [9] Estudiaron la evolución con la temperatura de las fases amorfas y cristalinas en Porcelanatos. Para esto tomaron una referencia de composición industrial de porcelanato, la cual cocieron a diferentes temperaturas (400°-1400°C) y luego caracterizaron mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

M. Romero; A. Andrés; R. Alonso; J. Viguri; J. Ma. Rincón, pertenecientes al "Grupo de Vidrio y Materiales Cerámicos" de Madrid España. [10] Estudiaron la evolución de las fases durante el cocido como función de la temperatura de productos cerámicos fabricados con tres diferentes sedimentos marinos contaminados, utilizando difracción de rayos X y Microscopía electrónica de Barrido.

A. Bernardin; H. Riella; E, de Carvalho. Brasil. [11] Hicieron el estudio de la evolución microestructural de porcelanas de cocción rápida. Para esto formularon nueve composiciones a las cuales les estudiaron el comportamiento térmico por medio de Calorimetría de barrido diferencial y la evolución de las fases cristalinas con la temperatura por medio de Difracción de Rayos X.

S. Ergul; M. Akyildiz; A. Karamanov, del departamento de ingeniería geológica de la Universidad de Cukurova, Turquía. [12] Estudiaron la posibilidad de obtener un material cerámico económico basado en una mezcla de 50% de tobas basálticas y un 50% de arcillas industriales. Las tobas fueron caracterizadas por microscopía óptica, difracción de rayos X y Análisis Térmico Diferencial.

S. Meseguer; M. Jordan; T. Sanfeliu; I. González; M. Quiroz, de la Universidad Tecnológica Metropolitana de Chile. [13] Estudiaron la mineralogía y las propiedades tecnológicas de arcillas de uso Industrial en la región Metropolitana de Chile. Con el fin de proporcionar información para el aprovechamiento rentable de estos recursos, de acuerdo tanto a sus características y propiedades tecnológicas, como a la eventual demanda del mercado nacional.

Gamal A. Khater, del departamento de investigación del vidrio, Cairo Egipto. Estudiaron la secuencia de cristalización de fases in algunos vidrios basados de contenidos de anortita, dióxido, forsterita y feldespatos potásicos por medio de Difracción de Rayos X, identificando la influencia de estas fases en las propiedades de los vidrios. [14].

Los estudios anteriormente mencionados difieren de la presente propuesta en que en esta se analizaron las fases de probetas cerámicas fabricadas con arcilla 100% y no se realizaron mezclas.

1. MARCO TEÓRICO

Las arcillas son la materia prima de la industria cerámica, y hacen referencia a materiales de grano fino, que presenta un comportamiento plástico cuando se mezcla con una cantidad limitada de agua. [15]

Los principales componentes de las arcillas son: [16]

- a) Minerales de la arcilla que son silicatos aluminicos hidratados, entre los principales se encuentra la caolinita, illita, montmorillonita, clorita y los interestratificados.
- b) Sílice en forma de cuarzo, bien en estado libre o combinado con la alúmina formando los aluminosilicatos.
- c) Carbonatos
- d) Feldespatos
- e) Moscovita y biotita
- f) Óxidos de hierro y titanio
- g) Sales de calcio y magnesio
- h) Materia orgánica y residuos carbonosos

Cuando se calienta una arcilla, pierde agua de diversos orígenes, depende del intervalo térmico en que se encuentre, fenómeno que es preciso para comprender el mecanismo de la transformación de las arcillas. A continuación se indica los tres tipos de agua contenida por una arcilla [17]

Agua de absorción o higroscópica: Es el agua retenida por las partículas arcillosas por adherencia. Esta agua se pierde, sin que modifique el retículo cristalino, al calentar a 105-110°C.

Agua de constitución: Es el agua que se forma por la pérdida de los hidroxilos de la arcilla, cuando se calienta por encima de una cierta temperatura, variable para cada tipo. La estructura cristalina se modifica considerablemente y la arcilla se vuelve amorfa. El proceso es netamente endotérmico, y la temperatura a que se produce caracteriza los diversos tipos de arcilla.

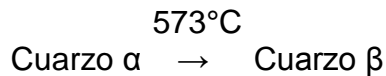
Agua zeolítica o de cristalización: Es el agua que existe solo en cierta clase de arcillas y ocupa los huecos simétricos que quedan entre los átomos. Sólo se pierde a temperaturas superiores a los 120°C. Con ligera modificación del retículo cristalino.

Al calentar una arcilla caolinítica a 110°C, pierde el agua higroscópica, lo que provoca una contracción. Al seguir calentando y en virtud de una reacción endotérmica sufre una dilatación regular hasta una temperatura entre 450 y 600°C, correspondiente a la pérdida del agua de constitución de la caolinita y una contracción rápida. [17]

A partir de 600°C, hay una inflexión y la contracción es menos rápida. Se admite que hay primero una disociación de la caolinita, en SiO₂ y Al₂O₃, con formación inmediata de un silicato anhidro o metacaolín 2SiO₂ Al₂O₃ amorfo.

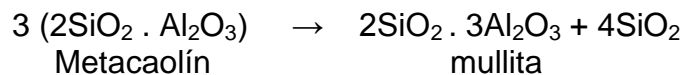
La sílice libre, que junto con la arcilla es la materia prima más importante de las pastas cerámicas, se presenta casi siempre en forma de cuarzo; además, existen sus formas cristalinas de tridimita y cristobalita. Las tres formas cristalinas y sus estados polimórficos, son estables a diferentes intervalos de temperaturas. Junto a estas formas cristalinas y sus estados polimórficos, debe citarse la sílice amorfa

El cuarzo solo es estable hasta 870°C, y en este rango de temperatura experimenta la transformación:



La tridimita, cristobalita y sílice amorfa son inestables por encima de 870°C. Si se calienta el cuarzo por encima de 870°C, no pasa directamente a tridimita, sino que primeramente se forma un vidrio sílice amorfo.

Hacia 800°C, el metacaolín antes mencionado, experimenta una contracción importante, con un punto de inflexión a 930°C, y entre 950°C y 1000°C, una débil contracción, con una reacción exotérmica fuerte y de corta duración que para muchos supone la formación de mullita, y para otros la de alúmina γ, que reacciona enseguida para formar mullita:



La sílice liberada, queda en forma amorfa, pero la mayor parte formará con las impurezas (fundentes) un vidrio complejo que englobará a la mullita.

Los feldespatos se emplean como fundentes en los procesos cerámicos. Existen varios tipos fundamentales:

Feldespato potásico	K ₂ OAl ₂ O ₃ 6SiO ₂ (ortoclasa)
Feldespato potásico férrico	K (AlFe) Si ₃ O ₈ (ortoclasa férrica)
Feldespato sódico	Na ₂ OAl ₂ O ₃ 6SiO ₂ (albita)
Feldespato cálcico	CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂ (anortita)

Estos tipos de feldespatos presentan varios estados polimórficos y pueden formar cristales mixtos, por lo que su comportamiento frente al calor es intermedio respecto a los cristales puros. Generalmente, inician su descomposición a 1160°C y la terminan a 1290°C.

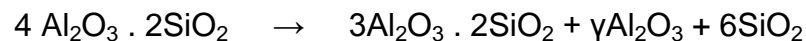
En cuanto a los minerales micáceos, como la illita, pierden agua en el intervalo 200-600°C, manteniendo su carácter micáceo hasta su total destrucción a 850°C, con formación de una espinela en virtud de su contenido de magnesio, $MgAl_2O_4$.

En resumen se puede concluir que los cambios que se producen en una arcilla cuando se calienta, se deben a:

1. Reacciones de descomposición a temperaturas relativamente bajas: de una parte, se produce el desmoronamiento de los minerales de la arcilla por pérdida de sus grupos OH^- ; y por otra, se producen reacciones entre los componentes, básico, sílice y alúmina de la arcilla. De la misma forma los carbonatos inician su descomposición.

Además ocurren los procesos denominados de oxidación de la pasta, que hacen referencia a la combustión de los compuestos orgánicos que se carbonizan dando otros volátiles y un residuo carbonoso difícil de quemar.

2. Cristalización primaria, en virtud de reacciones en estado sólido; es el periodo que comienza a partir de los 900°C. en general, tienen lugar reacciones de recombinación, fusión parcial y recristalización. Si la temperatura es suficientemente alta y prolongada, se produce algo de vidrio, mullita primaria y alúmina γ , así como sílice amorfa:



1.1. Acción del calor sobre las materias primas

Cuando una arcilla se calienta a temperaturas superiores a los 1000°C experimenta un cambio permanente e irreversible. Si posteriormente se realiza un estudio sobre las características del material cocido se comprueba que no son idénticas a las del material de partida, ya que este ha sufrido cambios en su forma, tamaño, estructura y composición. [15]

Los cambios producidos durante la cocción son físicos y químicos. A su vez, las transformaciones que no alteran la composición química pueden ser, fundamentalmente, de tres tipos.

a. Cambios alotrópicos o de inversión: Estas reacciones implican pequeñas variaciones estructurales, pero sin ruptura ni formación de nuevos enlaces químicos. El cuarzo es el mineral en el que mejor puede apreciarse este tipo de transformaciones, presentando una reacción de inversión muy brusca a 573°C.

b. Sinterización: Es el proceso mediante el cual un sistema de partículas individuales o un cuerpo poroso modifica algunas de sus propiedades evolucionando hacia un estado de máxima compacidad.

Por otro lado, las transformaciones que alteran la composición química pueden ser las siguientes:

- a. Oxidación de la materia orgánica
- b. Descomposición de compuestos que contienen oxígeno, tales como sulfatos, carbonatos, etc.
- c. Deshidroxilación del mineral arcilloso: Esta reacción consiste en la descomposición de los cristales de mineral para dar lugar a una estructura amorfa más desordenada, por pérdida de grupos OH en forma de agua.
- d. Cristalización: Al incrementarse la temperatura, el producto inestable y amorfo que se obtiene a partir de la deshidroxilación del mineral arcilloso comienza a cristalizar.
- e. Soluciones sólidas: Cristales adyacentes de dos materiales diferentes pero de estructura similar pueden reaccionar entre sí, formando una solución sólida.

1.1.1. Acción del calor sobre las materias primas arcillosas

Minerales del grupo de la caolinita

Composición química: $\text{Al}_2 (\text{X}_2\text{O}_5) (\text{OH})_4$. [18]

Donde x es un elemento en la posición tetraédrica (Si^{4+} y, como vicarios, Al^{3+} y Fe^{3+} que conducen a la deficiencia de una carga positiva de la estructura.)

Composición teórica: $\text{SiO}_2 = 46.54\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.50\%$; $\text{H}_2\text{O} = 13.96\%$. [18]

Estructura mineralógica: El elemento base se constituye por la asociación de una "lámina tetraédrica", formada de cuatro átomos de oxígeno (cada uno con dos cargas negativas) situados en los vértices angulares y de un átomo de silicio (con cuatro cargas positivas) ubicado en el centro, con una octaédrica, formada por seis grupos hidroxilos OH^- (cada uno con una carga negativa) que ocupan todos los vértices de la estructura y de un catión (generalmente trivalente pero también bivalente) en la posición central, figura 1.1. [18]

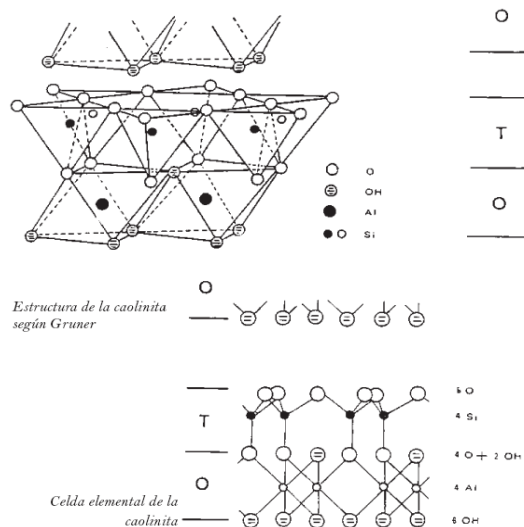


Figura 1.1: Estructura cristalográfica de la caolinita. (Fuente: Tecnología Cerámica Aplicada, V.1)

Cuando la caolinita es calentada, no experimenta ningún cambio hasta alcanzar aproximadamente los 470°C, momento en el que los iones OH 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 al reordenamiento de los átomos, formándose una fase amorfa y metaestable denominada metacaolín. Si el material continua siendo calentado se produce una reacción exotérmica muy marcada sobre los 980°C. La espinela de sílice-alúmina formada, con una composición aproximada de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, presenta una estructura cristalina cúbica y es la fase cristalina mayoritaria (30-40%).

La presencia de enlaces Si-O-Al en la caolinita es responsable de la formación de mullita. La espinela de sílice-alúmina y el aluminosilicato amorfo obtenidos a 980°C son dos fuentes diferentes de tales enlaces, produciendo mullita por dos caminos diferentes. Así, la espinela se transforma rápidamente a mullita por reacción polimórfica en el intervalo de 1150°-1250°C, mientras que la mullita se nuclea y crece más lentamente a partir de la fase amorfa por encima de 1250°C. Las especies cristalinas de mullita que se obtienen por estos dos mecanismos son diferentes. Así, la especie desarrollada a partir de la espinela, denominada mullita primaria, forma grandes bloques o cristales escamosos y no beneficia a la resistencia mecánica del producto final. Por otro lado, la mullita obtenida a partir de la fase amorfa, denominada mullita secundaria, presenta cristales aciculares que refuerzan la resistencia mecánica del material. Cuando se utilizan arcillas caoliniticas para fabricar productos cerámicos, la presencia de mullita en el producto final indica que ha sido cocido de manera adecuada. La mullita es dura, químicamente resistente y su forma cristalina alargada proporciona una gran resistencia mecánica. Sin embargo, si el producto se encuentra mal cocido, presenta metacaolín o mullita poco cristalizada y por lo tanto normalmente resulta inservible. [15]

Minerales del grupo de la illita

Composición química: $\text{Al}_2 (\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}) \text{K} (\text{OH})_2 - \text{K}_x$. [18]

Sin embargo, no se puede definir completamente; el aluminio sustituye el silicio con menos frecuencia y, por consiguiente, se necesita una menor presencia de potasio.

Estructura mineralógica: Es parecida a la de las micas; la unidad básica estructural está formada por dos "láminas" tetraédricas que encierran una octaédrica (forma trioctaédrica), figura 1.2 y resulta prácticamente igual a aquella de la montmorillonita, con la diferencia que algunos cationes de silicio son siempre sustituidos por aluminio, a lo que se incorpora el potasio, que compensa el equilibrio eléctrico de la estructura. Sin embargo, el catión potásico está unido firmemente y no resulta fácilmente sustituible como ocurre en la montmorillonita.

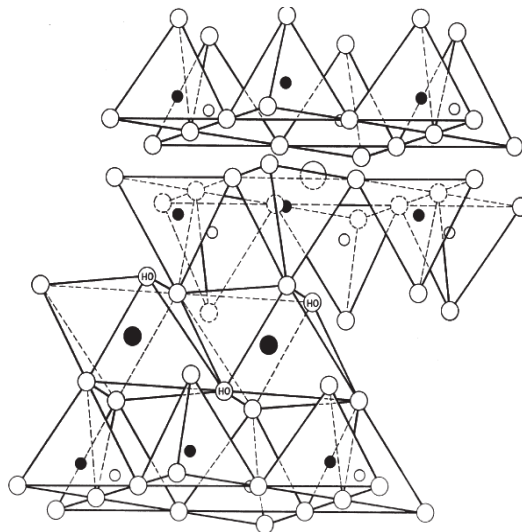


Figura 1.2: Estructura cristalográfica de la illita. (Fuente: Tecnología Cerámica Aplicada, V.1)

Como consecuencia de las diferencias existentes entre la composición química de la caolinita y la de la illita, cuando este último mineral es calentado, las reacciones de descomposición siguen un camino distinto. Análogamente, la fase cristalina que se obtiene al final del proceso de descomposición, al igual que ocurre con la caolinita, es la mullita.

Por encima de los 900°C se produce la formación de una espinela, con una composición probable $(\text{Mg,Fe}) (\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$, que puede ser observada por Difracción de Rayos X. La cantidad y tamaño de partícula de esta espinela aumenta hasta temperaturas próximas a los 1150°C. Cuando la primera espinela se origina, toda la estructura de la illita desaparece excepto los espaciamentos basales 001, sin embargo, estos también se desvanecen cuando se forma hematita (Fe_2O_3) junto con espinela, debido a que los iones ferrosos de la estructura original de la illita son oxidados al estado férrico.

Posteriormente, si se continua el calentamiento hasta los 950°C, el corindón comienza a cristalizar, es ese momento se hallan presentes tres fases cristalinas (espinela, hematita y corindón), pero ningún silicato. Las primeras trazas de fusión en el calentamiento de las illitas ocurren alrededor de los 1050°C y la cantidad de líquido formado se incrementa hasta que desaparecen todas las fases cristalinas sobre los 1450°C, tan pronto como la fusión comienza, las tres fases cristalinas iniciales se disuelven en el fundido y reaccionan con la sílice para formar mullita.

La cantidad de mullita va incrementándose hasta alcanzar los 1200°C, momento en el que comienza disolverse en el líquido. El comienzo de la fusión alrededor de 1050°C y la aparición de mullita explican porque muchos productos cerámicos fabricados predominantemente por arcillas illíticas se cuecen entre los 1050 y 1130°C. La fase amorfa resultante de la fusión proporciona al producto escasa porosidad, mientras que la mullita aporta resistencia y durabilidad. [15]

Minerales del grupo de la montmorillonita

Composición química: $X_2Y_4O_{10}(OH)_2$. [18]

Donde:

X = catión de aluminio trivalente y sustituto de magnesio bivalente (lámina octaédrica) más cationes mono o bivalentes que se incorporan a la estructura para compensar las sustituciones eléctricamente no equilibradas.

Y = catión de silicio tetravalente y sustituto de aluminio trivalente (lámina tetraédrica) más cationes mono o bivalentes que se incorporan a la estructura para compensar las sustituciones eléctricamente no equilibradas.

Composición teórica: $SiO_2 = 66.7\%$; $Al_2O_3 = 28.3\%$; $H_2O = 5\%$. [18]

Estructura mineralógica: La estructura base está formada por dos planos tetraédricos que encierran un plano octaédrico (figura 1.3). Se trata de la estructura específica de la pirofilita. Algunos componentes de la familia de la montmorillonita derivan de la sustitución de silicio por aluminio en los tetraedros y de la sustitución de magnesio e hierro bivalente por aluminio en los octaedros. Las fuerzas que unen los cristales de los minerales de este grupo son particularmente débiles. La única unión existente está constituida por las débiles fuerzas de Van der Waals, y resulta por lo tanto extremadamente fácil la inserción de moléculas de agua con la consiguiente “dilatación” de la estructura cristalina hasta casi seis veces el volumen original.

La mayor reactividad de la familia de la montmorillonita tiene su origen en la disponibilidad de las caras interiores, que delimitan cada “estructura base”, ya que estos elementos son fácilmente separables entre sí. Resulta luego muy desarrollada la propiedad conocida con el término de “sustitución isomorfa”, es decir, la capacidad de reemplazar un catión por otro de carga diferente. Si, por

ejemplo, un ión trivalente (aluminio) sustituye el silicio de los tetraedros (tetraivalentes), el equilibrio eléctrico sólo se alcanza con la absorción de un catión externo (mono o bivalente; en este segundo caso, el número es igual a la mitad de las cargas negativas que se liberan con la sustitución isomorfa).

Una característica de la montmorillonita que justifica en parte su comportamiento peculiar es la dimensión muy reducida de las partículas. Por otra parte, existe una diferencia importante entre las montmorillonitas sódicas y cálcicas: las primeras presentan valores de plasticidad y capacidad de intercambio iónico mucho más elevados. Finalmente, es bastante frecuente encontrar estructuras mixtas debidas a la asociación de montmorillonita e illita (interestratos). Esta estructura se produce por la similitud de las “láminas” de los dos minerales. [18]

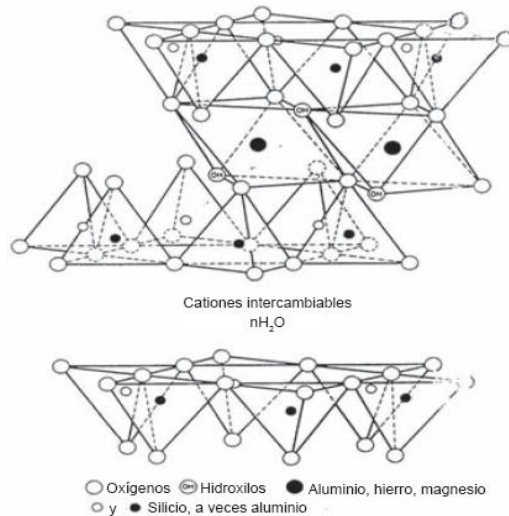


Figura 1.3: Celda elemental de la montmorillonita. (Fuente: Tecnología Cerámica Aplicada, V.1)

Las reacciones a alta temperatura de la montmorillonita son muy similares a las presentadas por la illita. La eliminación de los grupos hidroxilo ocurre sobre los 700°C. A pesar de que el agua estructural es eliminada totalmente sobre los 800°C, los análisis de difracción de rayos X demuestran que la cristalinidad se mantiene hasta alrededor de los 850°C, momento en que la montmorillonita anhidra se transforma en un material amorfo. Es a partir de este material amorfo que se forma la espinela y la hematita frecuentemente a los 950°C. Como ocurre con la illita, la espinela y la hematita se disuelven rápidamente cuando se inicia la fusión sobre los 1050°C, comenzando a formarse los cristales de mullita. Finalmente a 1300°C, las dos fases que únicamente se observan son la mullita y un vidrio silíceo. [15]

1.1.2. Acción del calor sobre las materias primas no plásticas.

Feldespatos

Composición química: La fórmula de los feldespatos es la siguiente:



Donde:

X: Generalmente está constituido por Na^+ , K^+ o Ca^{2+}

Y: Representa casi siempre Al^{3+} y Si^{4+} , pero a veces es sustituido parcialmente por Fe^{3+}

Estructura mineralógica: La estructura base del feldespato es un anillo formado por cuatro grupos tetraédricos (figura 1.4); en el caso del feldespato potásico y del sódico, hay tres tetraedros de silicio y uno de aluminio, mientras en el feldespato cálcico, los cuatro grupos tetraédricos se deben mitad al silicio y mitad al aluminio. El feldespato potásico puede presentarse en dos formas cristalinas: ortoclasa (monoclínica) y microclina (triclínica). La nefelina cristaliza en el sistema hexagonal y posee una estructura completamente parecida a la de la tridimita (forma alotrópica de la sílice estable entre 870 y 1470 °C), de la cual se distingue sólo por la sustitución de un Si^{4+} por un Al^{3+} , acompañada de la introducción de Na^+ y, en una menor medida de K^+ que asegura la neutralidad eléctrica de la estructura. Los cristales se presentan como prismas hexagonales muy aplastados, estables a bajas temperaturas. [18]

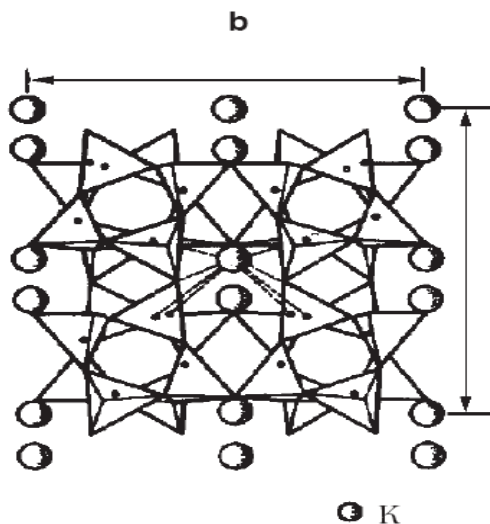


Figura 1.4: Celda elemental de los feldespatos. (Fuente: Tecnología Cerámica Aplicada, V.1)

La elevada cantidad de álcalis que presentan estas materias primas determina su facilidad para fundir y reaccionar con otros componentes. Los feldespatos alcalinos son los más empleados en la industria cerámica. La albita, $NaAlSi_3O_8$, presenta un punto de fusión congruente a 1090°C. Por el contrario la ortosa, $KAlSi_3O_8$, muestra una fusión incongruente a 1180°C transformándose en leucita $KAlSi_2O_6$, y un vidrio silíceo de alta viscosidad. A medida que aumenta la

temperatura va disminuyendo muy lentamente la viscosidad del vidrio formado. Evidentemente, la viscosidad de la albita es más baja que la de la ortosa hasta los 1180°C, ya que esta última no ha comenzado a fundir. La fase amorfa desarrollada a partir de la ortosa proporciona un amplio intervalo de cocción debido a su alta viscosidad. Dicho intervalo se extenderá desde 1180°C a 1530°C, temperatura esta última donde se produce la fusión completa de la leucita. Por el contrario, el intervalo de cocción será más reducido cuando el feldespato empleado sea la albita ya que la viscosidad de la fase amorfa es más baja. [15]

Sílice

Formula química: SiO₂ [18]

Estructura mineralógica: La estructura base de la sílice está formada por un tetraedro con aniones de oxígeno en los vértices y, en el centro, el átomo de silicio; en su conjunto, por lo tanto, un tetraedro individual posee cuatro cargas negativas (figura 1.5). La sílice anhidra se presenta en tres formas cristalinas: cuarzo, tridimita y cristobalita y una fase amorfa. Cada especie fundamental presenta unas variedades que resultan estables dentro de determinados intervalos de temperatura. [18]

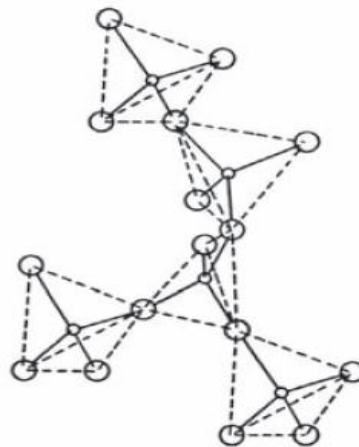


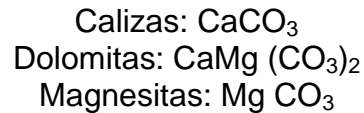
Figura 1.5: Ordenación estructural de los tetraedros de sílice en el cuarzo (Fuente: British Ceramic Society).

El cuarzo se transforma a 870°C en tridimita y ésta, a su vez, en cristobalita a 1470°C. en la practica el cuarzo puede transformarse en tridimita o cristobalita a temperaturas más bajas gracias a la acción de catalizadores, algunos iones (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Be²⁺) catalizan la formación de la cristobalita mientras que otros (los alcalinos K, Na, Rb) catalizan la formación de tridimita. Sin embargo, cationes como el Al³⁺ no sólo no catalizan la conversión del cuarzo a tridimita o cristobalita sino que la retrasan. De las tres formas de sílice, la tridimita presenta la estructura más abierta, la cristobalita también tiene una estructura abierta, pero sus huecos son de menor tamaño que los de la tridimita; por último, el cuarzo, con una estructura cerrada es mucho más denso. En consecuencia, los cationes más

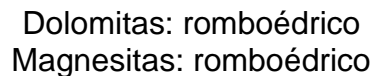
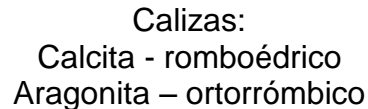
grandes deben favorecer, por tanto, la nucleación de la tridimita; pero al disminuir el tamaño del catión se favorecerá la formación de cristobalita y, finalmente, cationes de tamaño pequeño favorecerán el empaquetamiento más compacto de tetraedros de sílice correspondiente a la estructura del cuarzo. [15]

Carbonatos

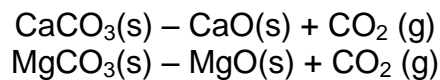
Naturaleza y composición química: Los principales yacimientos de minerales carbonatos son: [18]



Estructura cristalina: Los diferentes minerales carbonatos cristalizan en los siguientes sistemas:



Al calentar el carbonato cálcico, el carbonato magnésico o la dolomita ($\text{CaMg(CO}_3)_2$) tienen lugar las siguientes reacciones:



Cuando se calienta un cristal perfecto la reacción tiene lugar desde la superficie hasta el interior. El óxido recién formado es muy poroso y permite el desprendimiento del CO_2 . Si el cristal contiene fisuras, como es corriente, la zona de reacción es más compleja. Poco después de la pérdida de CO_2 hay una reorganización de los átomos para formar núcleos de óxido. Al prolongar el calentamiento, dichos núcleos crecen. La velocidad de crecimiento es grande al principio, pero disminuye con el tiempo [14]

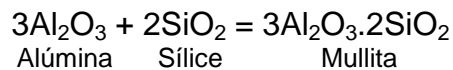
1.1.3. Formación cristalina a altas temperaturas

Las reacciones de recristalización son aquellas en las cuales los óxidos individuales sufren transformaciones atómicas para formar compuestos cristalinos. [19]

Alúmina Al_2O_3 : La forma amorfa cristaliza a la forma cristalina gamma en una temperatura entre los 500° y los 1000°C y a temperaturas más elevadas esta es convertida a la forma alfa, conocida como corindón.

Sílice SiO₂: Recristaliza desde una forma amorfa a cristobalita o tridimita a una temperatura aproximada de 1250°C: este cambio es suficientemente rápido para ser detectado por métodos térmico diferenciales. En la mayoría, si no en todos los casos, la cristobalita es el primer producto de cristalización de la sílice amorfa a altas temperaturas. La tridimita puede reformarse rápidamente de la cristobalita con tal que las condiciones sean favorables, pero no hay evidencia para sugerir que esta fase pueda ser el primer producto de cristalización.

Las reacciones de recombinación son las que tienen lugar entre dos o más de los componentes amorfos o cristalinos de las arcillas calcinadas. El mejor ejemplo conocido es la combinación de la alúmina con la sílice para formar mullita de acuerdo con la reacción:



La cantidad de mullita formada depende principalmente del alto contenido de alúmina. La mullita por si misma consiste de 71.8% Al₂O₃ y 28.2 % de SiO₂ por peso. La temperatura en la cual a esta reacción tiene lugar depende de muchos factores tales como la intimidad de la mezcla y la presencia de otros componentes algunos de los cuales aceleran, otros retardan y otros hasta evitan la reacción.

La mullita puede ser detectada en algunas arcillas las cuales han sido calentadas a solo 800°C, pero la velocidad de reacción no es tan rápida por debajo de los 1000°C. La mullita que se forma primero es de tamaño extremadamente pequeño y no puede ser vista aun bajo la máxima magnificación de un microscopio óptico. Bajo un calentamiento prolongado especialmente a altas temperaturas se forman cristales en forma de largas agujas. La mullita es una fase muy estable en mezclas de aluminio-silicatos de todos los tipos y es usualmente el primer producto que se forma en cualquier mezcla donde están presentes dos componentes.

La anortita está presente en algunas arcillas calcinadas, pero particularmente cuando tales productos tienen alto calcita como mineral de arcilla.

Las arcillas ricas en magnesio ocasionalmente forman forsterita 2MgO.SiO₂ ó Enstatita MgO.SiO₂ cuando es calentada alrededor de los 1000°C estos minerales no son muy estables en presencia de alúmina y fácilmente se descomponen o forman un líquido.

1.2. Técnicas de caracterización

1.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Las técnicas de difracción de rayos X brindan información acerca de las estructuras cristalinas de los materiales, las fases presentes, el tamaño del cristalito, las microtensiones y macro tensiones, los parámetros de red, y la distancia entre planos. Esta información puede ser obtenida ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina del material estudiado [20]. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de éstos cuando se cumple la Ecuación

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión. Ver Figura 1.6

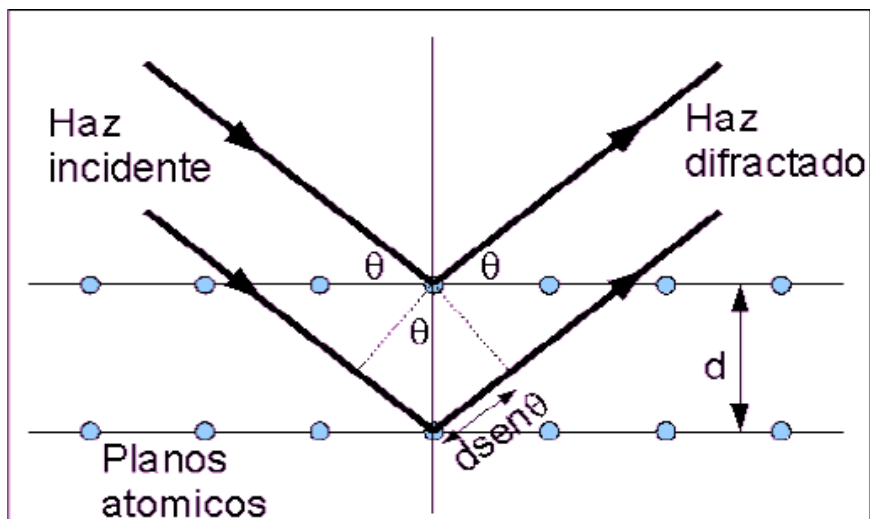


Figura 1.6: Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido. [20]

El fenómeno de la difracción de rayos x puede ser producido en diferentes modalidades y permite obtener información del ordenamiento cristalino de los materiales. Entre los instrumentos de laboratorio basados en esta técnica se encuentra el difractómetro de polvo, en el que un detector rota en sincronía con el ángulo θ rotado entre el haz de rayos X incidente y la muestra en polvo plana, de modo que si la muestra rota un ángulo el detector rota 2θ en esta geometría, la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado. El gráfico obtenido se denomina difractograma y es una representación de la Intensidad de radiación difractada (I) en función del ángulo (θ) de incidencia. Su forma es una sucesión de picos que en base a la ley de Bragg corresponden a espaciados cristalinos de los compuestos presentes en las muestras.

1.2.2. Fluorescencia de Rayos X

La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal a otro de mayor energía de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se restablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

La energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración. [21].

1.2.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Es un método cualitativo que mide la diferencia de temperaturas entre una sustancia y un material de referencia. El calentamiento de la muestra y del material debe ser de tal manera que la temperatura aumente linealmente con el tiempo, controlando la diferencia de temperaturas entre la temperatura de la muestra y la temperatura de referencia, esto representado nos dará un termograma diferencial. El ATD depende de la detección del calor liberado o absorbido cuando un cambio de fase ocurre en una sustancia, la cual está siendo calentada. [22]. Cuando un material sufre una reacción química o física, este proceso puede involucrar absorción o liberación de energía en forma de calor. Si el sistema cede calor al medio circundante, el proceso se denomina exotérmico. Si en cambio absorbe calor del medio, se denomina endotérmico. En el ATD, los cambios calóricos se evalúan midiendo la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia, inerte, que no sufre modificaciones al ser sometido al calentamiento/ enfriamiento programado.

En la práctica el aparato usado consiste en un portador de especímenes dividido en dos compartimientos, el material bajo prueba en forma de polvo fino es situado en uno de ellos, al lado de este, en el compartimiento adjunto es colocado un material que no está sujeto a cambios de fase, el cual actúa como un material de referencia (comúnmente es alúmina). El portador de especímenes está provisto de una serie de termocoplas para la medición de la temperatura del material inerte y también la temperatura diferencial entre el espécimen de referencia y la muestra a analizar. Para lograr uniformidad de temperatura, el portador de especímenes se sitúa dentro de un bloque refractario cilíndrico, el cual se pone ajustado a un horno de tubo calentado eléctricamente.

El horno es controlado de tal manera que su temperatura se eleva uniformemente, de la temperatura ambiente al máximo deseado (usualmente 1000 – 1200°C) a un rango constante de 10, 11 o 12°C/min. Las temperaturas pueden ser registradas automáticamente sobre un registro gráfico. Mientras la reacción no esté ocurriendo, la temperatura del material inerte será la misma que la del material a analizar, pero cuando una reacción que involucra un cambio de color, la temperatura del material analizado se desviará de la temperatura de la muestra inerte, de acuerdo a que sea una reacción exotérmica o endotérmica.

Las termocoplas están arregladas de tal forma que miden la diferencia de temperatura. Si por lo tanto, la diferencia de temperatura es ploteada contra la elevación de temperatura, una inflexión ocurrirá siempre que un cambio de fase ocurra. La línea cero sobre la gráfica es la llamada línea de base y por supuesto la temperatura del material analizado tiende a regresar a esta línea después de un cambio de calor, debido a la disipación del calor en el ambiente. De la gráfica es posible determinar claramente el signo del cambio del calor, la temperatura aproximada a que comienza el cambio, la magnitud de la inflexión o pico y la proporción aproximada del material reactivo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La selección de las diferentes muestras de arcilla para la realización de este estudio se hizo a partir de los resultados obtenidos de una investigación previa (C. Nieto, 2010) [2], en donde se estudiaron de manera general arcillas de diferentes unidades geológicas del Departamento de Cundinamarca, identificando la composición mineralógica de cada arcilla y su comportamiento cerámico. A partir de estos resultados se seleccionaron las muestras que presentaron los datos más contrastantes en cuanto a su comportamiento en el proceso cerámico, lo que dio un total de 18 muestras de arcilla las cuales se analizaron aquí.

La etapa experimental de este estudio comprendió la caracterización química y mineralógica de las 18 muestras de arcilla y la determinación de las fases de 54 probetas cerámicas obtenidas a partir de estas 18 muestras ya que con cada una de ellas se elaboraron 3 probetas cerámicas que fueron sometidas a un proceso de cocción a tres temperaturas: 1050°C, 1100°C y 1150°C, con tiempo de permanencia de 3 horas y media. Estas temperaturas fueron escogidas por corresponder a temperaturas usadas durante la cocción de baldosas cerámicas industriales del grupo BIIb.

2.1. Caracterización Química

Para esta caracterización se tomaron las 18 muestras de arcilla con el fin de conocer su composición química, analizando la emisión de Rayos X de los diferentes elementos presentes en ellas, por medio de un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, marca Philips, Modelo MagixPro PW-2440 equipado con un tubo de Rodio y potencia máxima de 4KW, perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia. Para lo cual:

- Las muestras en polvo fueron homogenizadas por agitación.
- Se prepararon en forma de perla fundida.
- Relación Muestra: Fundente de 1:10.
- Fundente: Mezcla de Tetraborato de Litio y Metaborato de Litio
- Antiadherente: Yoduro de Litio.
- Se obtuvieron diez y ocho discos de vidrio de 37 mm de diámetro
- Se midieron en la aplicación cuantitativa SEDI-AL-2007.

2.2. Caracterización Técnica - Cerámica

Esta caracterización comprende las pruebas físico-mecánicas y técnico-cerámicas de las arcillas y de las probetas de arcillas cocidas en todas las etapas del proceso. Esto comprende: expansión postprensado, absorción de agua, contracción en verde, seco y en cocido, formación de corazón negro y resistencia mecánica en verde, seco y en cocido. Esta caracterización fue hecha por C. Nieto en el año 2010 en Cerámica San Lorenzo Colombia. Para el presente estudio se

tomaron los resultados obtenidos de esta investigación previa en cuanto a absorción de agua, contracción en cocido y resistencia mecánica correspondientes a cada una de las muestras analizadas aquí. La metodología para esta caracterización se puede consultar en [2] en donde se llevo a cabo un procedimiento diseñado por el autor para simular el proceso cerámico a nivel industrial.

2.3. Caracterización Mineralógica

Para la caracterización mineralógica de las arcillas se utilizaron los resultados obtenidos en el análisis químico tomando cada uno de los ocho óxidos principales, se calcularon para cada arcilla los porcentajes de los minerales atribuibles a cada elemento, empezando por los limitantes, aplicando el método tradicional de cálculo a partir del peso molecular gramo de cada mineral y de sus componentes, el cual permite determinar la composición mineralógica de las arcillas de una manera semicuantitativa aproximada [23]. Para esto se asumieron las siguientes fórmulas representativas de cada mineral:

Cuarzo: SiO_2

Caolinita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Illita: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Montmorillonita: $0.1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Clorita (Clinocloro): $3.75\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.25\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Pirofillita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Calcita: $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$

Ortoclasa: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Dolomita: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$

Yeso: $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Anortita: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Para la caracterización de las fases presentes en las probetas cocidas, lo primero que se hizo fue observar la variabilidad de la probeta cocida para observar que tan homogénea había quedado después del proceso de cocción, para esto se dividió la probeta en tres partes de manera que se pudiera analizar el extremo superior, el extremo inferior y el centro de la muestra por separado para así poder determinar si existía una distribución homogénea en toda la probeta. Cada uno de los tres extremos obtenidos se analizó por difracción de rayos X, lo que arrojó

difractogramas muy similares que permitió determinar que la muestra había quedado totalmente homogénea y con una distribución uniforme y que era indiferente analizar cualquier extremo. Seguido de esto se analizó cual era la mejor forma de introducir la probeta dentro del porta muestras del difractor. Para esto se utilizaron tres métodos a saber: El primero consistió en preparar secciones pulidas en donde se tomó un extremo de la probeta, se hizo un corte longitudinal de manera que quedara de un espesor aproximadamente de 2 mm y luego se hizo un pulido en la superficie de manera que quedara totalmente lisa y tomara un brillo espejo. El segundo consistió en pulverizar la probeta cocida utilizando un molino de bolas de alúbit con el fin de hacer el análisis en polvo y como tercer método se tomó la mitad de la probeta y en uno de sus extremos se le dio la forma del porta muestras con el fin de que quedara bien fija y no se moviera durante el análisis. La idea de utilizar estos tres métodos fue determinar el método por el cual se obtendrían los difractogramas con los picos más definidos para así facilitar el análisis cualitativo y cuantitativo. Una de las conclusiones más importantes de este procedimiento fue que los difractogramas obtenidos por cada uno de estos métodos para una misma muestra eran muy similares, lo que variaba un poco era el ángulo de difracción. Razón por la cual se llegó a la conclusión que el método más práctico para utilizar era el tercero, dado que era el más sencillo y fácil de utilizar, ya que por ejemplo al hacer secciones pulidas estas se tenían que adherir a un vidrio que con el tiempo y después de pasar por una serie de pulidos se despegaba dañándose así la sección pulida y por lo tanto era muy delicado de manejar. Con respecto a la pulverización de las probetas, muchas de ellas eran demasiado duras lo que hacía imposible pulverizarlas completamente no quedando homogéneo el polvo obtenido y con una granulometría muy gruesa. Por lo tanto para esta caracterización se tomó la mitad de la probeta cocida y a uno de sus extremos se le dio la forma del porta muestras y se introdujo en el difractor.

La composición de fases cristalinas de las probetas cerámicas cocidas, se determinó a través de Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractor de la Empresa Gmas Ltda, marca, BRUKER ADVANCE D-8, equipado con ánodo de cobre. Las condiciones de funcionamiento del equipo para la obtención de las medidas fueron:

- Intensidad de 30 mA
- Voltaje de 40 kV
- Intervalo típico de 2θ de 2 a 60°
- Velocidad de $2^\circ/\text{min}$
- Pasos de 0.02.

La determinación de las fases presentes en cada una de las probetas de arcilla cocidas, se realizó mediante la identificación de los diferentes picos presentes en los difractogramas obtenidos, utilizando las distancias interlaminares, ya que estas proporcionan la información necesaria para la identificación de las diferentes fases presentes. (Ver tabla 2.1).

FASE	DISTANCIAS D EN AMSTRONG (Å)		
	D1 (Å)	D2 (Å)	D3 (Å)
Cuarzo	4.26	3.35	1.81
Mullita	5.42	3.39	2.7
Cristobalita	4.05	2.49	2.84
Hematita	2.69	2.51	1.69
Anortita	3.2	3.18	4.04
Enstatita	3.17	2.87	2.49
Ortoclasa	3.18	4.02	3.8
Pirofilita	9.15	4.57	3.36

Tabla 2.1: Identificación de fases. Principales Picos

Para la identificación y análisis mineralógico de forma cuantitativa se utilizó el software EVA y base de datos PDF2 del programa X Powder, el cual se basa en el ajuste por mínimos cuadrados no lineales del difractograma completo frente una combinación ponderada de diagramas de difracción tomados directamente de la base de datos. Los porcentajes de fase amorfa y cristalina de cada uno de los difractogramas se realizó por medio del método del área bajo la curva. Para establecer qué área pertenecía a la fase amorfa y que área a la fase cristalina, se toma la línea base del difractograma como referencia, asumiendo que toda el área que está por debajo de esta línea corresponde a la fase amorfa y toda la que está por encima corresponde a la fase cristalina. Con la base de datos PDF2 se determinaron los porcentajes de los minerales presentes en cada probeta de arcilla cerámica y estos se normalizaron al total de la fase cristalina, los parámetros RIR se incluyeron manualmente utilizando condiciones experimentales específicas del laboratorio debido a que muchas veces el valor arrojado por la base de datos suele ser incorrecto en la mayoría de los casos.

2.4. Caracterización Térmica

Las reacciones que presentan las arcillas durante el proceso de cocción se producen a intervalos de temperatura delimitados, para observar esto se hizo un Análisis Térmico Diferencial (ATD), utilizando el sistema de análisis térmico RB-3000-20. Las condiciones de análisis empleadas fueron:

- Velocidad de calentamiento de 12.5 °C / min
- Intervalo de temperatura de 25 °C a 1150 °C,
- Atmósfera de aire.
- Este análisis se desarrollo en Cerámica San Lorenzo Colombia.

3. LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras seleccionadas para este estudio pertenecen a unidades geológicas de composición principalmente arcillosa que afloran a lo largo y ancho del departamento de Cundinamarca.

Muestra	Norte	Este	Altura	Unidad Geológica
0-0013	1.062.065	1.021.421	2.861	Fm. Bogotá
0-0096	974.776	988.883	3.151	Fm Bogotá
0-0089	1.076.965	1.022.133	2.980	Fm. Conejo
0-0091	1.081.537	1.020.138	2.829	Fm. Conejo
0-0121	1.069.672	1.024.342	2.719	Fm. Conejo
0-0093	992.298	946.413	755	Fm Trincheras
0-0103	986.830	1.020.741	2.021	Fm. Fόμεque
0-0104	988.966	1.019.858	1.688	Fm. Fόμεque
0-0105	995.415	1.014.448	2.695	Fm. Chipaque
0-0124	1.052.977	1.059.038	1.706	Fm. Chipaque
0-0108	1.033.542	933.309	906	Fm. Hoyón
0-0118	1.057.176	938.506	1.277	Fm. Hoyón
0-0109	1.032.336	937.665	1.352	Fm. San Juan de Rio Seco
0-0119	1.054.391	940.401	1.073	Fm. San Juan de Rio Seco
0-0128	997.942	934.733	385	Fm. Santa Teresa
0-0129	997.668	932.676	338	Fm. Santa Teresa
0-0134	1.067.946	1.026.941	2.949	Fm. Guaduas
0-0135	1.067.320	1.026.791	3.002	Fm. Guaduas

Tabla 3.1: Unidades geológicas y su localización.

Descripción de las Formaciones

La descripción de las formaciones se hace con base en el Mapa geológico del Departamento de Cundinamarca Esc 1:250.000. Memoria explicativa. Ingeominas. 108 p. [24]

Formación Bogotá

La Formación Bogotá (Hettner 1892, Hubach 1945, 1957) en la parte inferior está constituida por una sucesión alternante de areniscas subfeldespáticas a sublitoarenitas, de grano medio a fino de color gris verdoso a gris azulado, en capas gruesas a muy gruesas y hacia la base gris-café, La parte superior está constituida por una sucesión alternante de arcillolitas y limolitas abigarradas, intercaladas esporádicamente con capas de cuarzoarenitas, de grano medio a grueso, en capas muy gruesas.

Formación conejo

La Formación Conejo (Renzoni 1967, 1981; Etayo 1968, 1979) está compuesta por una sucesión de arcillolitas y lodolitas con grandes concreciones calcáreas al lado de intercalaciones menores de biomicritas y areniscas. De acuerdo a Martínez y Vergara (1999) la unidad incluye shales negros y margas con concreciones calcáreas, que hacia la parte media incluyen intercalaciones de capas media a muy gruesas de biomicritas y hacia la parte superior se presentan capas menores de areniscas.

Formación Trincheras

La Formación Trincheras (Cáceres & Etayo 1969, Etayo 1979) Consiste de una espesa secuencia de lodolitas negras y shales, que hacia la parte inferior incluye intercalaciones menores de areniscas y calizas en capas medias a gruesas. Las calizas de la parte más inferior incluyen biomicritas y en menor proporción bioesparitas con bivalvos de gran tamaño. Las lodolitas negras que componen la mayoría de la formación contienen abundante pirita y también incluye concreciones calcáreas.

Formación Fόμεque

La Formación Fόμεque (Hubach 1913b, 1945, 1951, 1957) está compuesta por lodolitas negras y shales con abundante pirita. Intercalaciones menores de areniscas en capas medias que se presentan en la parte más inferior de la unidad son remplazadas en intervalos cortos por capas medias de bioesparita y biomicrita.

Formación Chipaque

La Formación Chipaque (Hubach 1951, 1957; Renzoni 1963, 1968) está compuesta de lodolitas negras con intercalaciones menores de areniscas de grano fino. Una sección detallada de la unidad indica la presencia de siderita en capas delgadas, carbón en laminas y capas delgadas, fragmentos de hojas y plantas y capas de areniscas grano decrecientes en capas delgadas a medias.

Formación Hoyón

La Formación Hoyón (Raasveldt y Carvajal 1957, De Porta 1966) consiste en arcillolitas rojas con esporádicas intercalaciones delgadas de conglomerados polimicticos y arenitas no consolidadas.

Formación San Juan de Rio Seco

La Formación San Juan de Rio Seco (De Porta 1966), está compuesta hacia la base de arcillolitas de color marrón, en capas muy gruesas con intercalaciones de

cuarzoarenitas a sublitoarenitas, finas, marrón, en capas delgadas, seguido por un conjunto de cuarzoarenitas a sublitoarenitas, de grano medio a grueso, de color oliva y gris en capas medias a gruesas, con delgadas intercalaciones de lodolitas.

Formación Santa teresa

La Formación Santa Teresa (De Porta 1966) consiste en capas gruesas a muy gruesa de areniscas, que alternan con capas de arcillolitas rojizas de mayor espesor. En general las arenas son más frecuentes hacia la base de la formación, mientras que las lutitas dominan en la parte superior.

Formación Guaduas

La Formación Guaduas (Hettner 1892, Hubach 1951) consiste principalmente de lodolitas y carbón, Hubach (1951) indicó la presencia de carbón explotable y lodolitas negras con amonitas, con capas menores de areniscas en la parte inferior de la unidad. La parte superior de la unidad se caracteriza por lodolitas rojizas, purpuras y multicoloreadas con intercalaciones menores de areniscas.

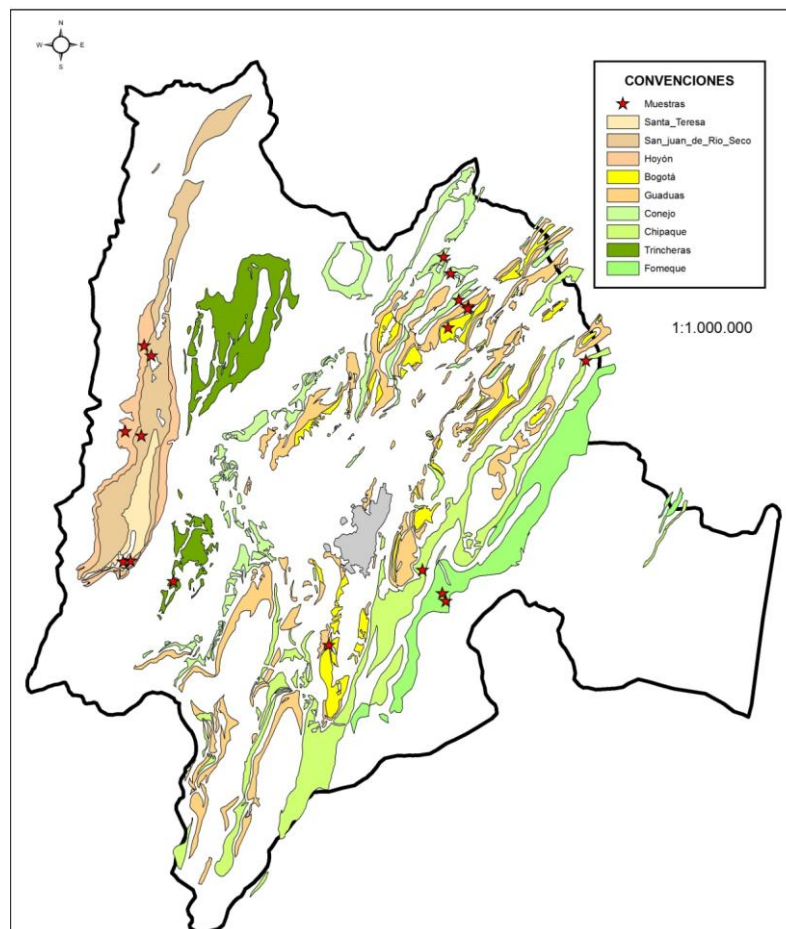


Figura 3.1: Mapa geológico de las unidades arcillosas analizadas del departamento de Cundinamarca y la localización de cada una de las muestras.

4. RESULTADOS

La presentación de los resultados se hace con base en la mineralogía de las arcillas; para esto se formaron grupos clasificando las arcillas que tuvieran la misma composición mineralógica o al menos un mineral predominante o común. Lo que dio un total de seis grupos:

- El primer grupo corresponde a las arcillas que tienen la composición mineralógica de caolinita, illita, montmorillonita, interestratificados illita-montmorillonita y cuarzo
- El segundo grupo son las arcillas que tienen como mineral común entre ellas la pirofilita, además de illita, cuarzo, e interestratificados illita-montmorillonita.
- El tercer grupo lo componen las arcillas que tienen como mineral en común la clorita, seguido de illita, cuarzo, montmorillonita e interestratificados illita-montmorillonita.
- El cuarto grupo lo compone la única muestra que tiene calcita como parte de su mineralogía, además de caolinita, illita, cuarzo y yeso.
- El quinto grupo la arcilla que tiene como mineral predominante el cuarzo, seguido de caolinita, y montmorillonita.
- El sexto grupo una arcilla que tiene gran variedad de minerales como es la pirofilita, dolomita, clorita, caolinita, illita y cuarzo. Los grupos y sus respectivas muestras se presentan en la tabla 4.1

GRUPO	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA	MUESTRAS
1	Caolinita, Illita, Montmorillonita, Illita-Montmorillonita y Cuarzo.	0-0089; 0-0135; 0-0121; 0-0013; 0-0124, 0-0128; 0-0105; 0-0134; 0-0118
2	Pirofilita , Illita, Cuarzo, Illita-Montmorillonita.	0-0104; 0-0091
3	Clorita , Illita, Cuarzo, Montmorillonita, Illita-Montmorillonita.	0-0109; 0.0096; 0-0119; 0-0129
4	Calcita , Caolinita, Illita, Cuarzo, yeso.	0-0093
5	Cuarzo , Caolinita y Montmorillonita.	0-0108
6	Cuarzo, Caolinita, Illita, Pirofilita, Clorita, Dolomita.	0-0103

Tabla 4.1: Clasificación de las arcillas según su mineralogía.

4.1. GRUPO 1

4.1.1. Caracterización Química y Mineralógica

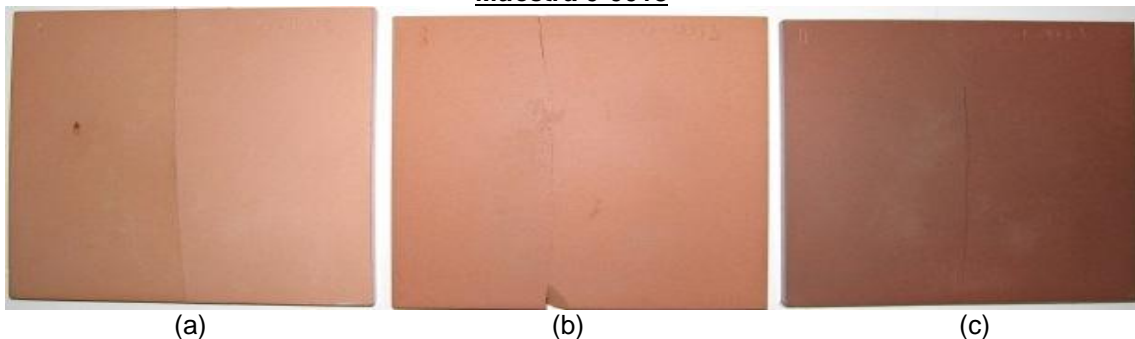
Los resultados de los análisis químicos realizados para cada una de las arcillas pertenecientes a este grupo se indican en la Tabla 4.2.

ELEMENTO Y/O COMPUUESTO	0-0089	0-0135	0-0121	0-0013	0-0124	0-0128	0-0105	0-0134	0-0118
SiO ₂	67.96%	61.57%	57.91%	61.95%	56.67%	65.75%	63.36%	69.36%	58.22%
Al ₂ O ₃	19.50%	21.16%	21.42%	17.72%	22.47%	16.76%	19.73%	18.81%	17.85%
Fe ₂ O ₃	2.03%	3.94%	6.41%	6.60%	4.58%	5.53%	2.41%	2.27%	8.02%
K ₂ O	1.33%	2.03%	2.23%	1.73%	1.71%	1.30%	2.03%	1.70%	2.47%
TiO ₂	0.62%	0.88%	0.87%	0.96%	0.78%	0.99%	0.66%	0.94%	0.97%
MgO	0.38%	0.69%	0.60%	0.62%	0.90%	0.70%	0.94%	0.74%	1.54%
CaO	0.11%	0.16%	0.06%	0.25%	0.56%	0.22%	0.17%	0.11%	0.32%
Na ₂ O	0.53%	0.21%	0.36%	0.17%	0.20%	0.30%	0.10%	0.16%	0.17%
P ₂ O ₅	0.11%	0.10%	0.17%	0.05%	0.15%	0.08%	0.15%	0.07%	0.17%
MnO	--*	--*	--*	0.02%	--*	0.01%	--*	0.01%	0.05%
P x C	7.43%	9.26%	9.97%	9.93%	11.98%	8.36%	10.45%	5.83%	10.22%

Tabla 4.2. Composición Química de las arcillas del grupo 1. --* Por debajo del límite de detección.

Las muestras de arcilla (0-0013, 0-0121, 0-0124, 0-0128 y 0-0118) presentan altos contenidos de óxidos de hierro. Estos altos contenidos son los responsables de la coloración rojiza desarrollada en estas probetas de arcilla después de cocción ya que en general, todos los compuestos de hierro se transforman en hematita, aumentando el color rojo de la arcilla hasta temperaturas próximas a 1000°C, al aumentar la temperatura parte de la hematita se reduce a FeO de color negro. En consecuencia, el color en cocido se va oscureciendo tomando una tonalidad marrón oscura, como se puede observar en la Figura 4.1. Las muestras (0-0089, 0-0135, 0-0105 y 0-0134) presentan bajos contenidos de óxidos de hierro, por esta razón las probetas cocidas obtenidas a partir de estas muestras de arcilla desarrollaron una coloración clara, en especial la muestra 0-0089 que tiene el menor contenido de este óxido (Figura 4.2).

Muestra 0-0013



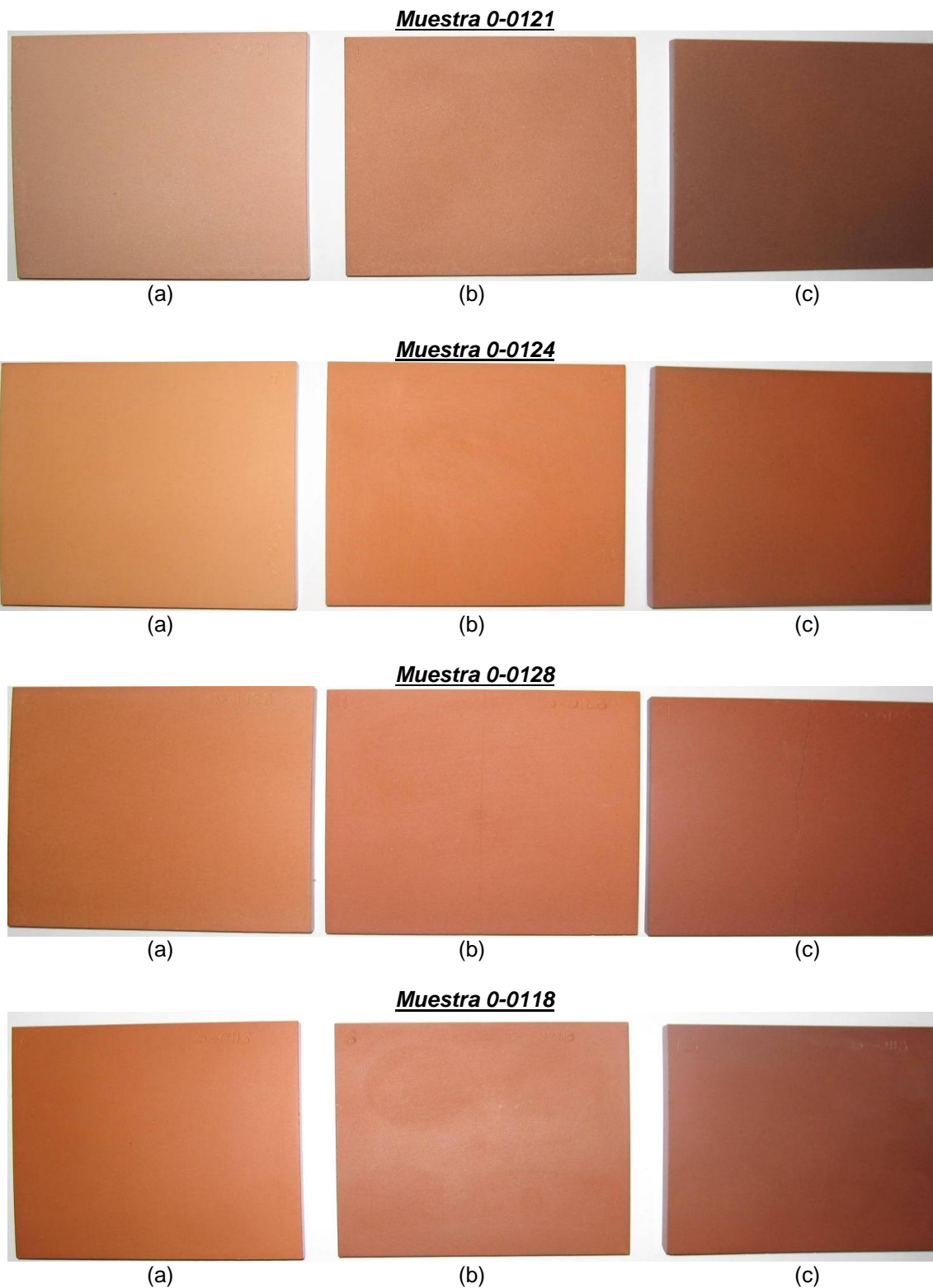


Figura 4.1: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de las muestras 0-0013, 0-0121, 0-0124, 0-0128 y 0-0118; (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C



Figura 4.2: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de las muestras 0-0089, 0-0135, 0-0105, 0-0134; (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C

La baja proporción de óxidos de calcio de estas muestras evidencia la ausencia o poca presencia de carbonatos. El óxido de potasio se encuentra en mayor proporción con respecto a los demás óxidos menores ya que estos se encuentran todos por debajo del 1%, este contenido de K_2O indica la presencia de minerales illíticos, lo que se puede confirmar con la mineralogía en donde estas arcillas presentan Illita como mineral (Tabla 4.3). El contenido de alúmina, es un indicativo del alto contenido de caolinita de estas muestras la cual es importante puesto que aumenta la refractariedad, reducen la plasticidad y es un indicativo de la resistencia. Estas arcillas presentan altos contenidos de sílice, mostrando también altos contenidos de cuarzo.

CODIGO DE MUESTRA	0-0089	0-0135	0-0121	0-0013	0-0124	0-0128	0-0105	0-0134	0-0118
MINERALOGIA									
Caolinita	38.04%	42.08%	39.19%	34.16%	43.18%	37.43%	42.52%	39.96%	31.23%
Illita	4.80%	12.03%	11.44%	9.64%	6.96%	10.26%	15.39%	13.08%	10.98%
Montmorillonita									4.99%
Illita-montmorillonita	10.58%	4.40%	7.34%	5.68%	11.67%				10.27%
Cuarzo	46.58%	41.49%	35.62%	43.92%	33.61%	46.78%	42.09%	46.96%	34.51%
Minerales de Hierro			6.41%	6.60%	4.58%	5.53%			8.02%

Tabla 4.3. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 1

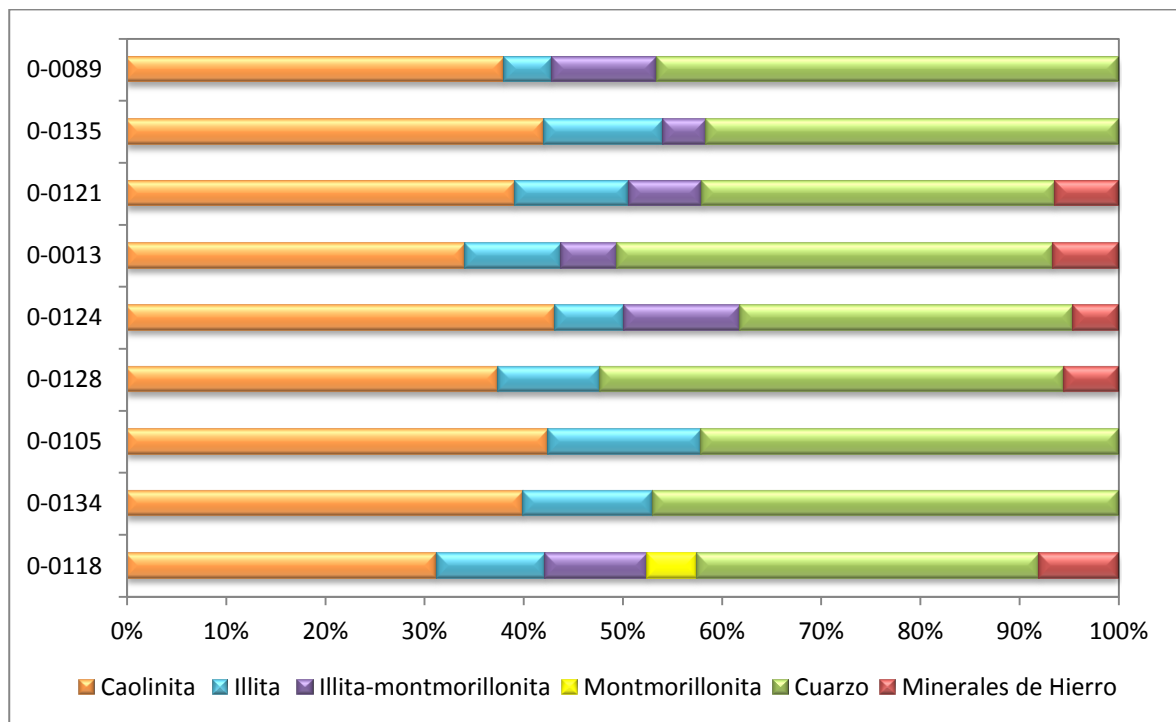
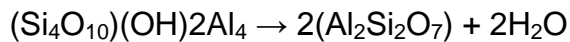


Gráfico 4.1. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 1

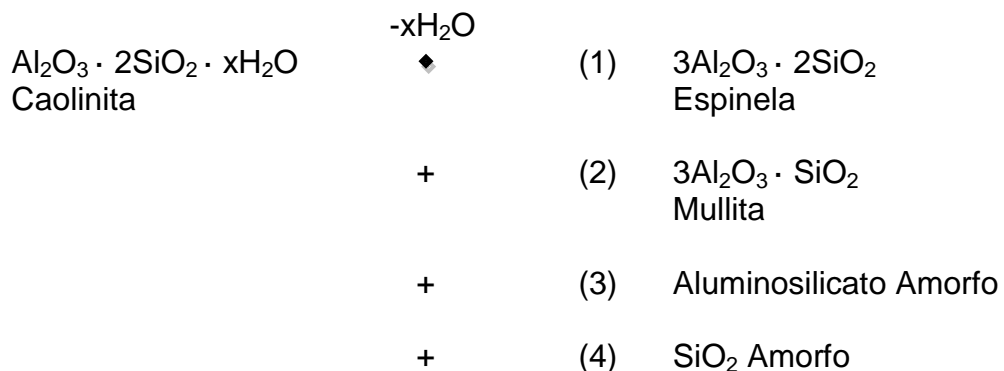
Estas muestras presentan pérdidas por calcinación muy variables, por ejemplo la muestra 0-0134 presenta los valores más bajos de pérdidas por calcinación de todas las muestras correspondientes a este grupo (5.83%) y la muestra 0-0124 tiene los valores más altos de pérdidas por calcinación de este grupo (11.98%), ese comportamiento está asociado con la presencia de minerales de arcilla principalmente, además de hidróxidos, materia orgánica o componentes volátiles. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.1.2. Análisis Térmico

Los resultados de los análisis ATD se presentan en las figuras 4.4 a 4.8, en ellos se evidencian 3 picos principales que son similares entre las cinco muestras de arcillas. En estos se observa un primer pico endotérmico, común a todas las arcillas, entre los 100 y 130°C aproximadamente el cual es producto de la pérdida de agua higroscópica, no constitucional o libre. La aparición del segundo pico endotérmico común entre todas las arcillas entre un rango de temperaturas de 580°C a 595°C, se debe a que los iones OH⁻ son liberados de la red cristalina en forma de vapor de agua, generando, en el caso de la caolinita, el rompimiento de la estructura cristalina, para dar paso a una fase amorfa llamada metacaolín (Al₂Si₂O₇): [25]



La mullita (3Al₂O₃·2SiO₂), una de las fases más importante en los materiales cerámicos, debido a las propiedades que le infiere al material, normalmente se empieza a formar a 980°C por medio de una reacción exotérmica. Si se observan las curvas ATD, la formación de dicha fase estaría representada en el tercer pico el cual es exotérmico, entre las temperaturas de 920 y 980°C, donde ocurre la siguiente reacción: [25]



Las arcillas que contienen porcentajes de óxidos de hierro mayores al 4.5%, según los resultados de los análisis químicos como lo son las muestras: 0-0121, 0-0013, 0-0124, 0-0128 y 0-0118 presentan un pico endotérmico en las temperaturas comprendidas entre los 200 y 400°C que corresponde a la transformación de los compuestos de hierro en hematita.

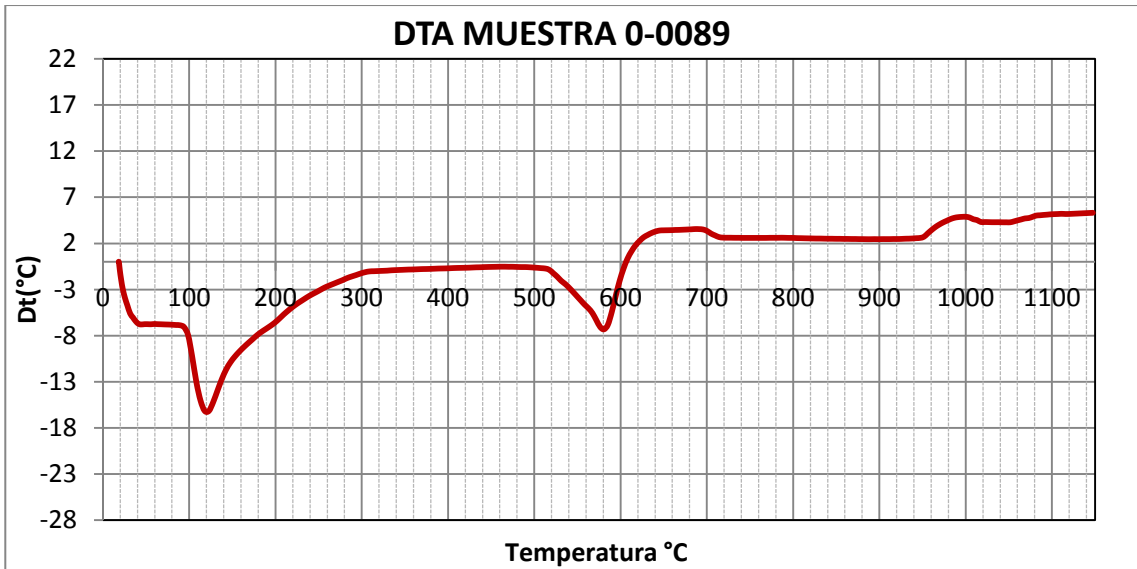


Figura 4.3. Curva de DTA muestra 0-0089

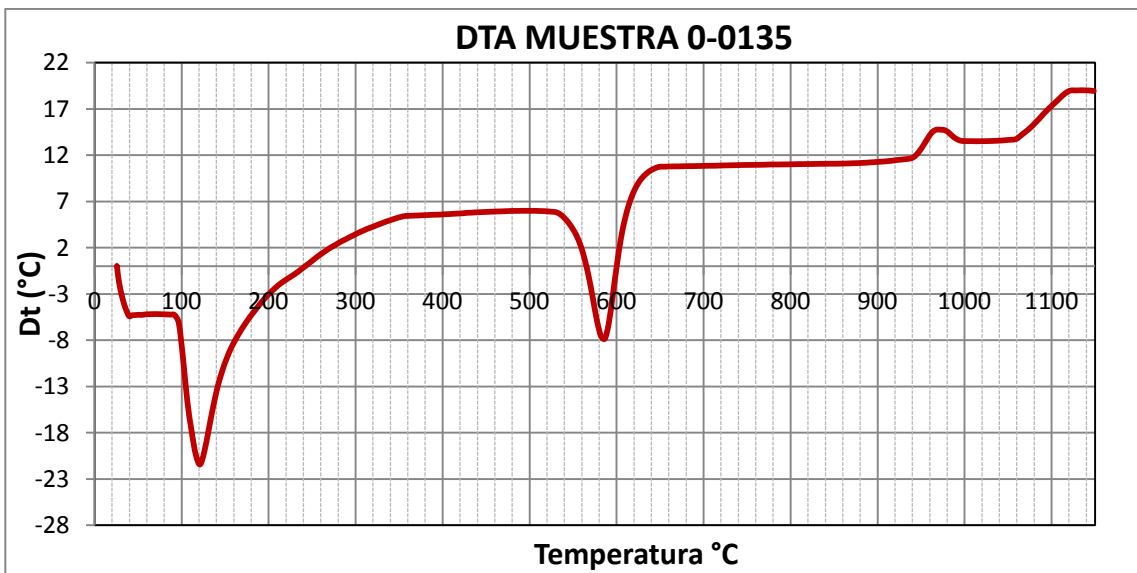


Figura 4.4. Curva de DTA muestra 0-0135

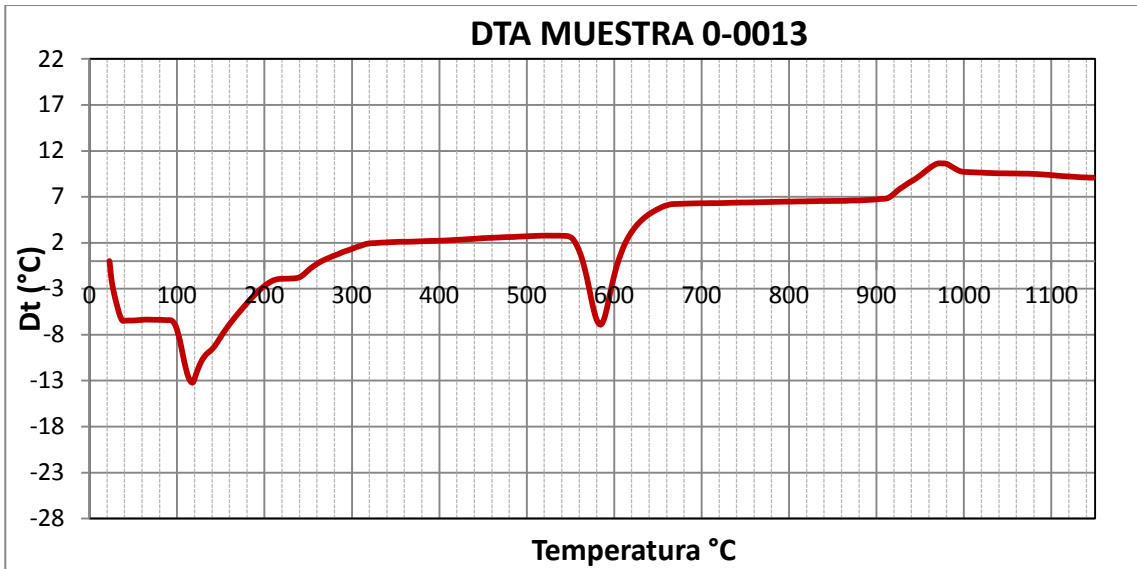


Figura 4.5. Curva de DTA muestra 0-0013

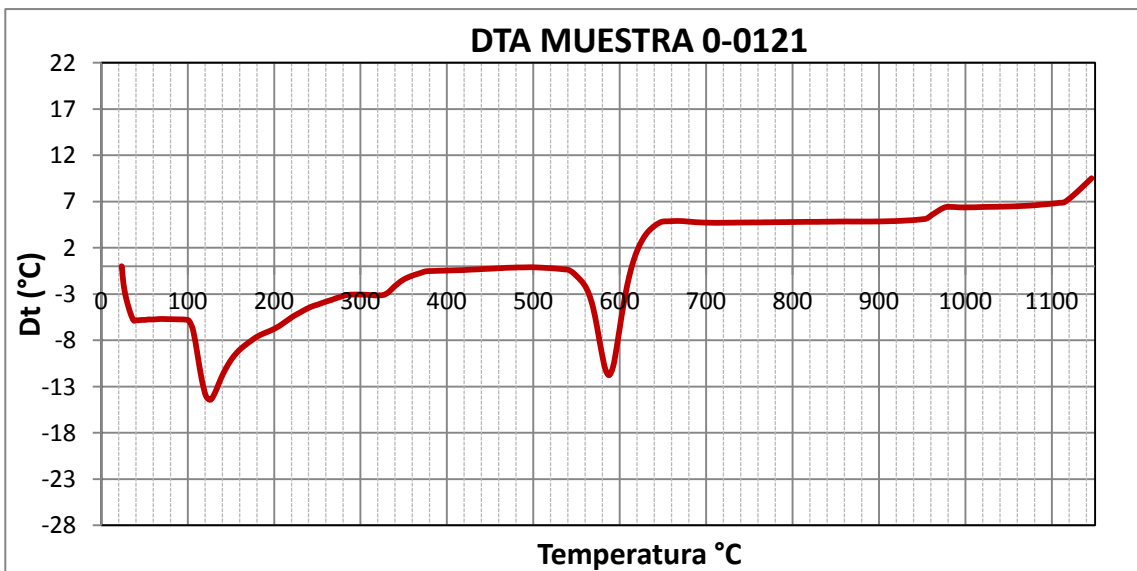


Figura 4.6. Curva de DTA muestra 0-0121

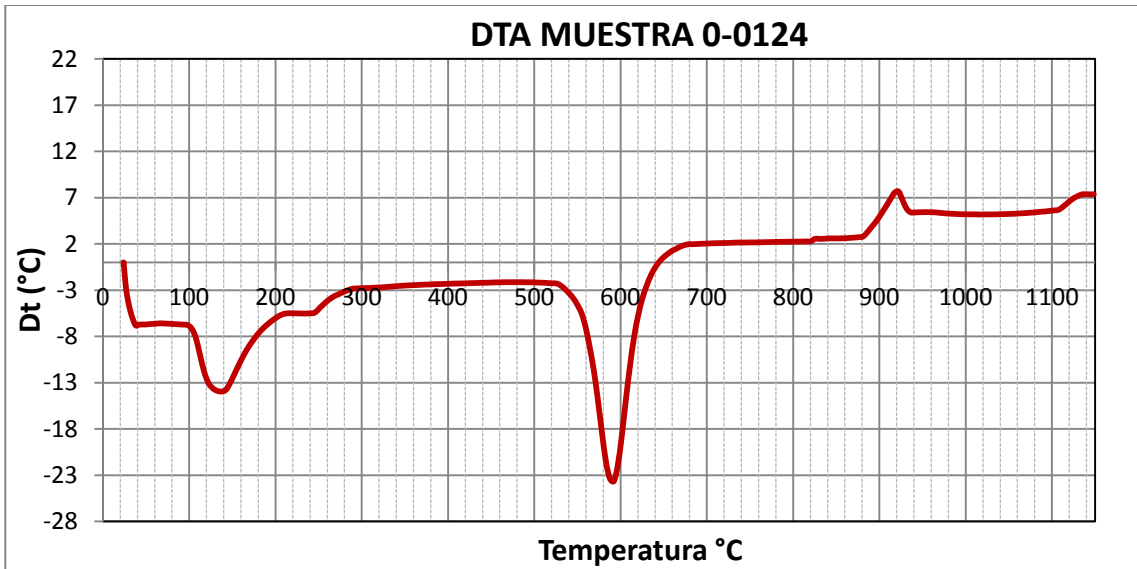


Figura 4.7. Curva de DTA muestra 0-0124

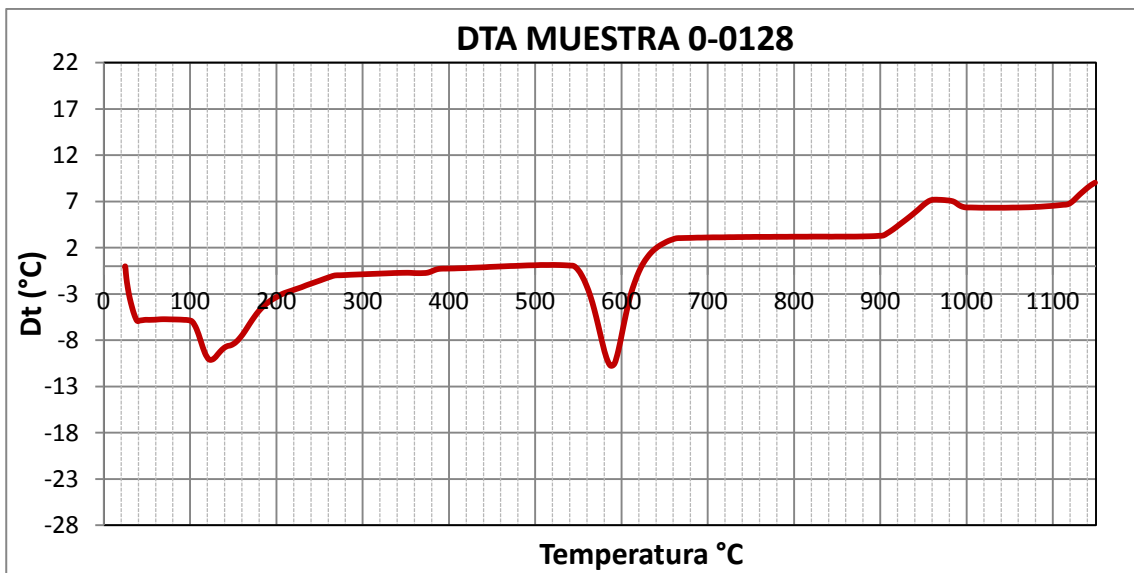


Figura 4.8. Curva de DTA muestra 0-0128

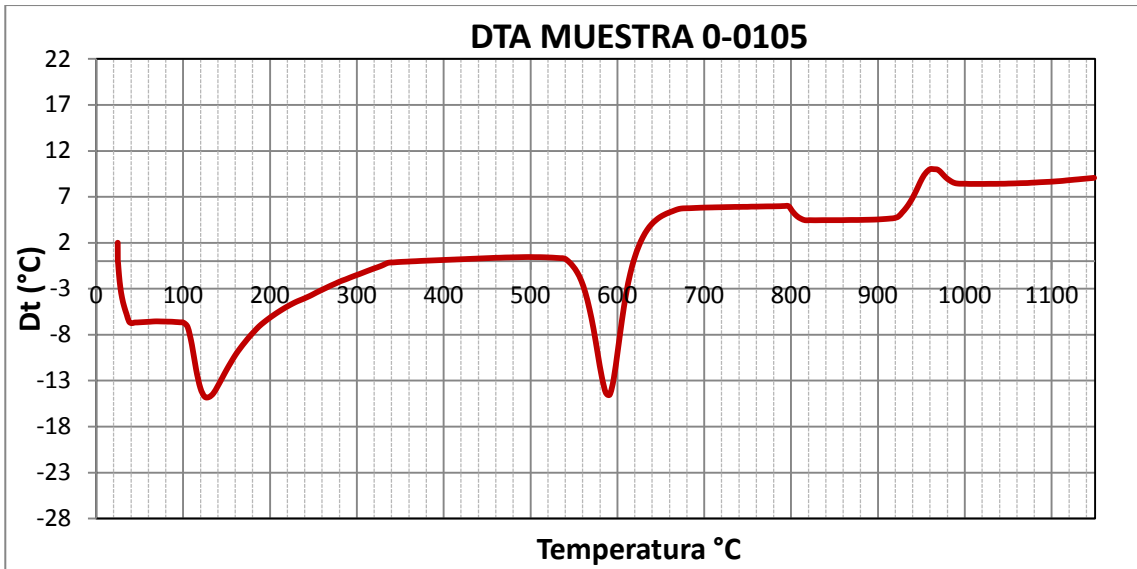


Figura 4.9. Curva de DTA muestra 0-0105

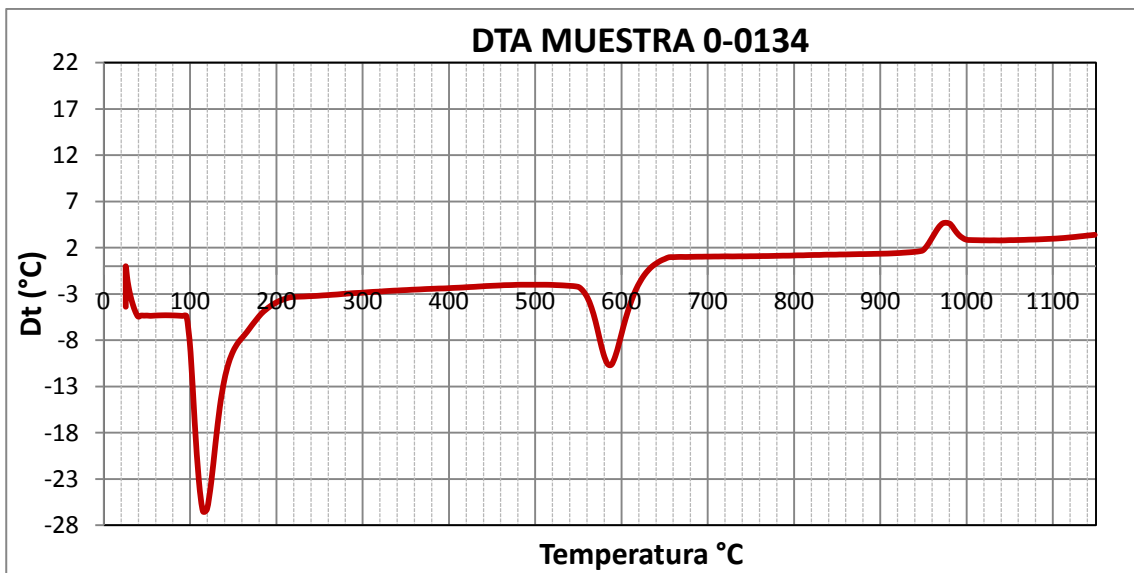


Figura 4.10. Curva de DTA muestra 0-0134

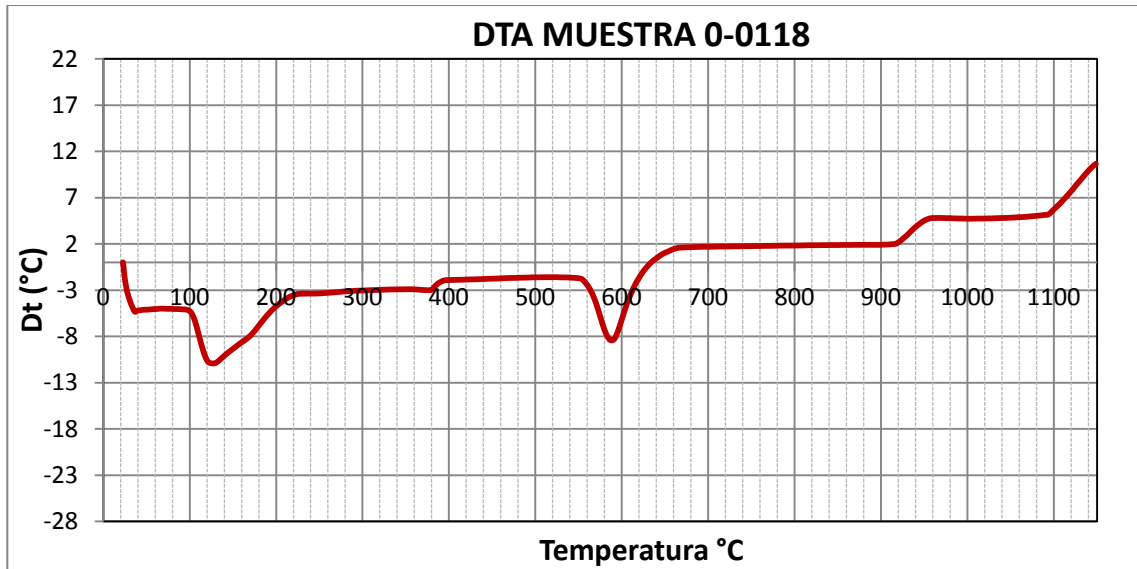
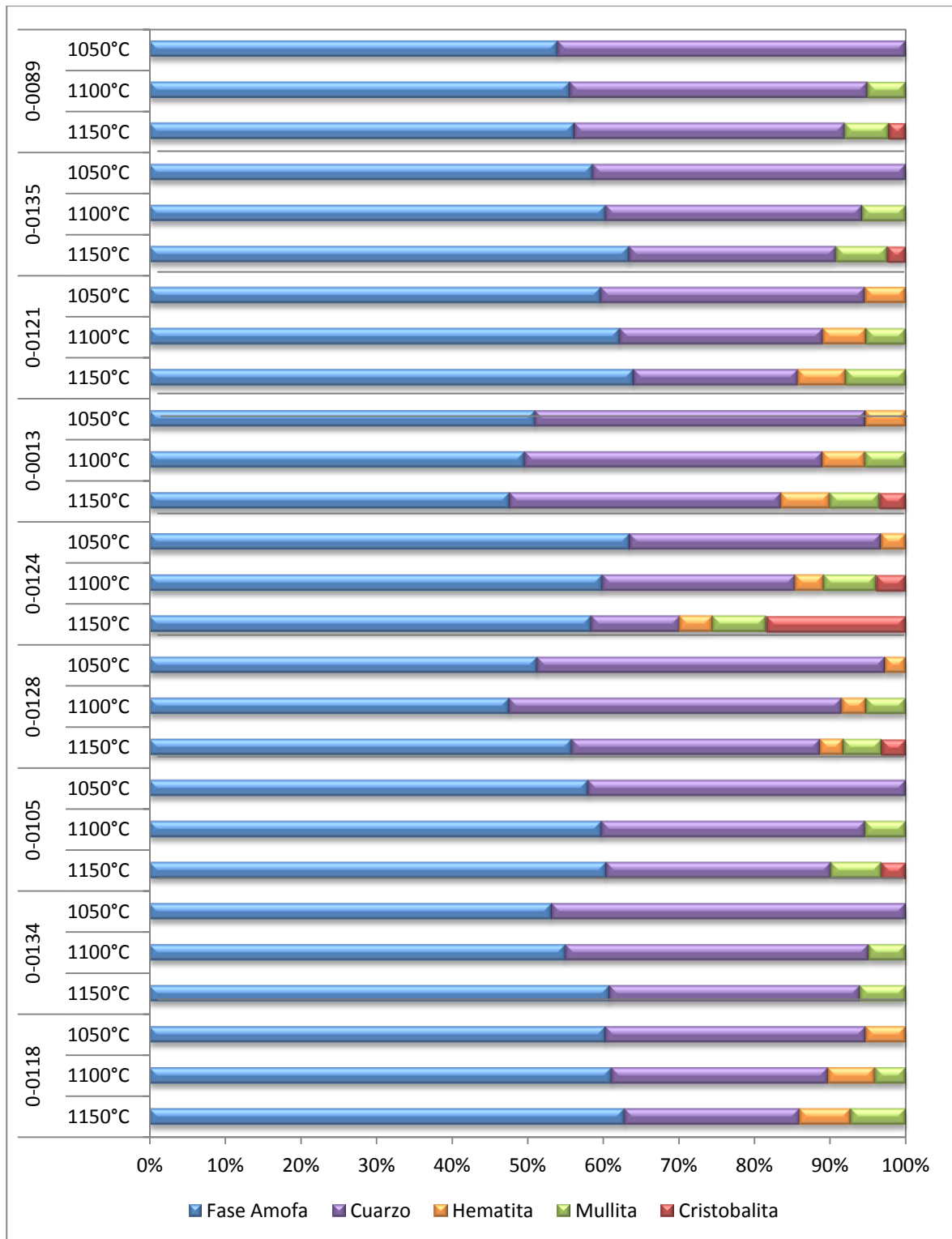


Figura 4.11: Curva de DTA muestra 0-0118

4.1.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas: **Determinación de las fases**

Durante la cocción, las arcillas sufren una serie de transformaciones químicas, físicas, mineralógicas y estructurales que están principalmente influenciadas por la composición química y mineralógica de la arcilla original [26]. Así por ejemplo mientras unos minerales están siendo parcialmente descompuestos otros simultáneamente están siendo formados. Un ejemplo de esta afirmación lo presentan estas probetas en donde el cuarzo es un componente de la arcilla original que no sufre transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Por el contrario la mullita y la cristobalita son fases nuevas que fueron formadas durante la cocción.

Como puede observarse en la gráfica 4.2, las probetas de arcilla cocidas están compuestas en general por 5 fases principales: cuarzo, mullita, hematita, cristobalita y fase amorfa. El cuarzo tiende a decrecer con el aumento de la temperatura; una parte de este cuarzo pasa a ser sílice amorfa y el restante se transforma en cristobalita. La fase amorfa de estas muestras incrementa a medida que aumenta la temperatura de cocción, lo que corresponde al evidente descenso del cuarzo que se disuelve en la matriz formando más líquido fluido y viscoso y por lo tanto más fase amorfa. En todas las probetas de arcilla cocidas de este grupo, la mullita aparece a los 1100°C y aumenta su porcentaje a los 1150°C de una manera significativa. Es interesante resaltar la probeta 0-0124 que presenta un comportamiento diferente a las demás muestras, ya que la fase amorfa disminuye con el aumento de la temperatura, a pesar que se observa que el cuarzo disminuye también, esto se debe a la formación de cristobalita la cual se forma a partir de la sílice amorfa. A los 1150°C en esta probeta se puede observar una disminución importante del cuarzo y un aumento bastante significativo en la cristobalita.



Gráfica 4.2. Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 1.

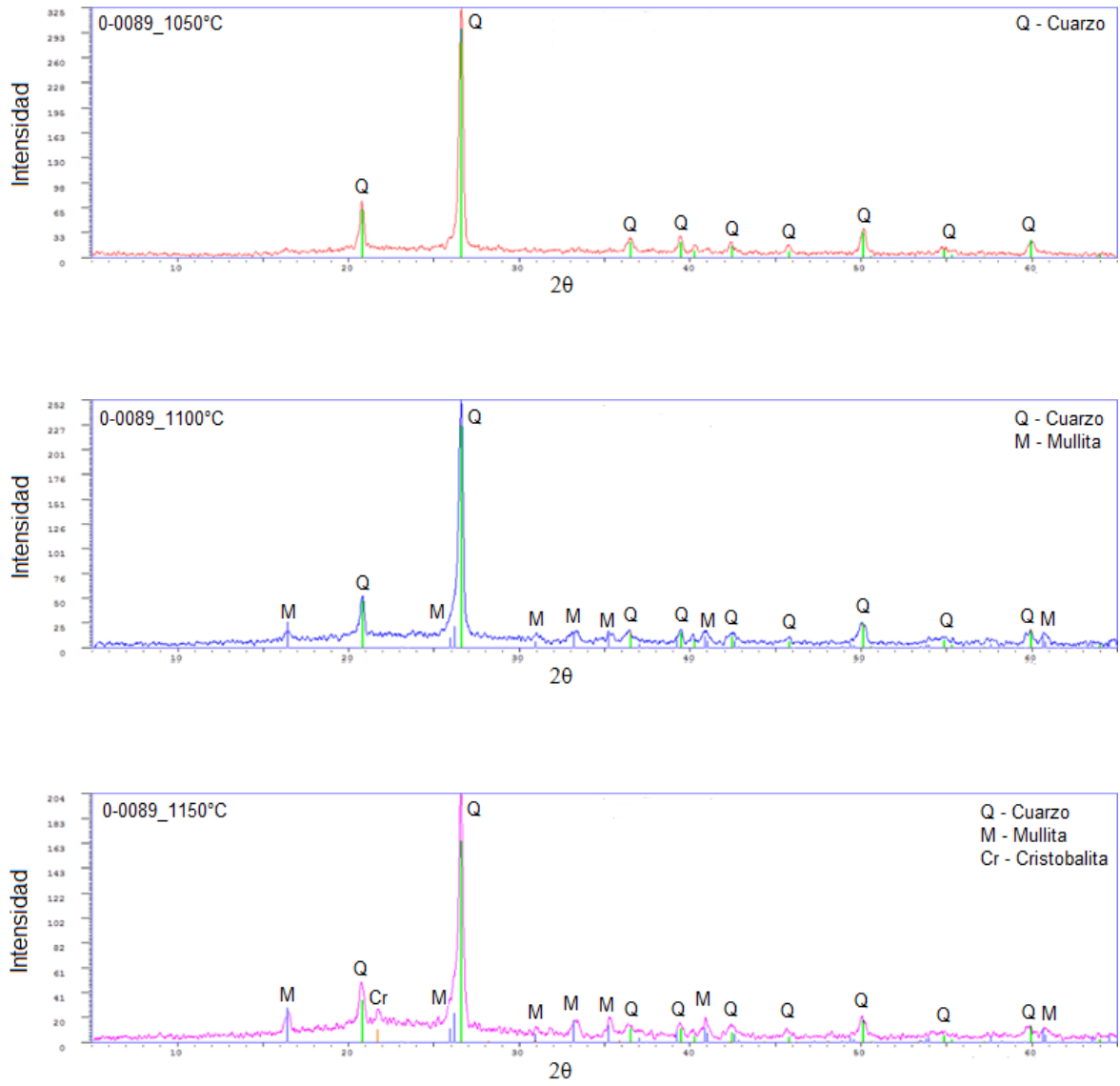


Figura 4.12: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0089

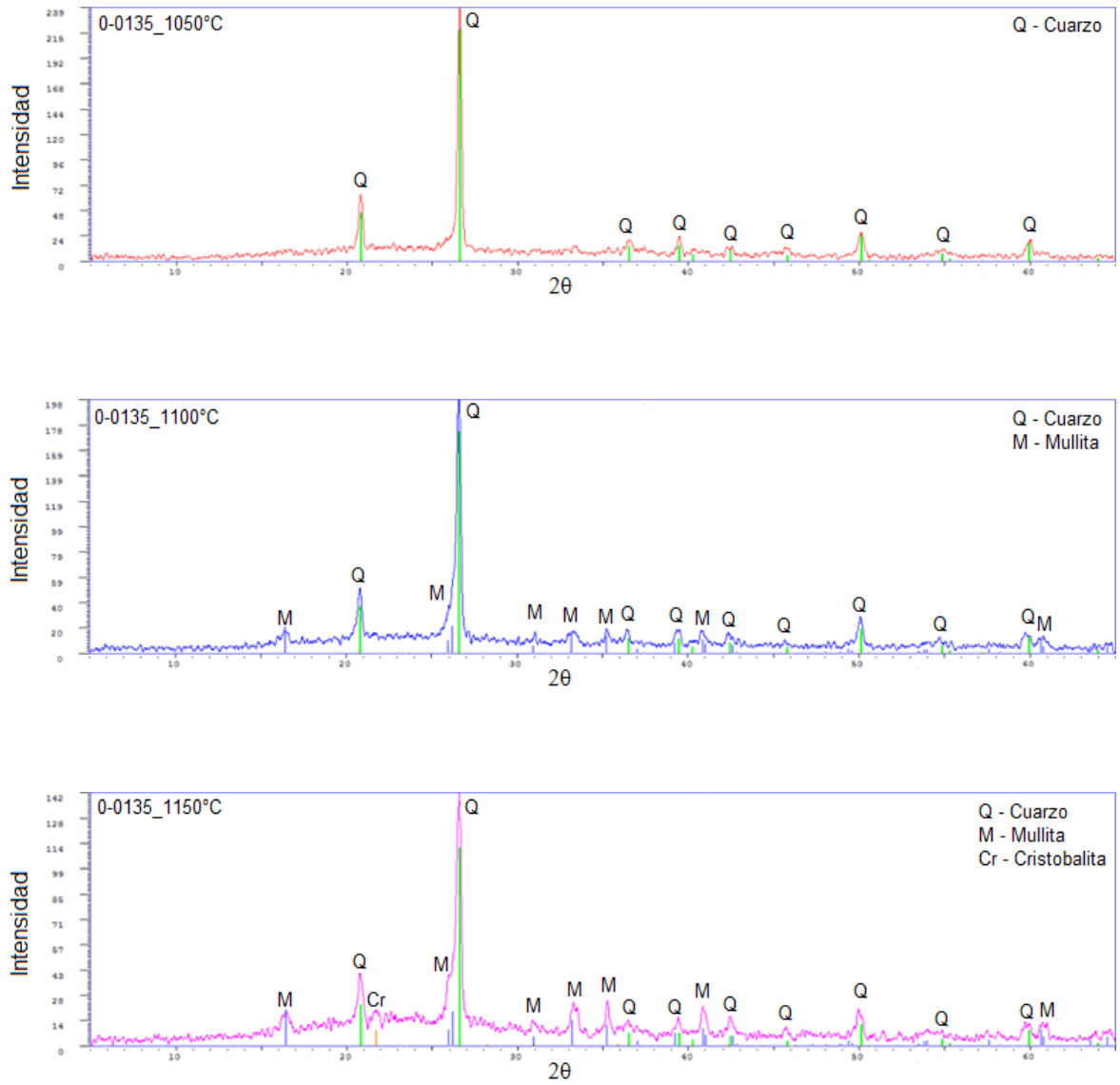


Figura 4.13: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0135

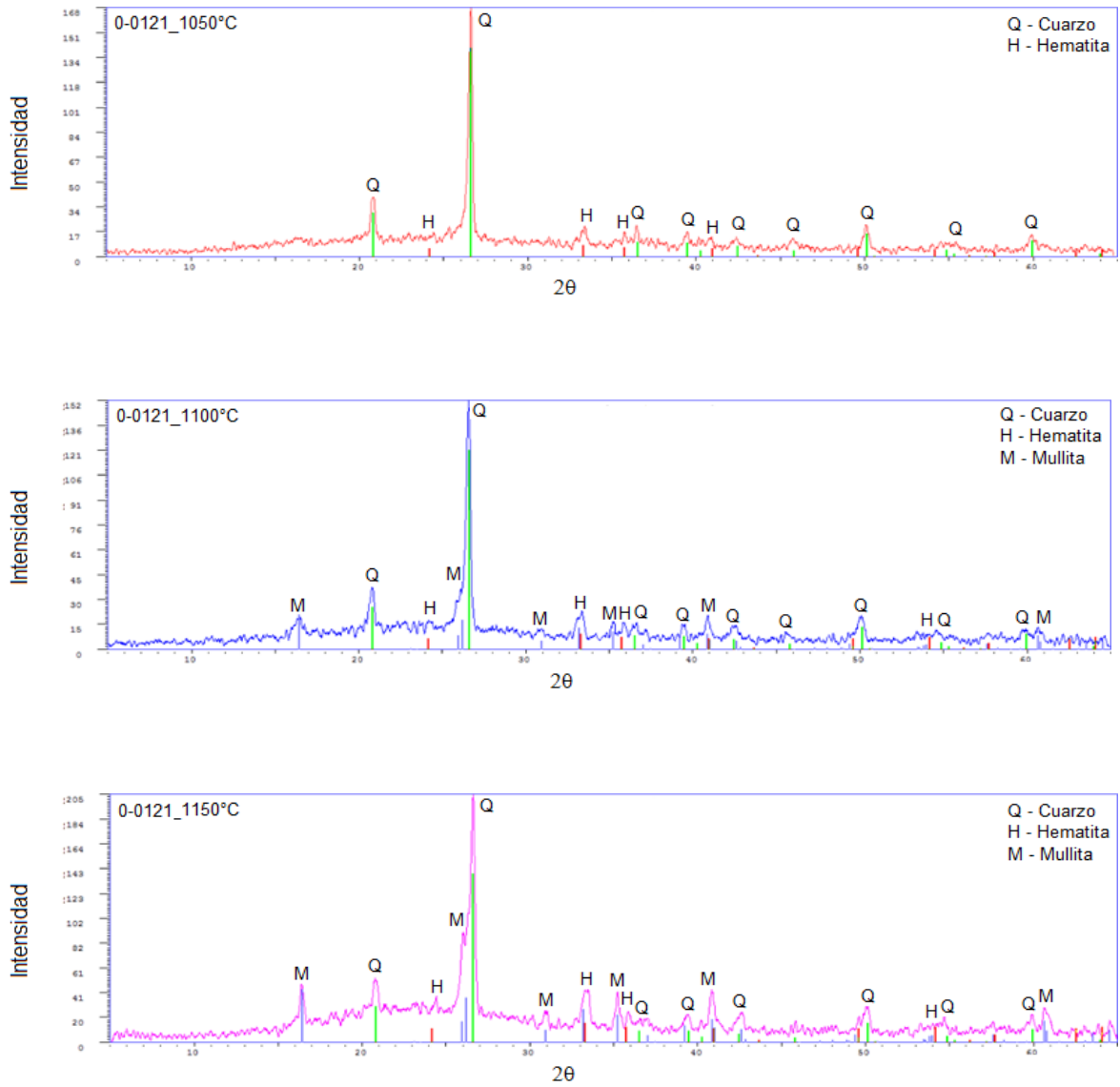


Figura 4.14: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0121

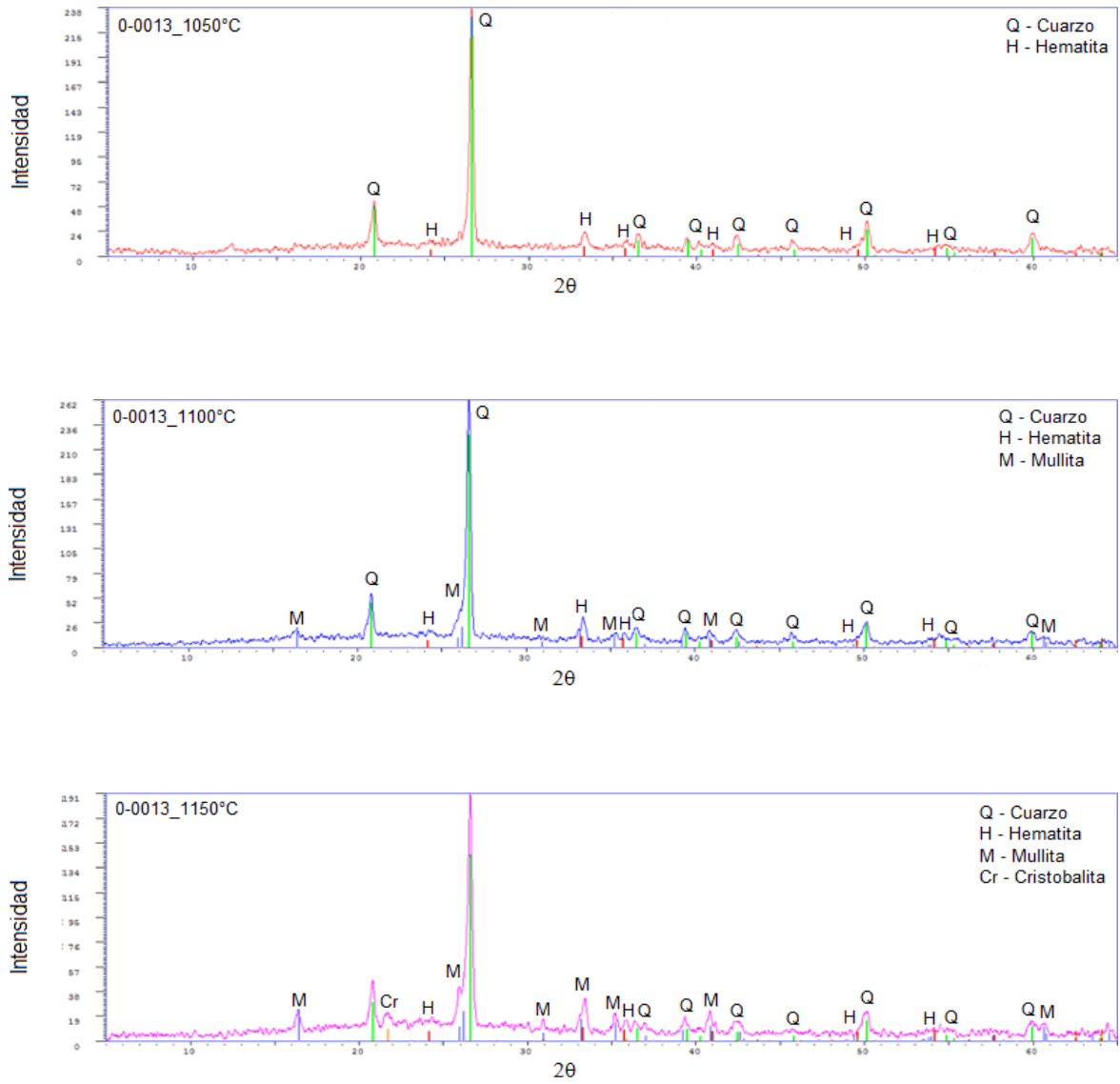


Figura 4.15: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0013

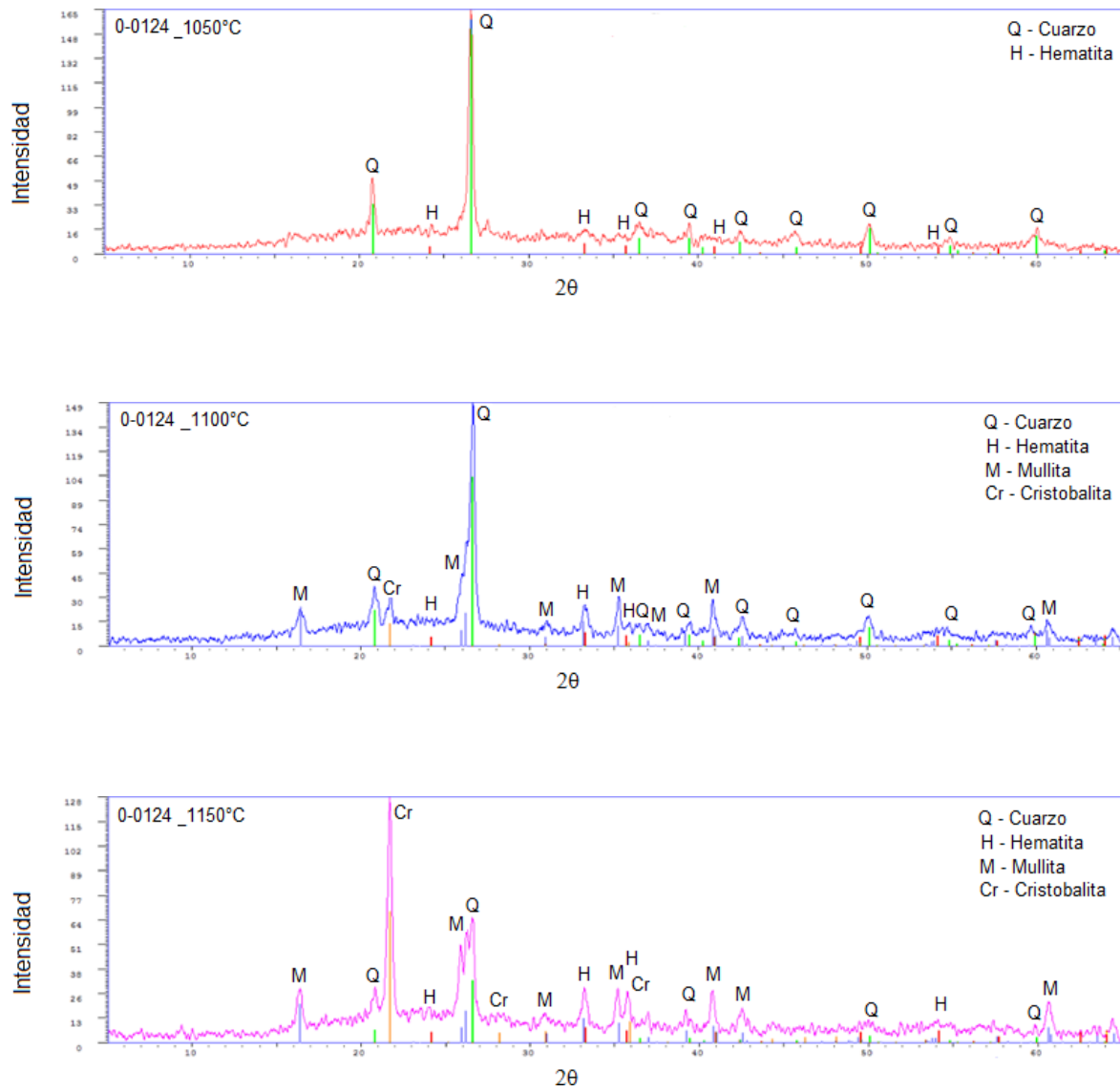


Figura 4.16: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0124

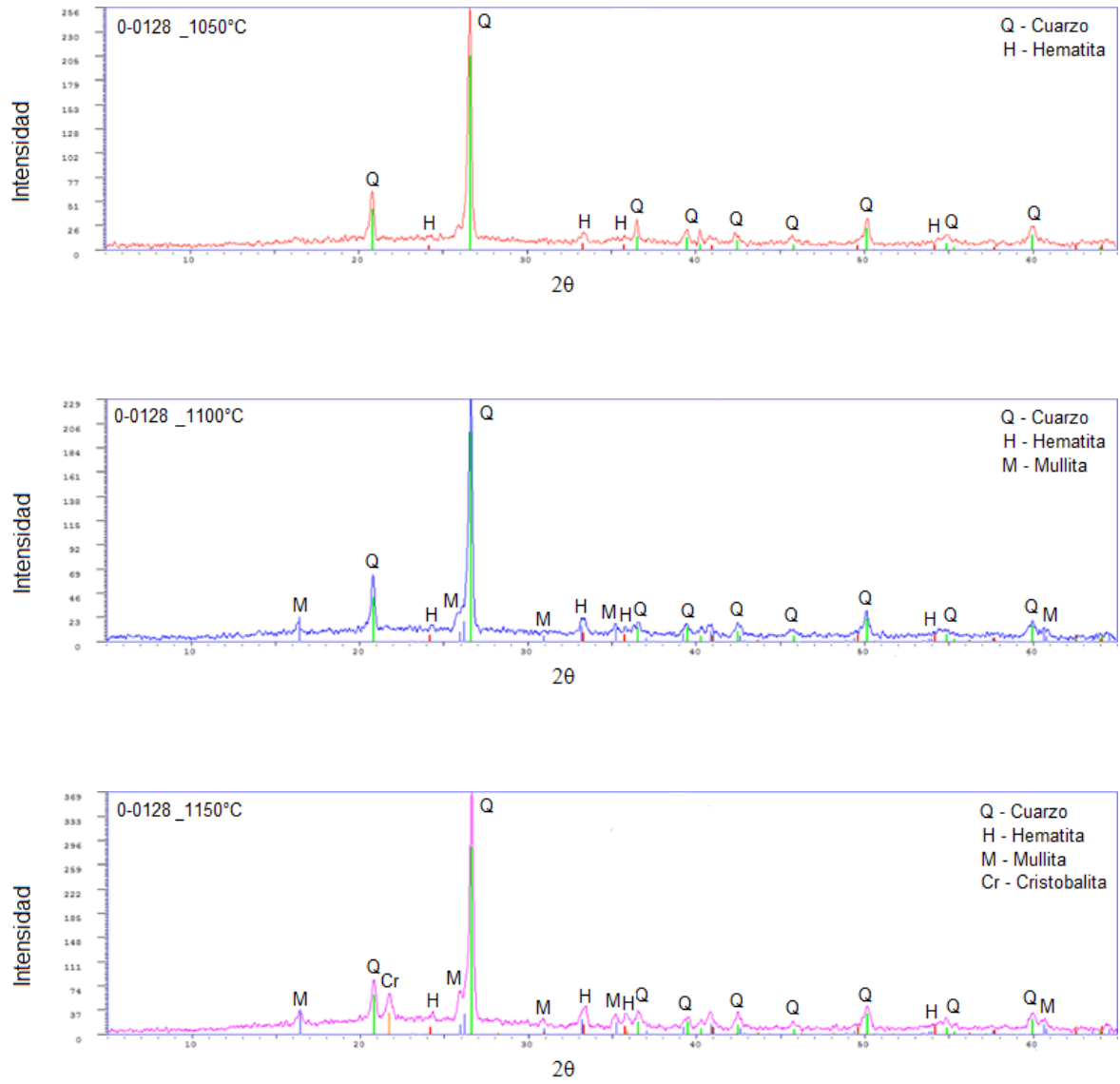


Figura 4.17: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0128

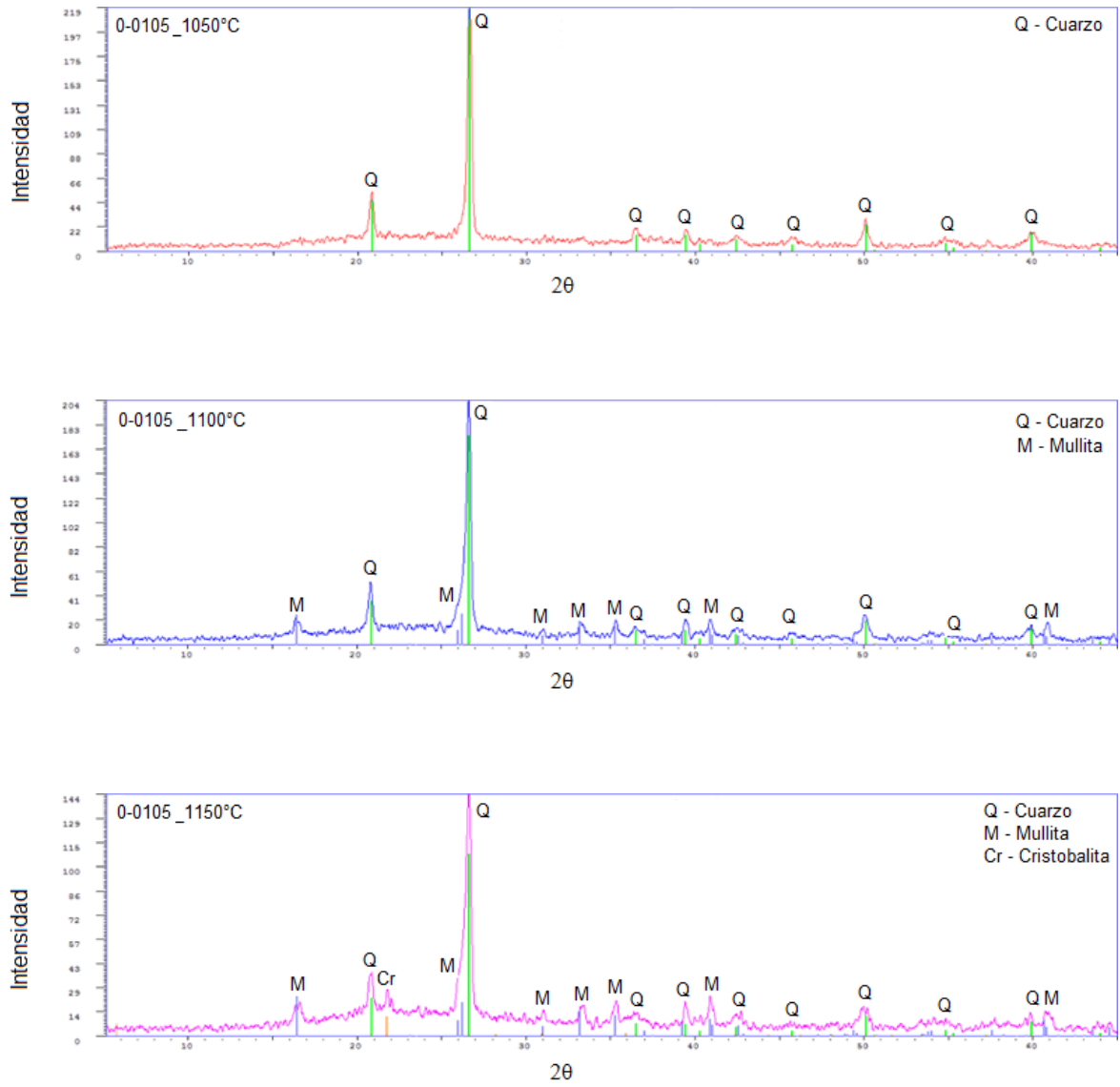


Figura 4.18: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0105

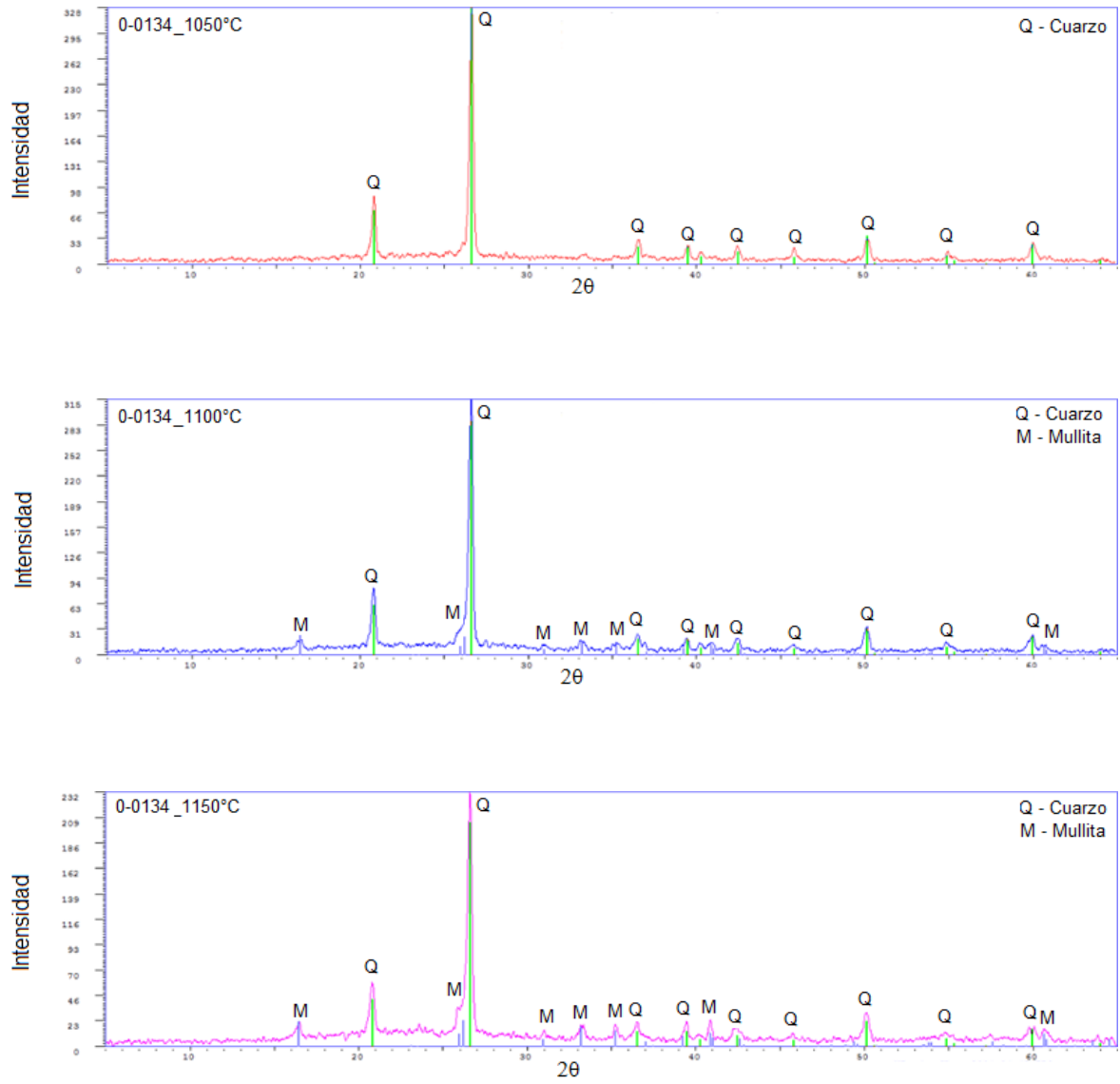


Figura 4.19: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0134

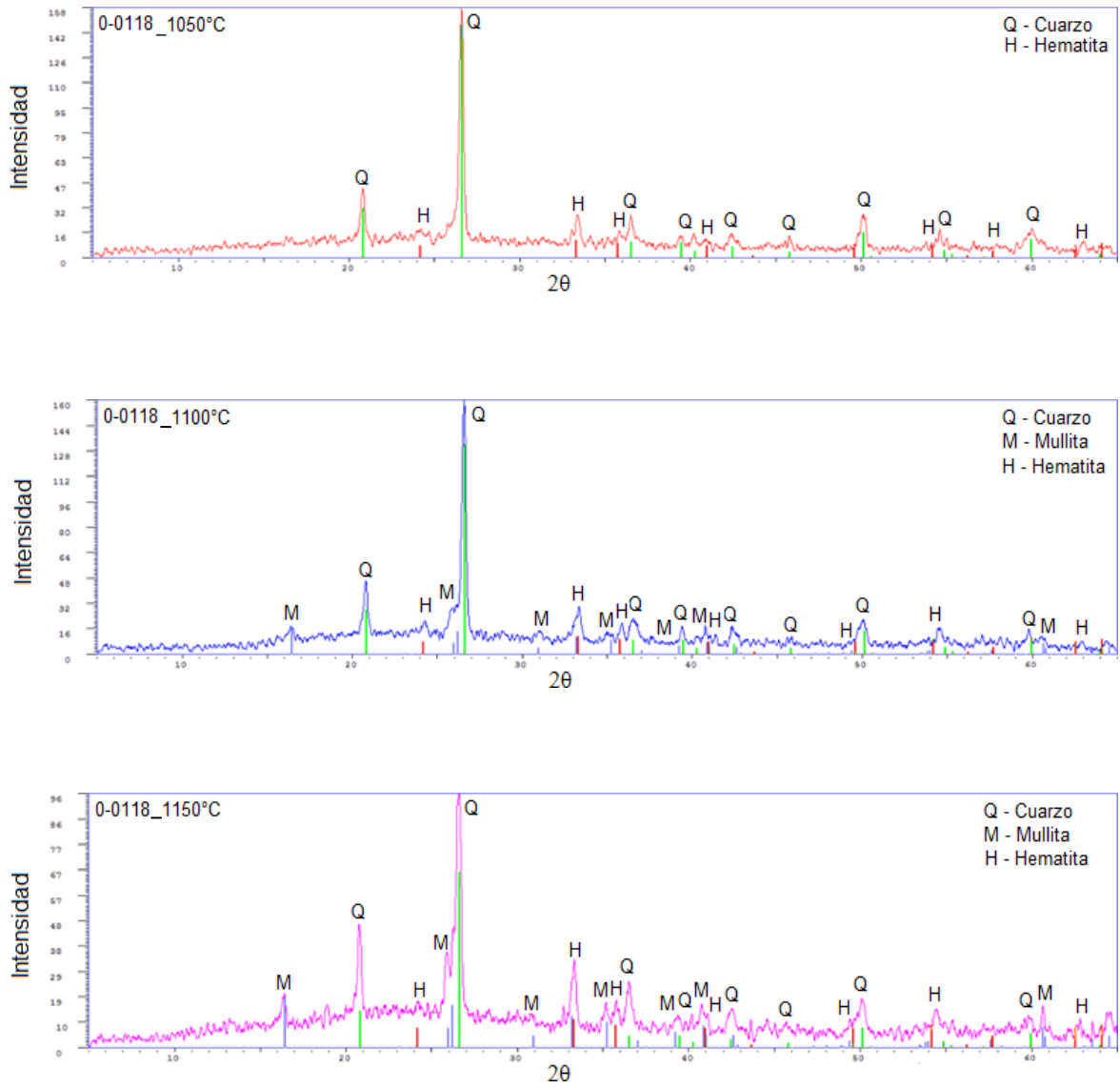


Figura 4.20: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0118

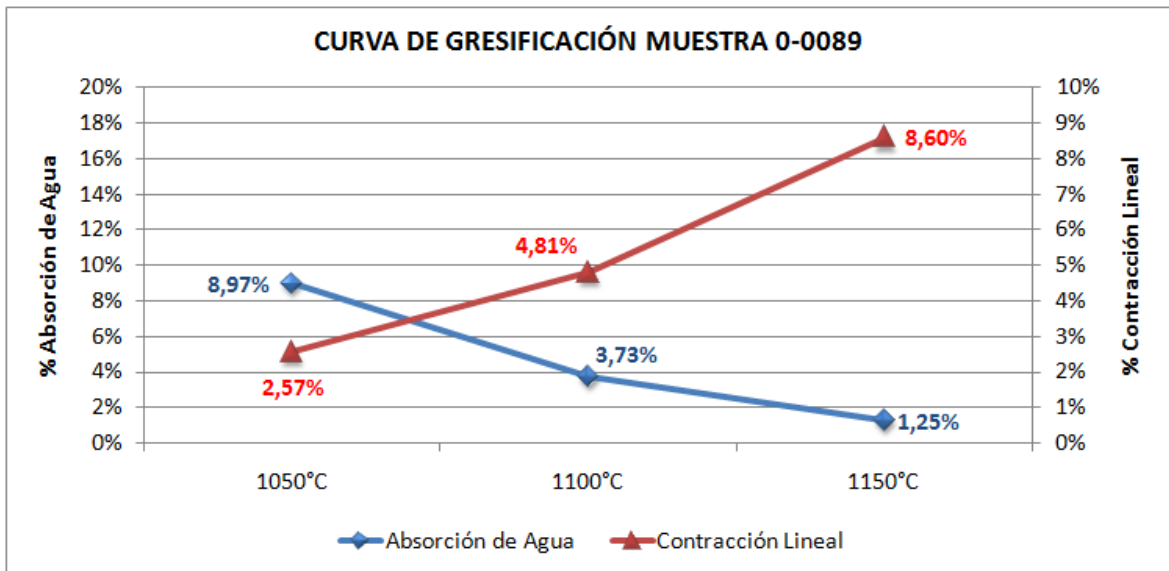
4.1.4. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

Los diagramas de gresificación son curvas dependientes de la temperatura que relacionan la absorción de agua y la contracción lineal de materiales cerámicos, en las cuales la contracción máxima coincide con la absorción de agua mínima en la temperatura de cocción óptima. (Monteiro and Vieira, 2004) [27]. Los diagramas de gresificación como se muestran en la gráficas 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15, 4.17 y 4.19 que corresponden a las probetas cocidas de las muestras de arcilla de este grupo, presentan una disminución en la absorción de agua y un incremento en la contracción lineal con el aumento de la temperatura de cocción, evidenciando el suceso de vitrificación y densificación que ocurren durante el proceso de sinterización ayudando a reducir la porosidad. La vitrificación es un fenómeno asociado a la formación de la fase líquida, esta fase penetra los poros, cerrándolos y aislando los poros cercanos. La tensión superficial del líquido y la capilaridad ayudan a reducir la porosidad lo que explica el decrecimiento intenso de la absorción de agua en este rango de temperaturas.

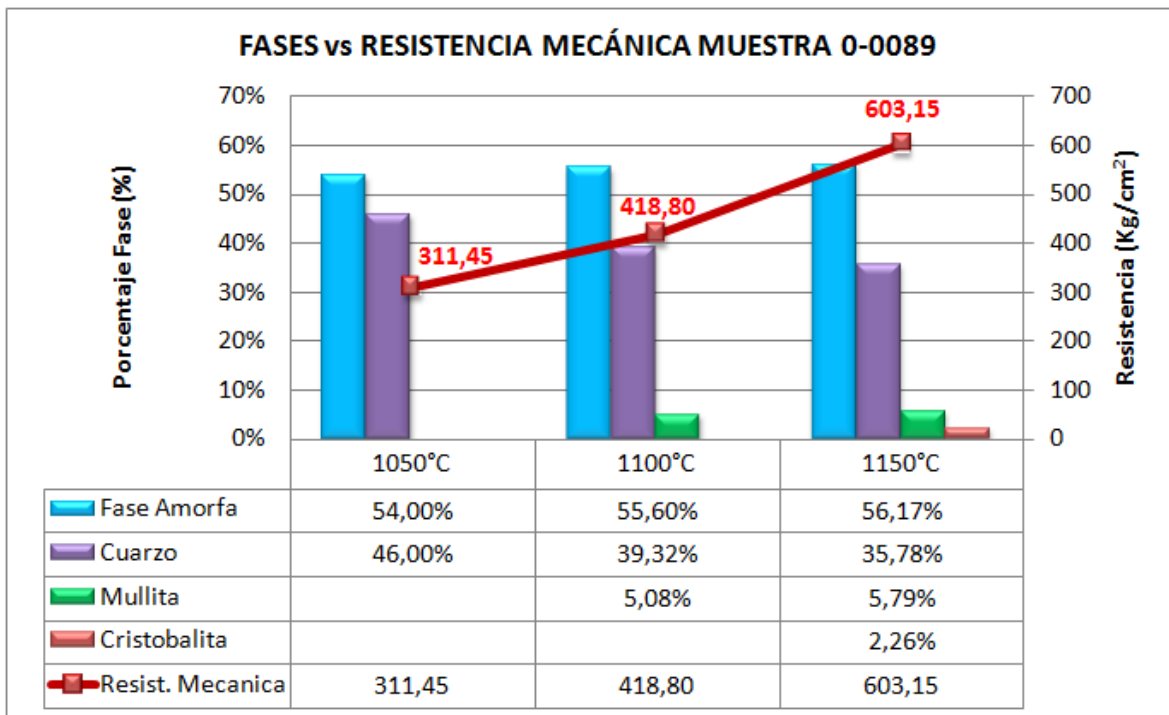
Estas muestras de arcilla contienen Illita, la cual favorece la sinterización permitiendo la formación de esta fase líquida, dentro de la cual cristaliza la mullita. La formación de esta fase amorfa reduce la porosidad de las muestras calcinadas lo que trae como consecuencia el mejoramiento de la resistencia mecánica. La mullita también juega un papel muy importante en el aumento de la resistencia mecánica ya que como se puede observar en las gráficas 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12, 4.14, 4.16, 4.18 y 4.20, a los 1150°C en todas las muestras aparece en una mayor proporción lo que puede haber contribuido al aumento que se obtuvo en la resistencia mecánica a esta temperatura de cocción.

Dos muestras son muy interesantes resaltar en este grupo: La primera de ellas es la muestra 0-0118 que como se puede observar en la curva de gresificación a los 1150°C la absorción de agua es casi nula con un valor de 0.06% lo que indica una baja porosidad y por lo tanto un aumento significativo de la resistencia mecánica a esta temperatura de cocción. Acompañado de la presencia de mullita. La segunda es la muestra 0-0124 en donde al observar la curva de gresificación se observa que una vez la arcilla ha sido cocida a 1100°C se alcanza una estabilidad en la pieza de tal forma que al aumentar la temperatura se incrementa muy poco la contracción; al ver la curva de absorción se puede identificar que a los 1100°C se alcanza la temperatura de sinterización la cual se manifiesta con la fuerte reducción en la porosidad de la pieza medida indirectamente por medio de este parámetro.

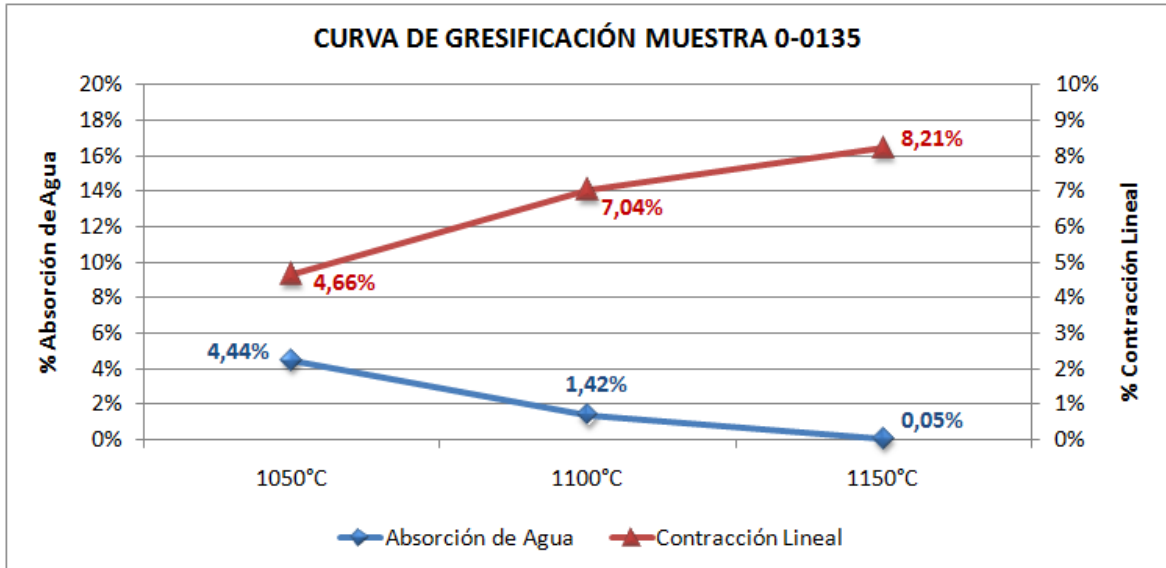
En esta muestra como consecuencia del incremento de la temperatura, el contenido de hematita incrementa por la liberación del hierro de los minerales de arcilla descompuestos, mientras la cantidad de cuarzo disminuye debido a la fusión de este en la matriz.



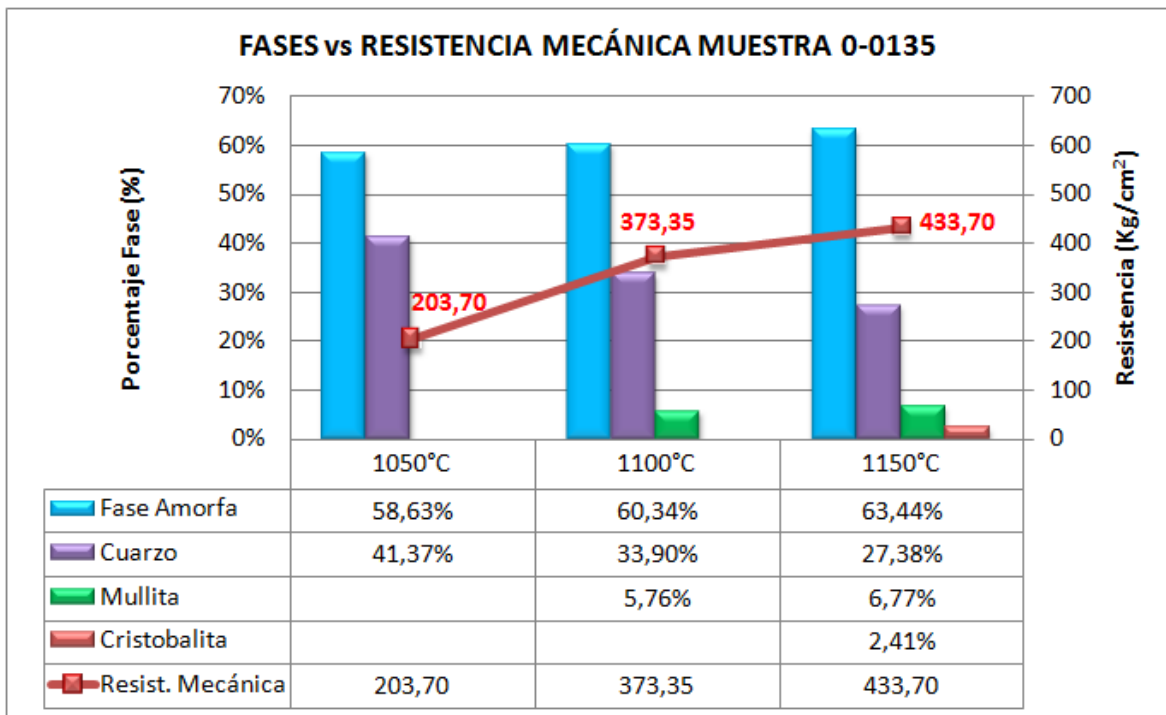
Gráfica 4.3: Curva de gresificación de la muestra 0-0089



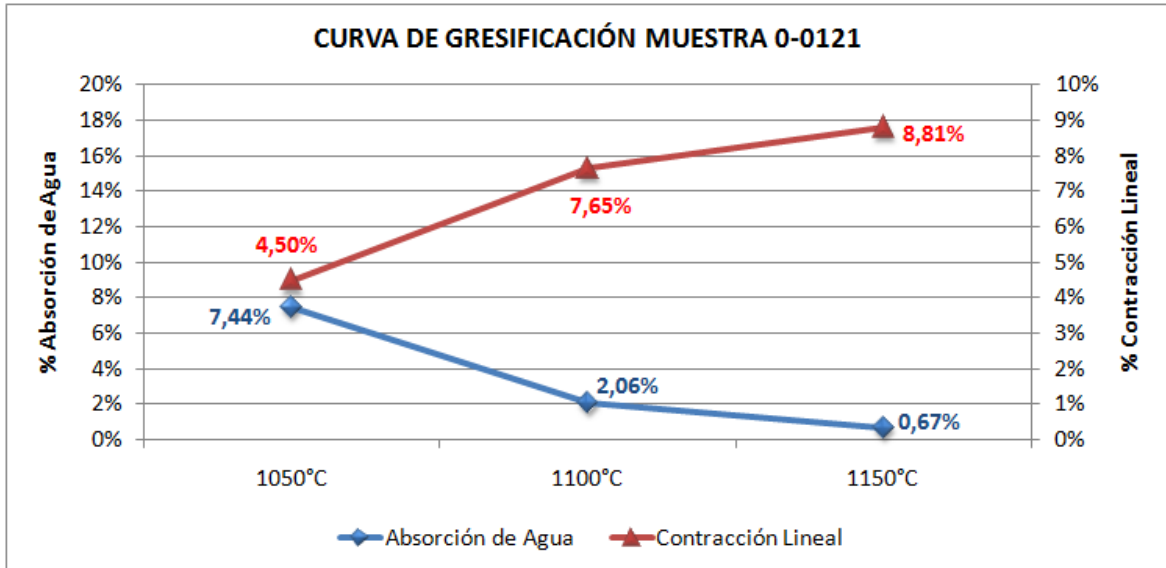
Gráfica 4.4: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0089



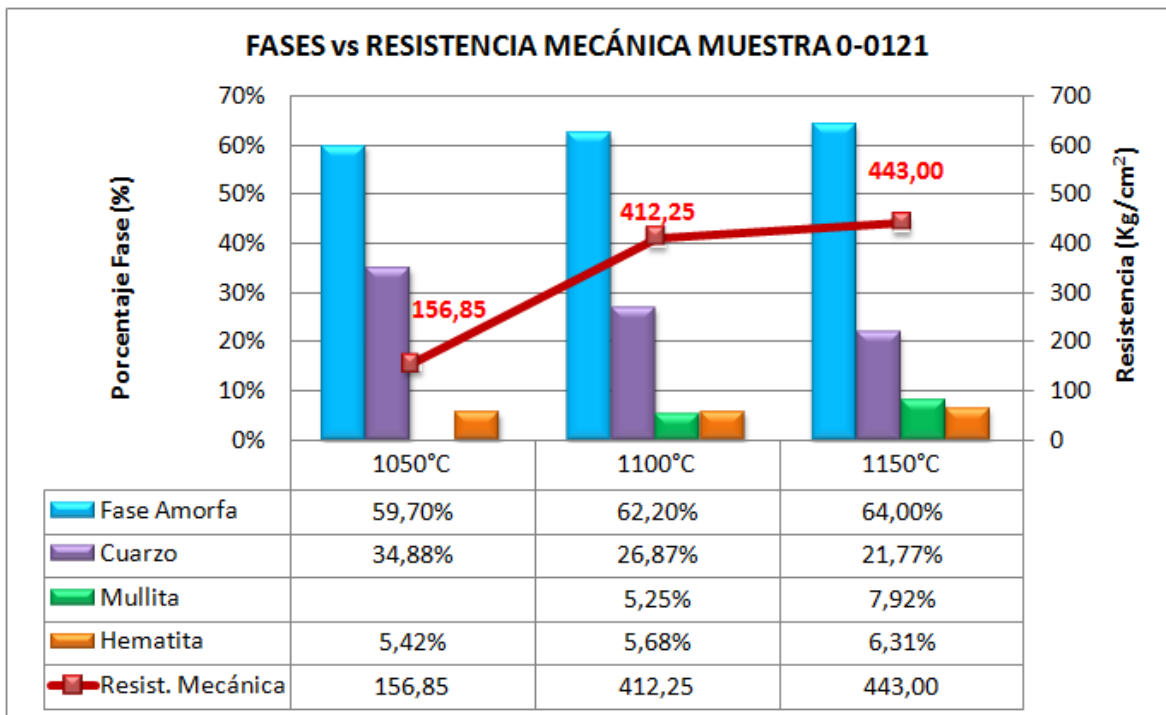
Gráfica 4.5: Curva de gresificación de la muestra 0-0135



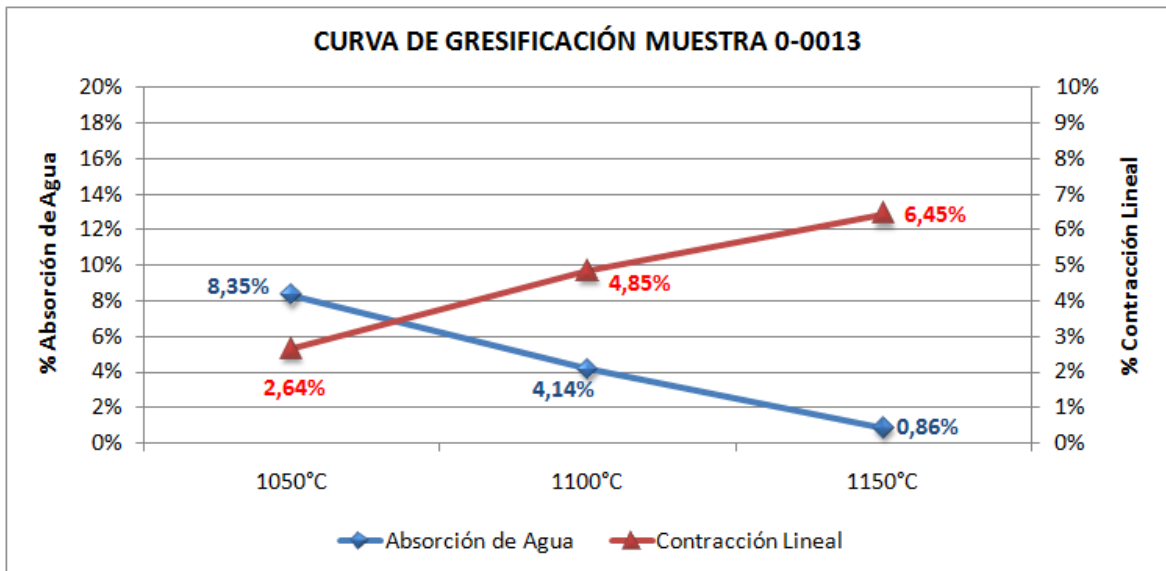
Gráfica 4.6: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0135



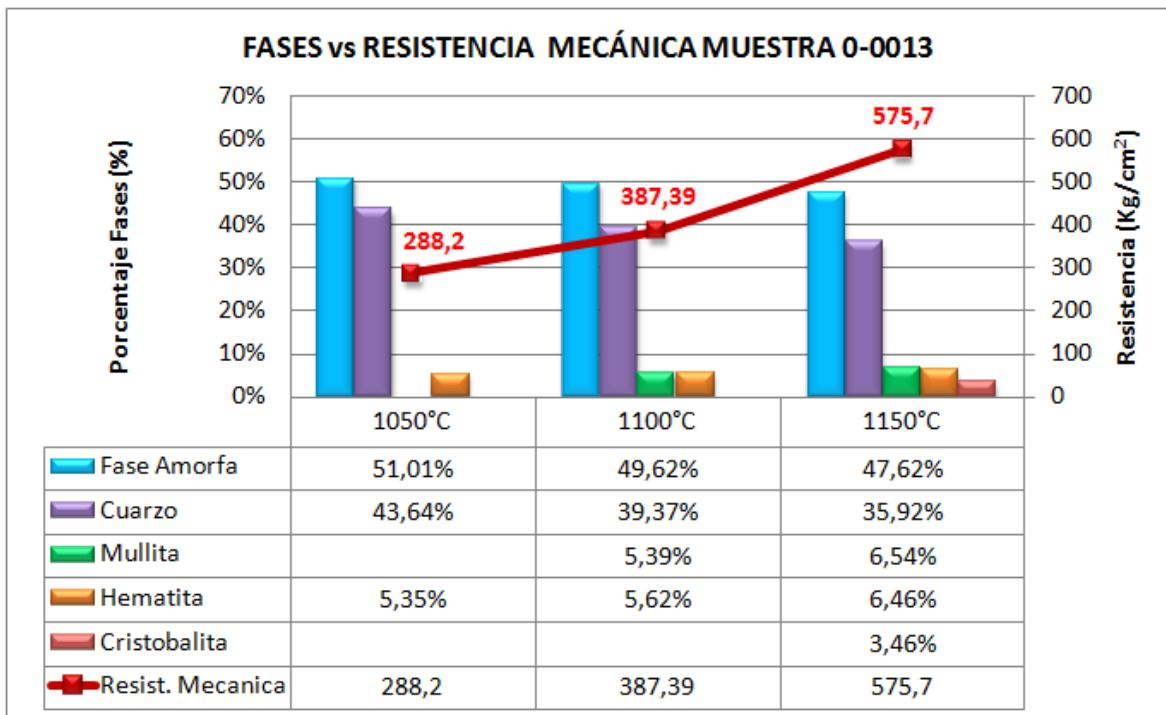
Gráfica 4.7: Curva de gresificación de la muestra 0-0121



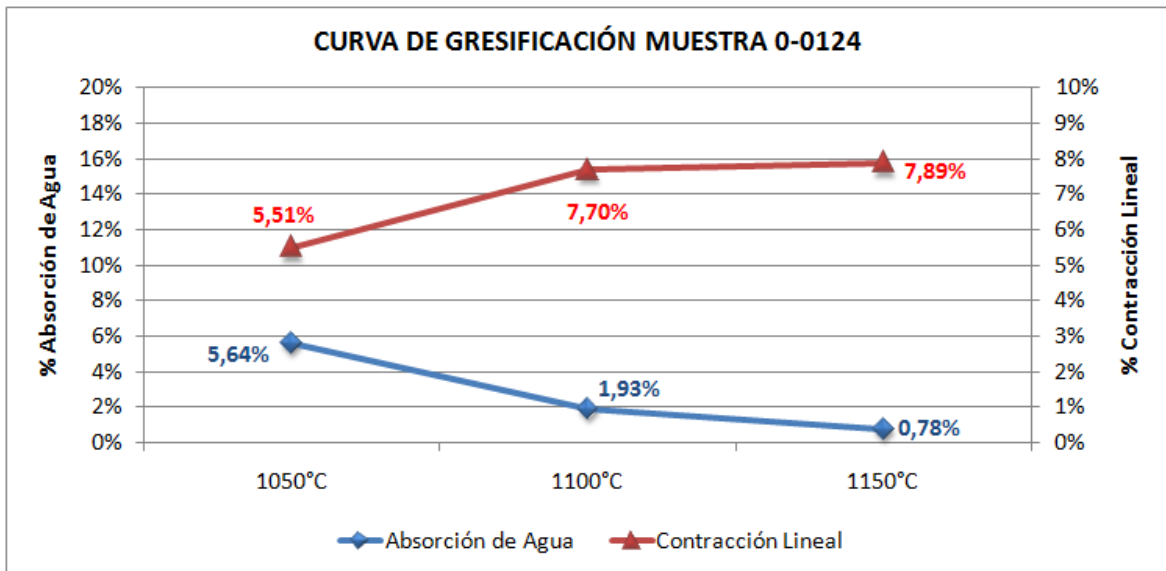
Gráfica 4.8: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0121



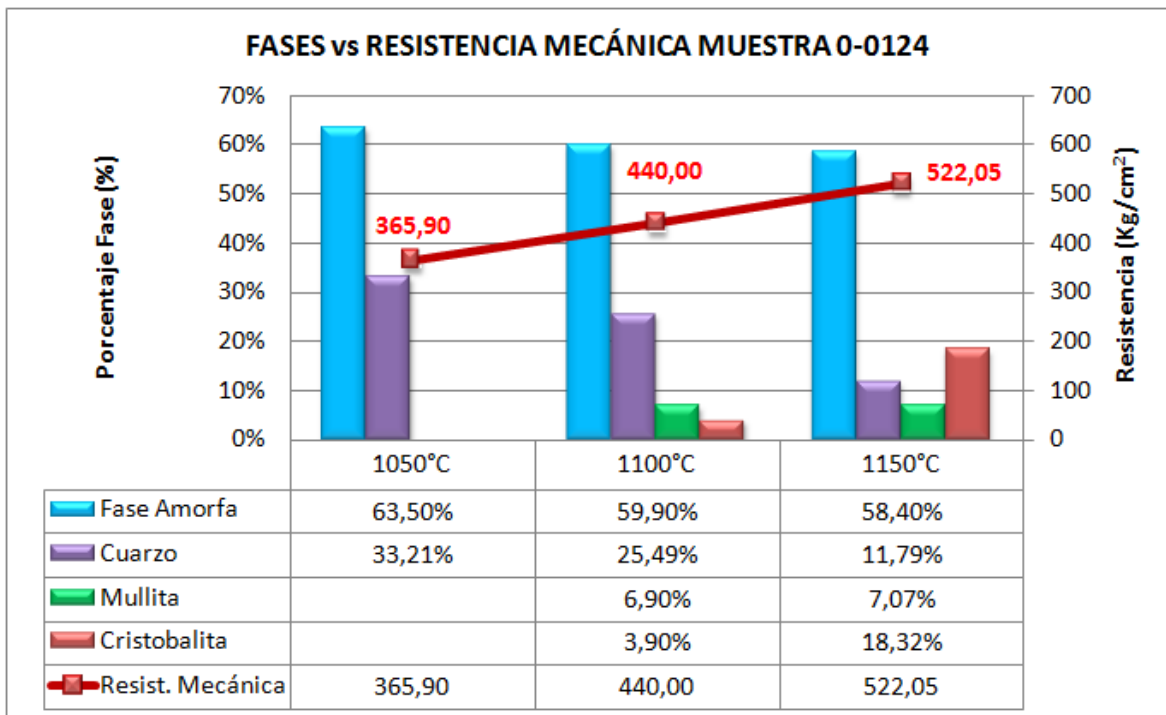
Gráfica 4.9: Curva de gresificación de la muestra 0-0013



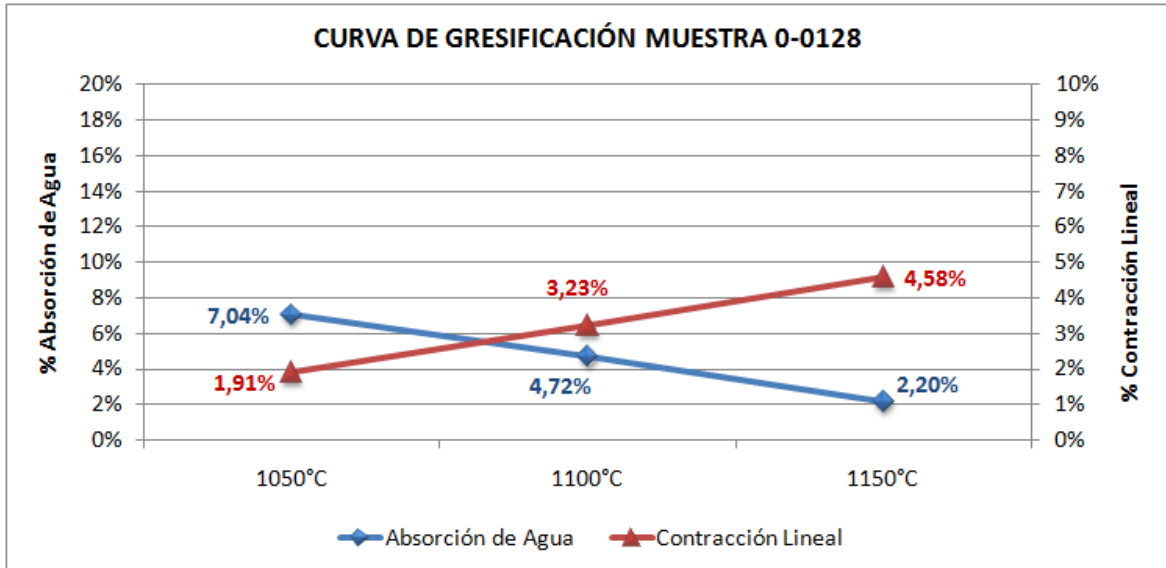
Gráfica 4.10: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0013



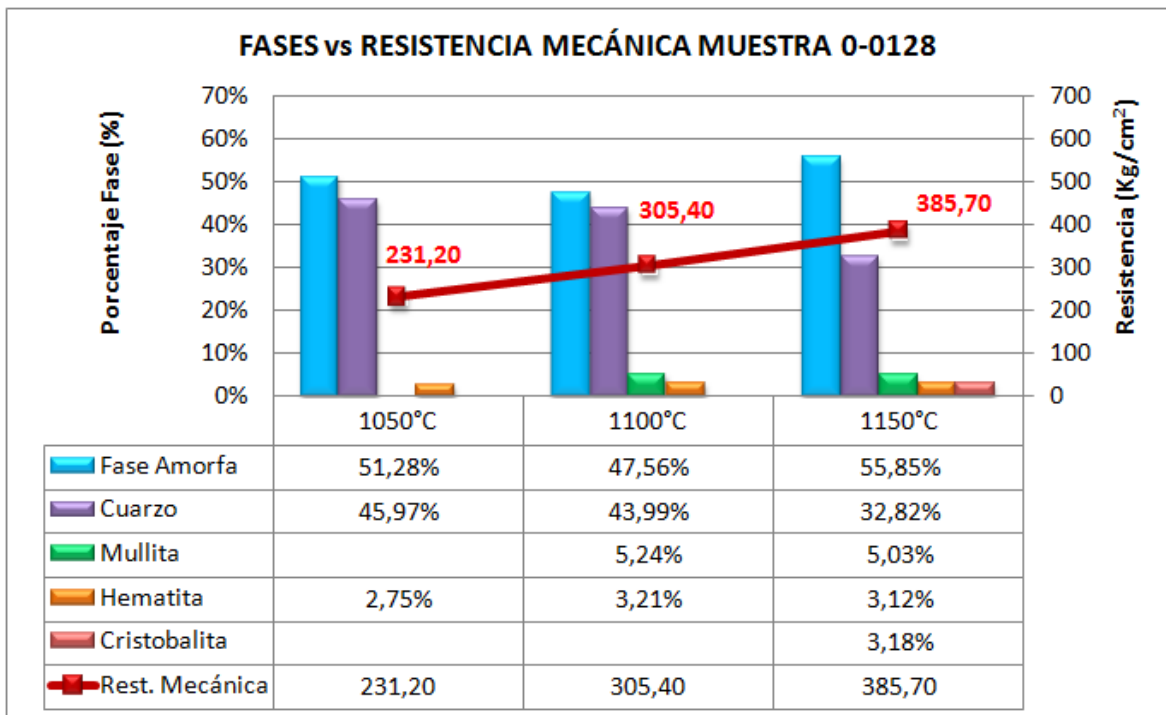
Gráfica 4.11: Curva de gresificación de la muestra 0-0124



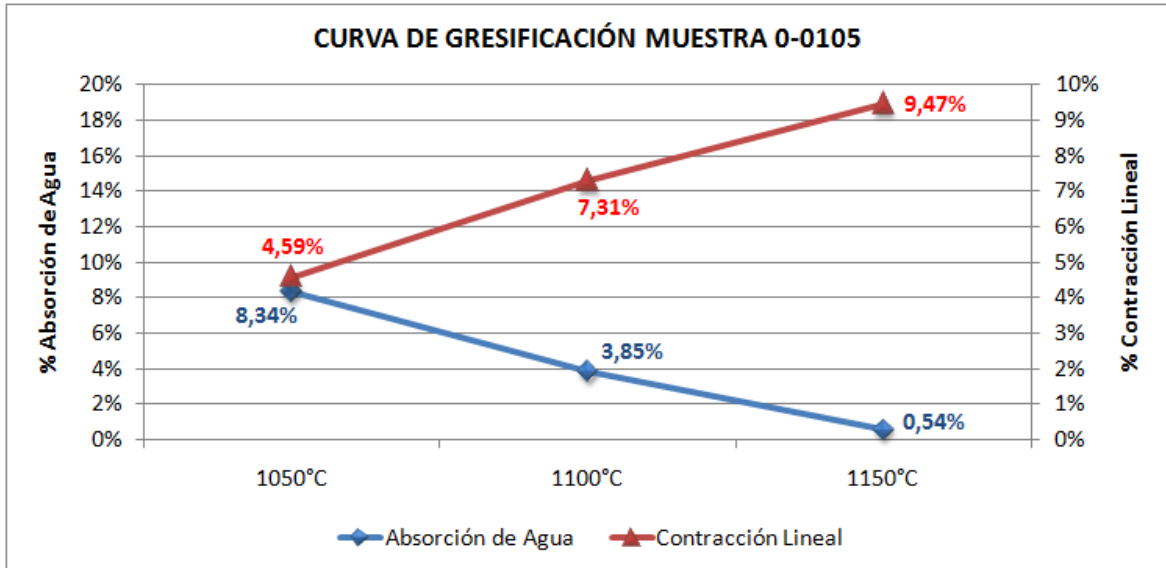
Gráfica 4.12: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0124



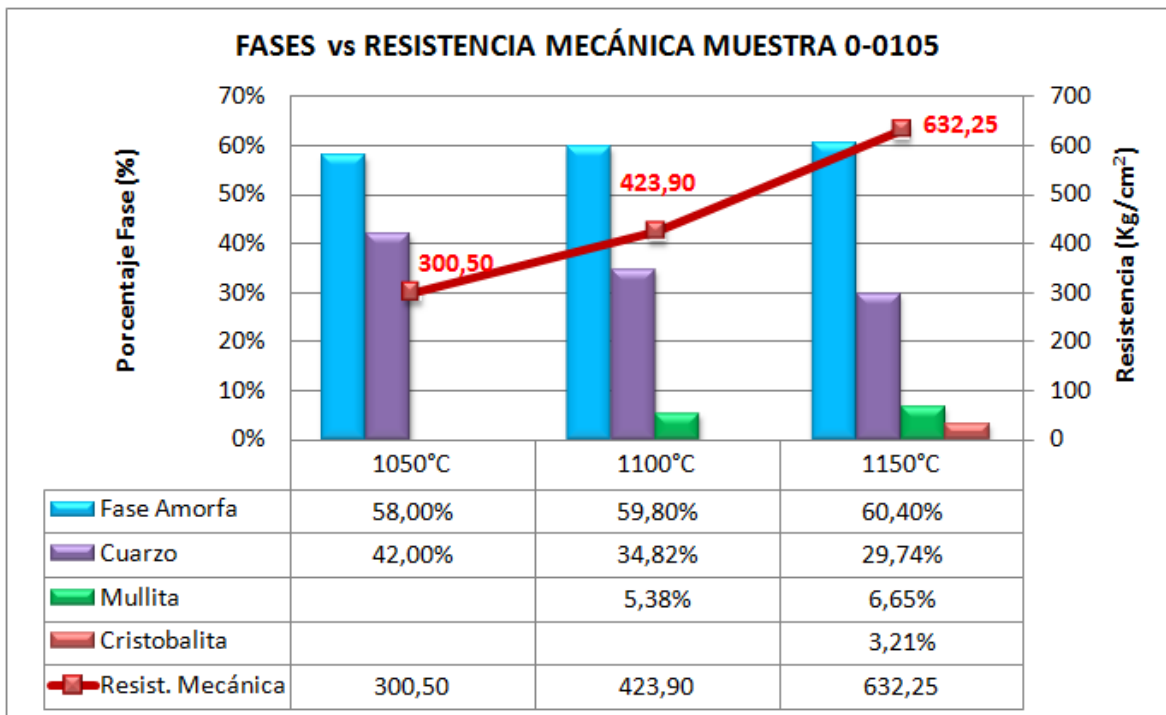
Gráfica 4.13: Curva de gresificación de la muestra 0-0128



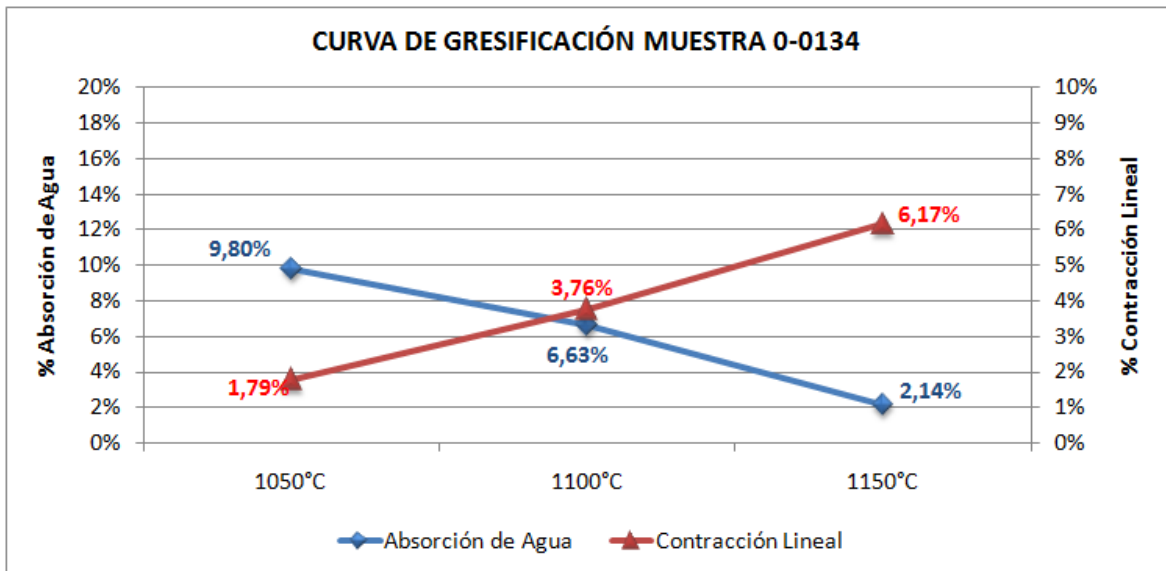
Gráfica 4.14: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0128



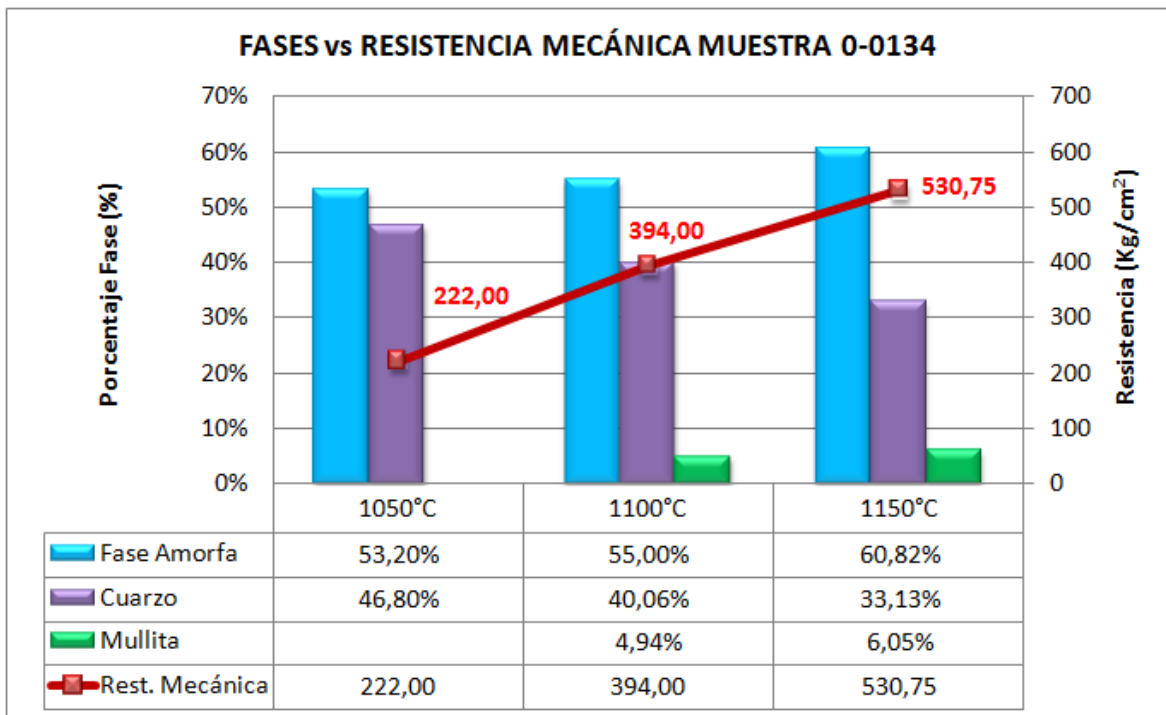
Gráfica 4.15: Curva de gresificación de la muestra 0-0105



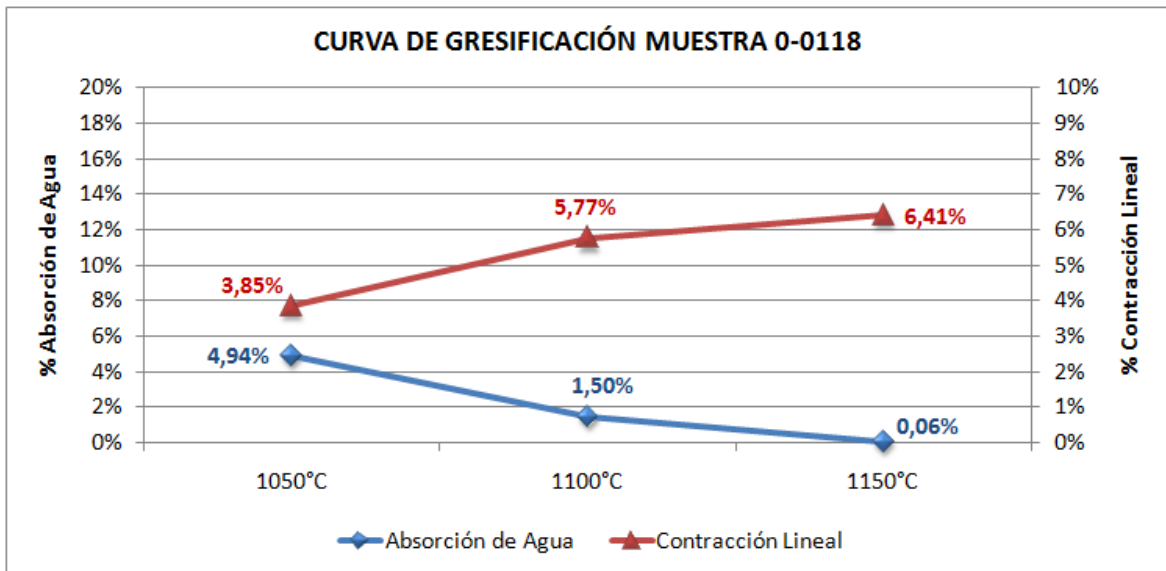
Gráfica 4.16: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0105



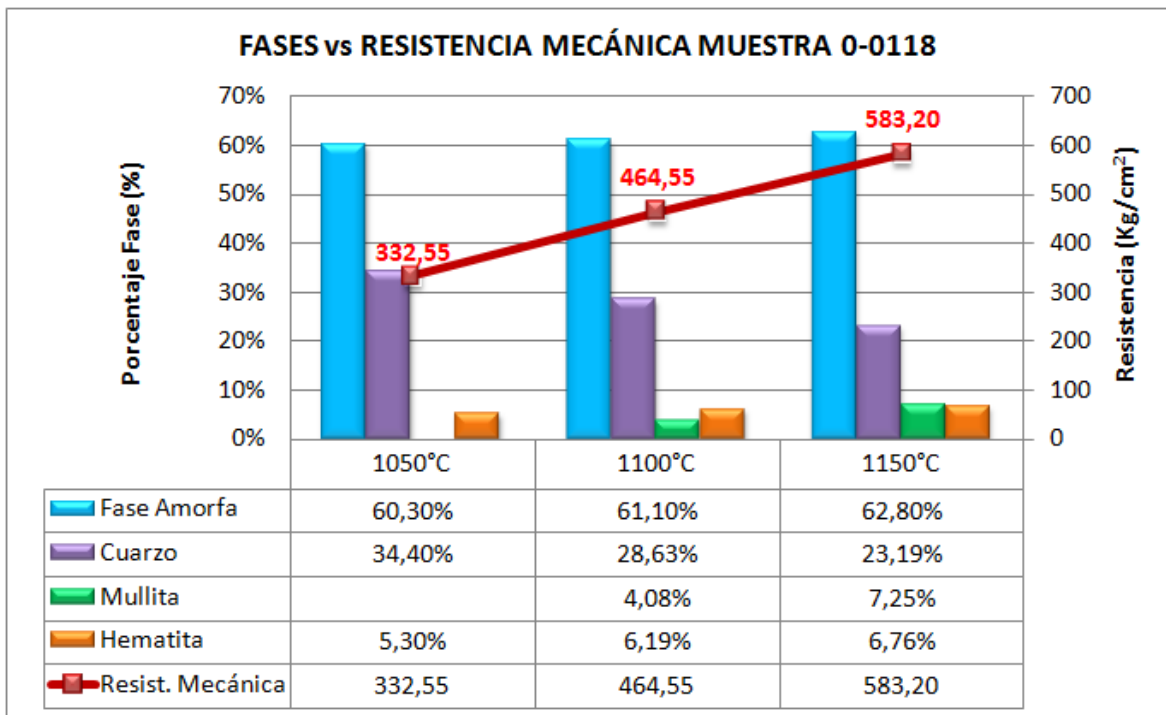
Gráfica 4.17: Curva de gresificación de la muestra 0-0134



Gráfica 4.18: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0134



Gráfica 4.19 : Curva de gresificación de la muestra 0-0118



Gráfica 4.20: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0118

4.2. GRUPO 2

4.2.1. Caracterización química y mineralógica

Los resultados de los análisis químicos realizados para cada una de las arcillas pertenecientes a este grupo se indican en la Tabla 4.4.

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0091	0-0104
SiO ₂	64.28%	55.48%
Al ₂ O ₃	18.58%	25.54%
Fe ₂ O ₃	7.00%	2.06%
K ₂ O	1.23%	3.43%
TiO ₂	0.66%	1.19%
MgO	0.30%	0.37%
CaO	0.10%	0.10%
Na ₂ O	0.26%	0.48%
P ₂ O ₅	0.10%	0.07%
MnO	--*	--*
P x C	7.49%	11.28%

Tabla 4.4. Composición química de las arcillas del grupo 2. --* Por debajo del límite de detección.

La muestra de arcilla 0-0091 presenta altos contenidos de óxidos de hierro, estos altos contenidos son los responsables de la coloración oscura desarrollada después de cocción. Este color rojo es cada vez más oscuro con el aumento de la temperatura debido a la alta concentración de contenidos de óxidos de hierro, como se puede observar en la figura 4.21.

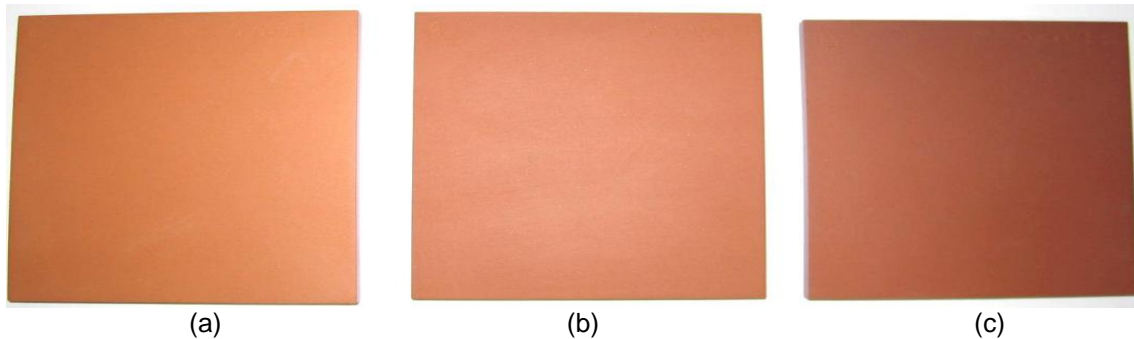


Figura 4.21: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de la muestra 0-0091
(a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

La muestra 0-0104 presenta bajos contenidos de óxidos de hierro (2.06%), por esta razón esta probeta de arcilla cocida desarrolló una coloración clara, como se puede observar en la figura 4.22.

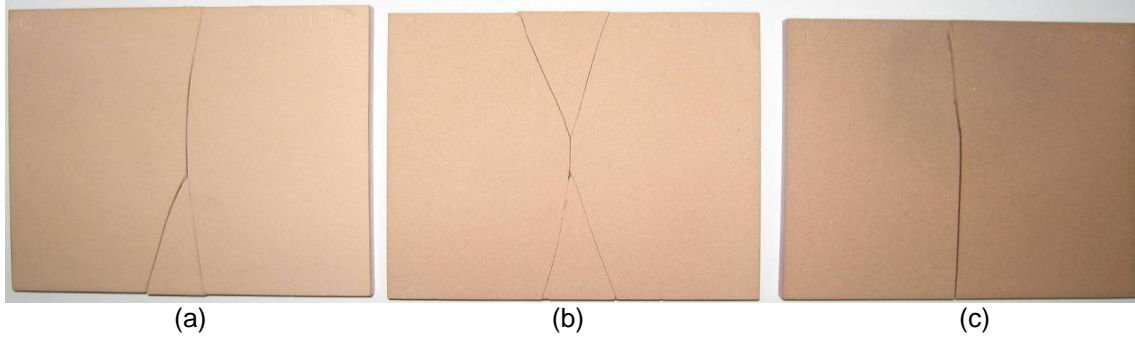
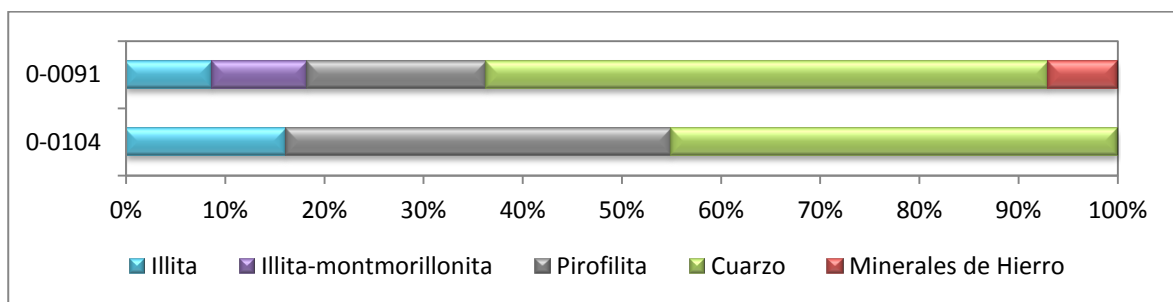


Figura 4.22: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de la muestra 0-0104
 (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

La baja proporción de óxidos de calcio en las muestras 0-0104 y 0-0091 evidencia la ausencia o poca presencia de carbonatos. El contenido de K_2O (>2%) en la muestra 0-0104 indica presencia de minerales illíticos, lo que se puede contrastar con la mineralogía en donde esta arcilla presenta el mayor contenido de Illita. El contenido de alúmina mayor al 20% en la muestra 0-0104 es un indicativo del alto contenido de pirofilita como se observa en la tabla 4.5. El alto contenido de sílice es responsable del alto porcentaje de cuarzo en la muestra 0-0091. (Tabla 4.5)

CODIGO DE MUESTRA	0-0091	0-0104
MINERALOGIA		
Illita	8.70%	16.10%
Illita-montmorillonita	9.60%	
Pirofilita	18.10%	38.90%
Cuarzo	56.60%	45.00%
Minerales de Hierro	7.00%	

Tabla 4.5. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 2



Gráfica 4.21. Composición mineralógica de las arcillas del grupo 2

Estas muestras presentan pérdidas por calcinación diferentes entre las dos, la muestra 0-0091 tiene pérdidas por calcinación de 7.49%, mientras la muestra 0-0104 tiene un valor de 11.28%, este comportamiento está asociado con la presencia de minerales de arcilla, los cuales pierden su agua absorbida, también puede ser debido a la presencia de materia orgánica. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.2.2. Análisis Térmico

En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan las curvas de análisis térmico diferencial (DTA) correspondientes a las muestras que contienen pirofilita como mineral común entre ellas, en donde se puede observar un primer pico endotérmico, común en las dos arcillas, para la muestra de arcilla 0-0091 a los 124°C y para la muestra de arcilla 0-0104 a los 113°C el cual corresponde a la pérdida de agua no constitucional o libre. Un ancho efecto endotérmico en la región de los 600 °C, que es un comportamiento típico de las arcillas que contienen pirofilita ya que es debido a su deshidroxilación y un tercer efecto exotérmico a los 985 °C se puede asociar a la formación de mullita. La muestra de arcilla 0-0091 contiene porcentajes de óxidos de hierro de 7%, presentando un pico endotérmico en las temperaturas comprendías entre los 200 y 400°C que corresponde a la transformación de los compuestos de hierro en hematita.

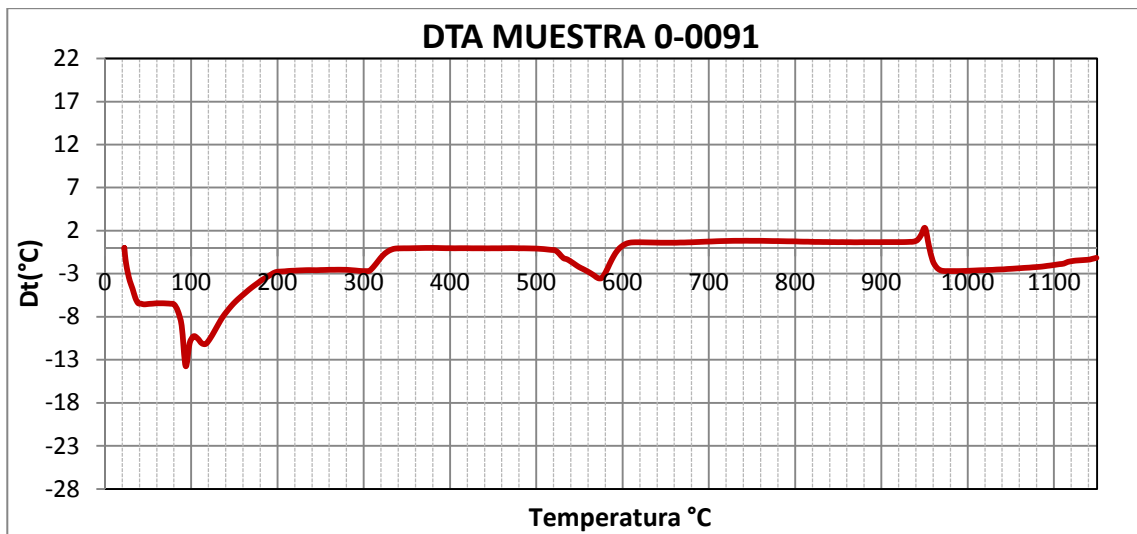


Figura 4.23. Curva de DTA muestra 0-0091

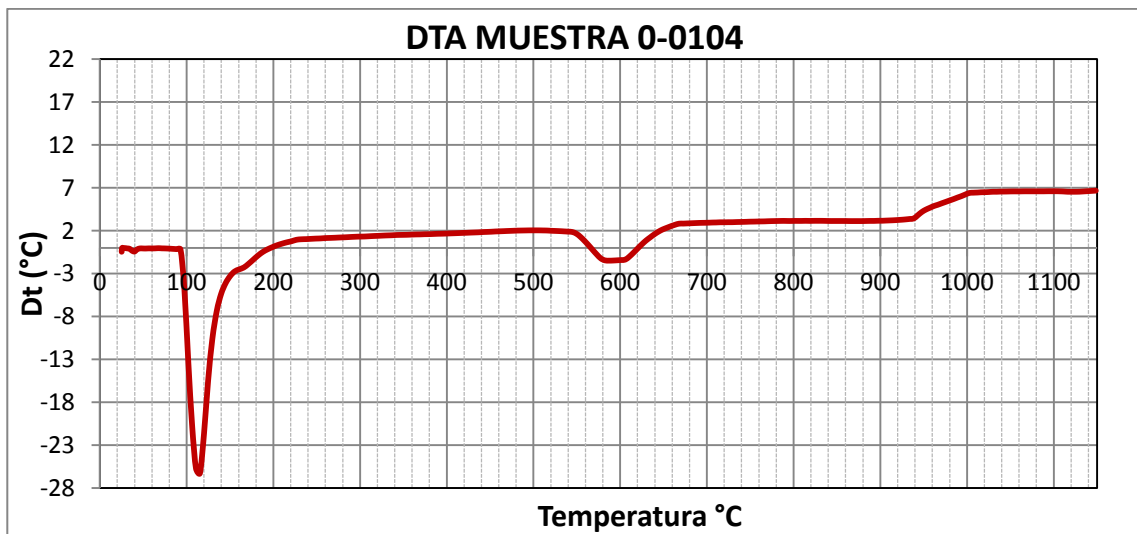


Figura 4.24. Curva de DTA muestra 0-0104

4.2.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas:
Determinación de las Fases.

En estas probetas de arcilla cocidas el cuarzo es un componente de la arcilla original que no sufre transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Por el contrario la mullita, la ortoclasa y la cristobalita son fases nuevas que fueron formadas durante la cocción.

FASES	0-0091			0-0104		
	1050°C	1100°C	1150°C	1050°C	1100°C	1150°C
Temperatura de cocción						
Fase Amorfa	55.05%	55.70%	57.26%	57.30%	60.00%	65.20%
Cuarzo	38.90%	37.41%	29.02%	30.51%	27.12%	20.56%
Hematita	1.95%	2.37%	2.56%			
Mullita	2.82%	4.52%	5.94%	5.85%	6.23%	9.20%
Cristobalita			5.17%			
Pirofilita	1.92%			1.98%	1.92%	
Ortoclasa				4.36%	4.73%	5.04%

Tabla 4.6: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 2.

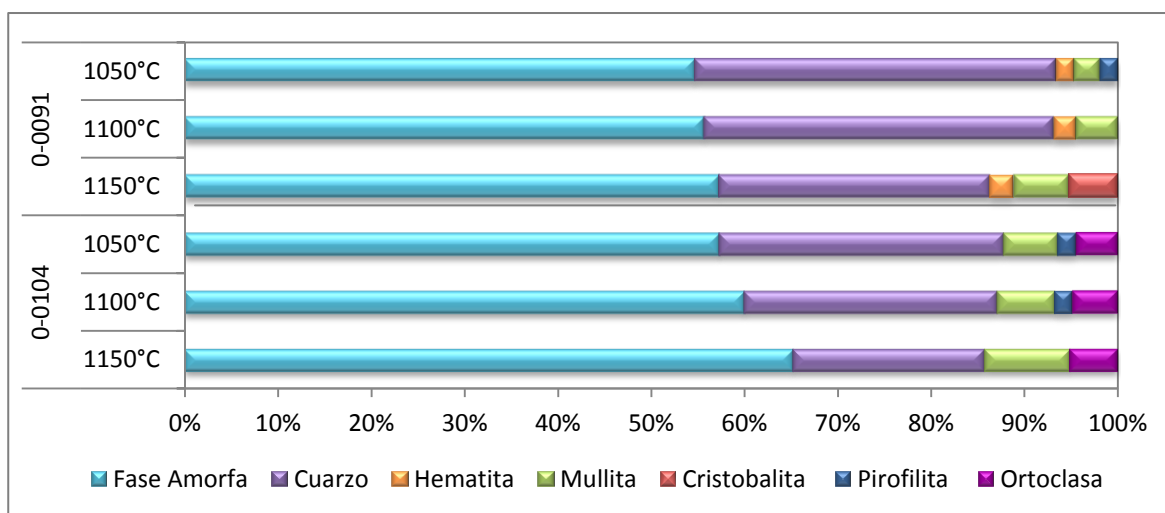


Gráfico 4.22: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 2.

Un dato interesante de estas muestras es que tienen presencia de mullita desde los 1050°C, (Gráfico 4.22) esta presencia de mullita desde tan baja temperatura se puede explicar por la presencia de pirofilita en las muestras. La presencia de pirofilita incrementa la formación de mullita. [28]. Al observar los difractogramas de las muestras se detectan pirofilita deshidroxilada cristalina que, a diferencia de la caolinita deshidroxilada (metacaolinita), no es amorfa a los rayos X. Por descomposición térmica de la pirofilita deshidroxilada, se forma mullita. Posteriormente cristaliza la fase cristobalita a partir de la sílice amorfa que se produce. A las temperaturas de 1050°C y 1100°C, la pirofilita deshidroxilada va desapareciendo progresivamente, aumentando la formación de mullita. La

pirofilita deshidroxilada no se detecta a 1150 °C, ya que la mullita ha alcanzado una mayor cristalización.

En estas probetas la fase amorfa aumenta con el aumento de la temperatura de cocción pero el cuarzo también tiene una disminución en cada una de las temperaturas. (Gráfica 4.22). Se observa también presencia de ortoclasa en la muestra 0-0104 lo que es favorecido por su alto contenido de illita que aporta el potasio para la formación de esta fase.

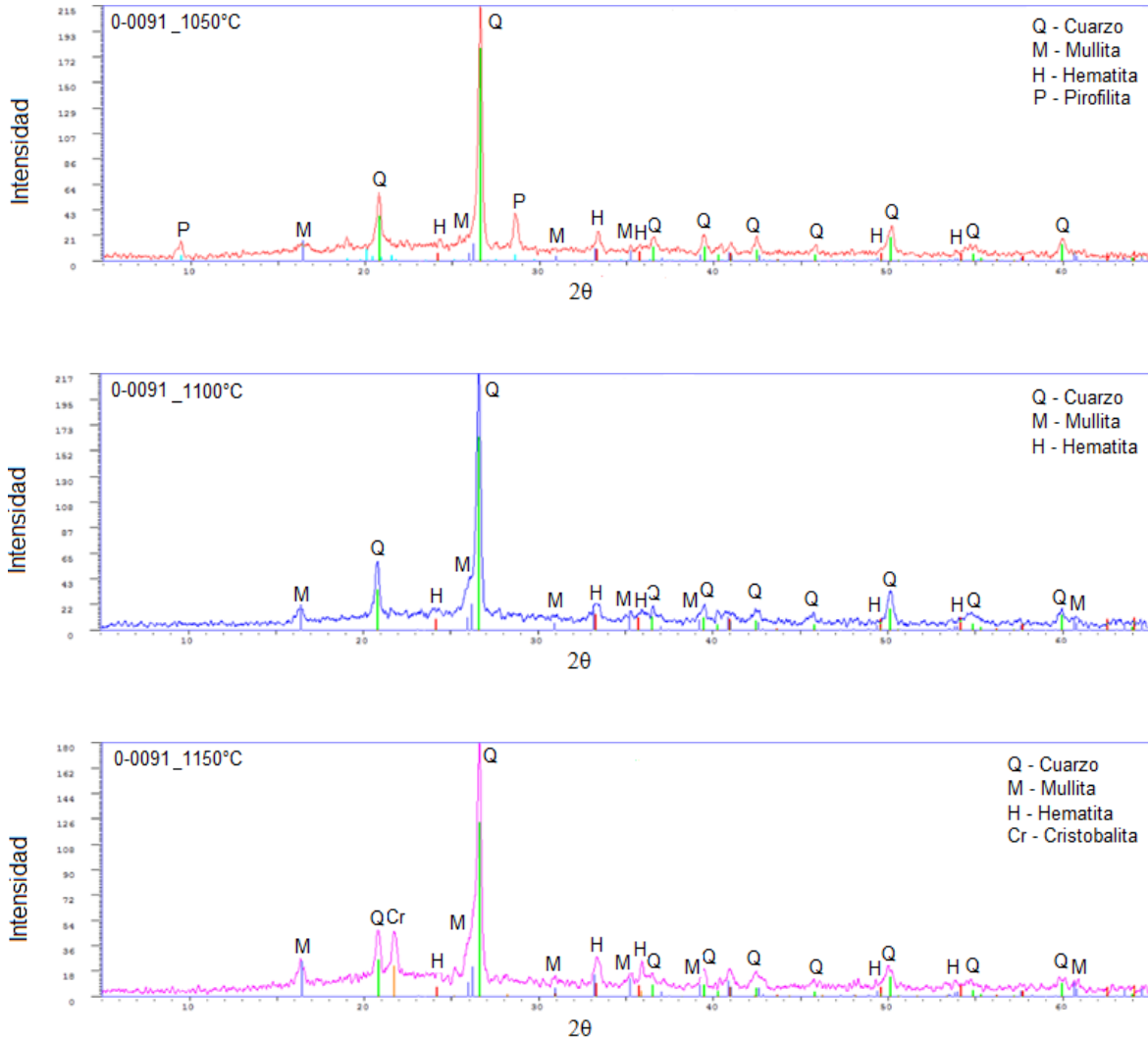


Figura 4.25: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0091

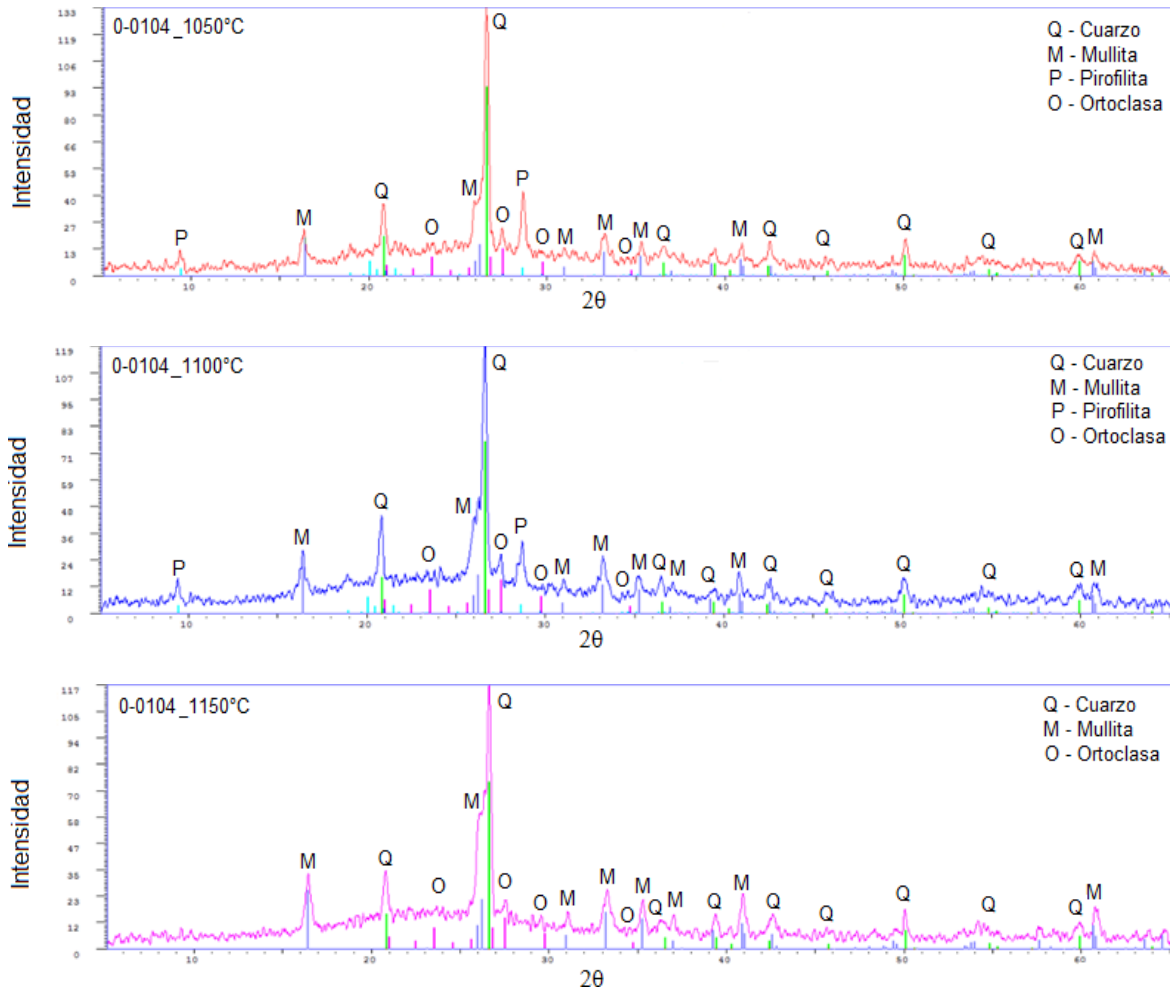


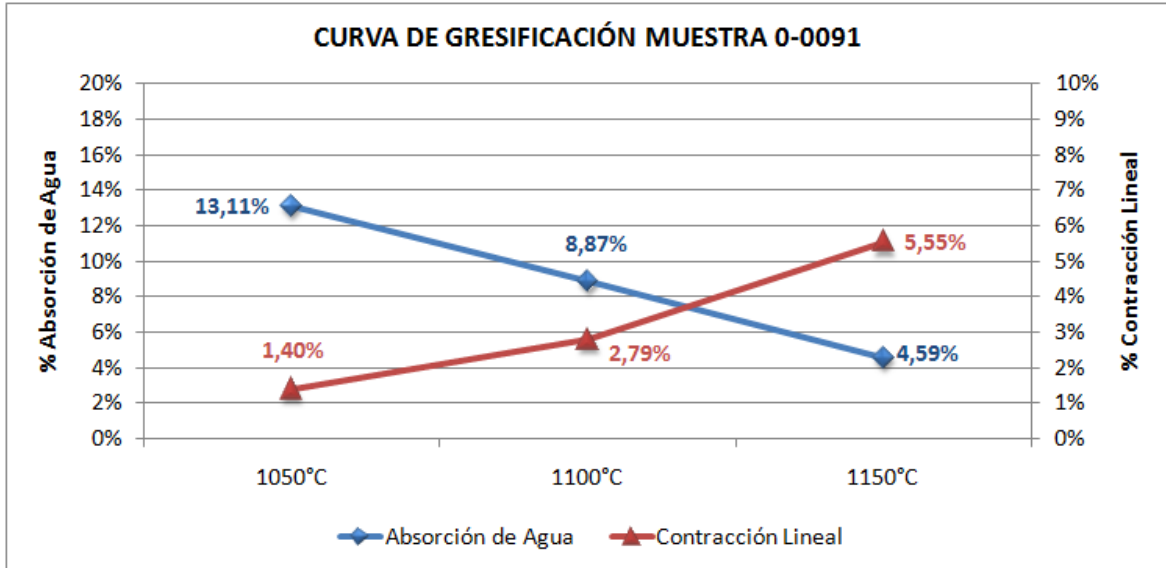
Figura 4.26: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0104

4.2.4. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

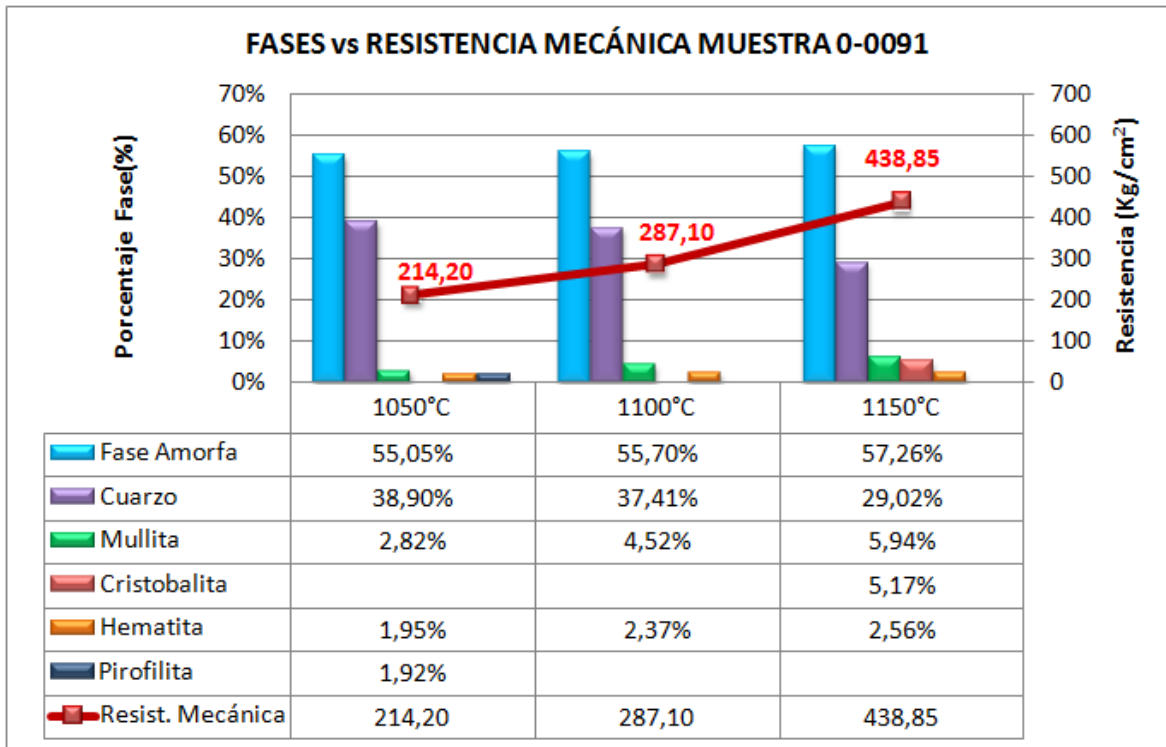
Las curvas de gresificación (ver gráfica 4.23 y 4.25) de estas probetas de arcilla cocidas presentan el comportamiento típico de una curva de gresificación en donde a medida que disminuye la absorción de agua, aumenta la contracción en cocido de la muestra. Es importante resaltar la influencia de la fase amorfa en estos parámetros y en especial en la absorción de agua, ya que esta fase reduce la porosidad de las muestras lo que lleva a un descenso de la absorción de agua. Por ejemplo la muestra 0-0104 presenta porcentajes de fase amorfa a los 1150°C por encima de un 65% lo que se ve reflejado en un porcentaje bastante bajo de absorción de agua a esta misma temperatura (0.90%).

Las altas resistencias mecánicas de estas muestras se explica por varios factores: el primero es que un mayor contenido de mullita da como resultado una resistencia más alta como ya se había indicado anteriormente; sin embargo existe otro factor que tiene influencia en la resistencia de la cerámica el cual es la fase

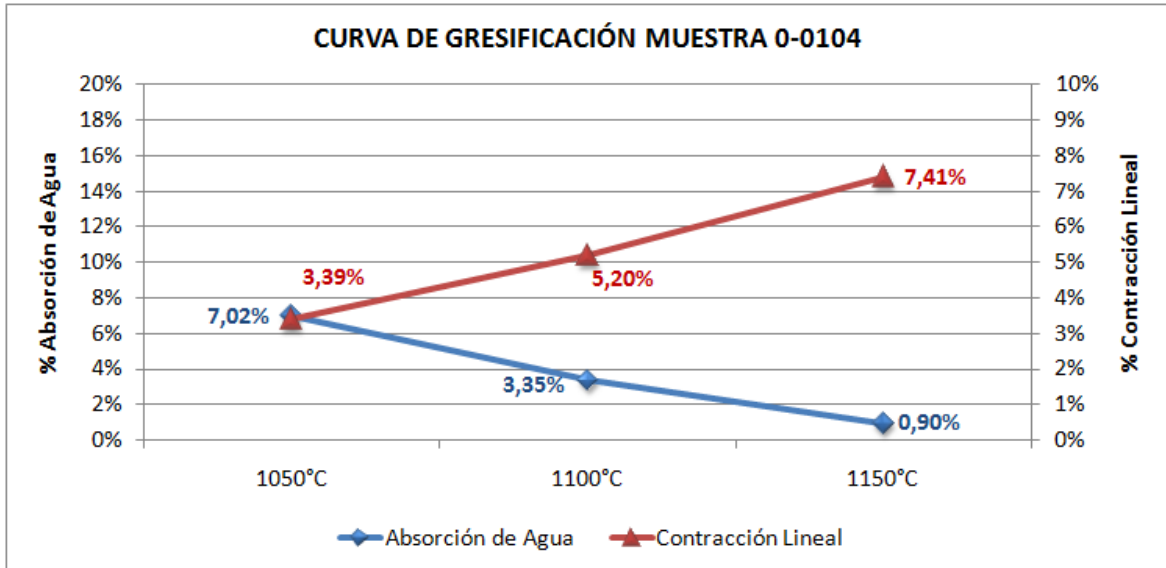
amorfa que es bastante alta en estas muestras y como ya hemos visto en muestras anteriores tiene una influencia significativa en la resistencia mecánica (Gráficas 4.24 y 4.26).



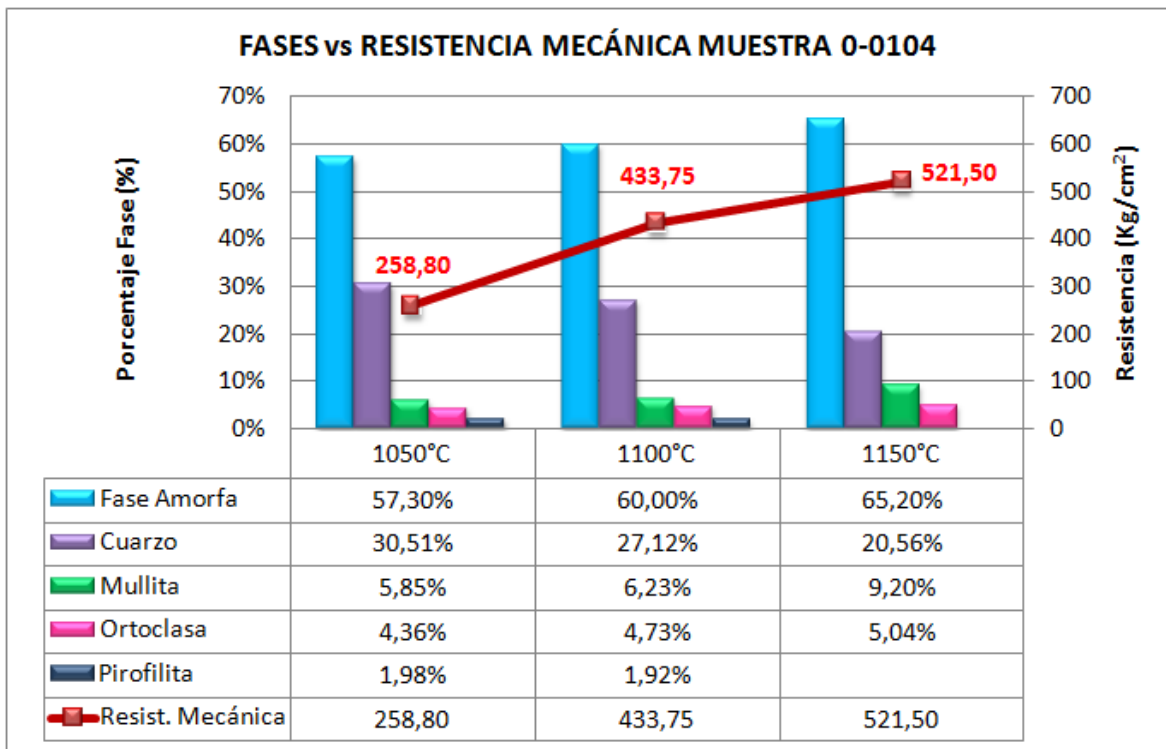
Gráfica 4.23: Curva de gresificación de la muestra 0-0091



Gráfica 4.24: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0091



Gráfica 4.25: Curva de gresificación de la muestra 0-0104



Gráfica 4.26: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0104

4.3. GRUPO 3

4.3.1. Caracterización Química y Mineralógica

Los resultados de los análisis químicos realizados para cada una de las arcillas pertenecientes a este grupo se indican en la Tabla 4.7.

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0109	0-0096	0-0119	0-0129
SiO ₂	54.42%	56.82%	57.86%	60.68%
Al ₂ O ₃	19.32%	17.65%	18.94%	17.06%
Fe ₂ O ₃	7.96%	7.60%	6.61%	6.45%
K ₂ O	2.24%	1.91%	1.46%	1.23%
TiO ₂	1.08%	0.95%	1.08%	1.03%
MgO	2.12%	1.75%	1.16%	1.45%
CaO	1.51%	1.08%	0.53%	0.87%
Na ₂ O	0.57%	0.81%	0.45%	0.76%
P ₂ O ₅	0.07%	0.10%	0.05%	0.09%
MnO	0.08%	0.07%	0.02%	0.08%
P x C	10.63%	11.26%	11.84%	10.30%

Tabla 4.7. Composición química de las arcillas del grupo 3

Todas las muestras de arcilla pertenecientes a este grupo contienen altos porcentajes de óxidos de hierro (>6%) lo que se ve reflejado en la coloración rojiza que presentan estas probetas después de cocción, como se puede observar en la figura 4.27.



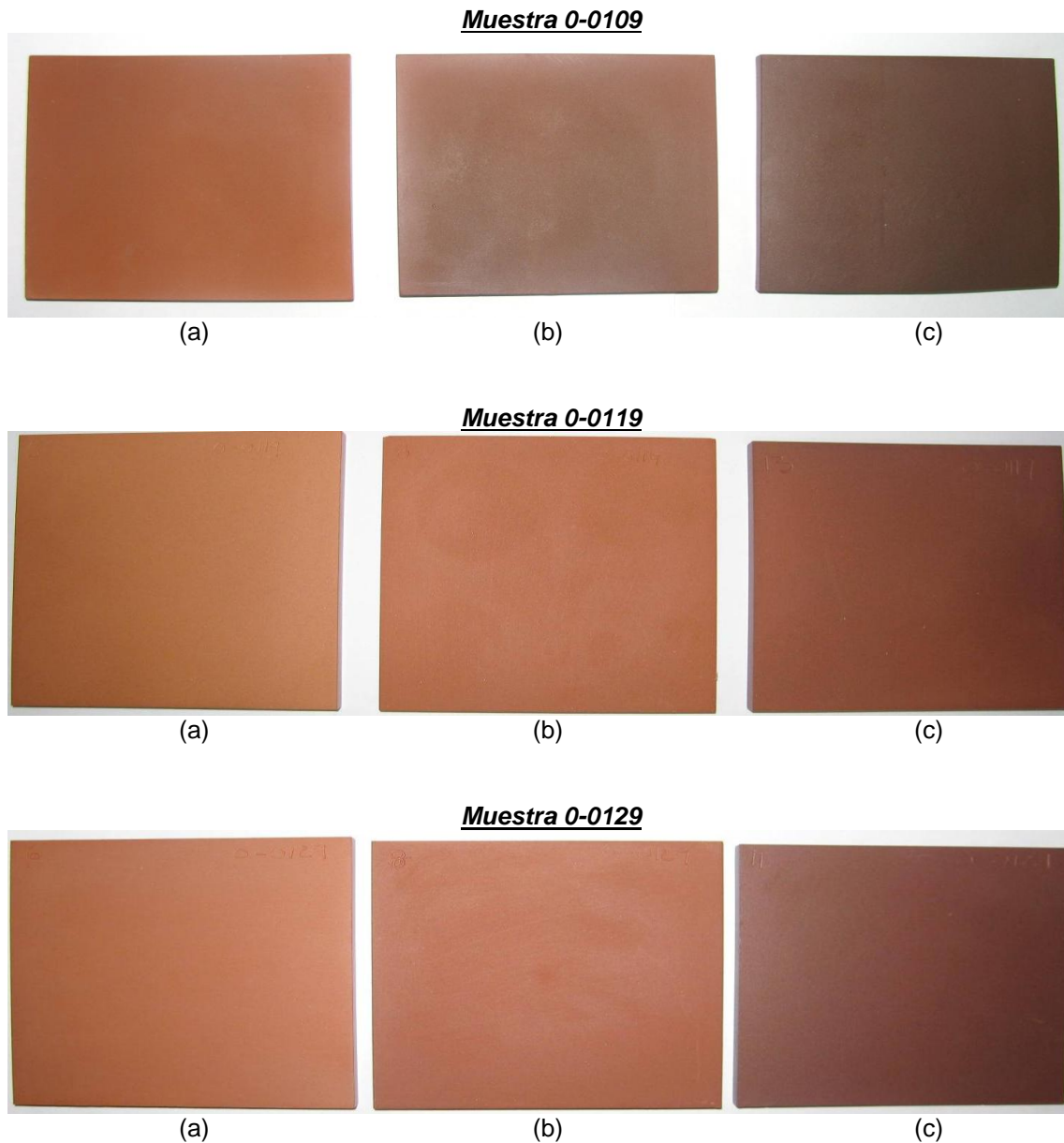
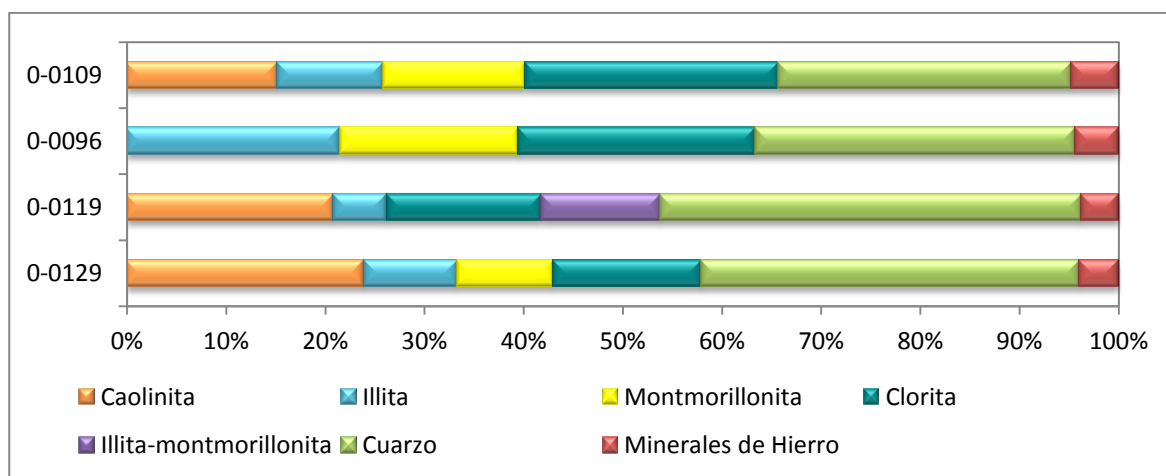


Figura 4.27: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de las muestras 0-0096, 0-0109, 0-0119, 0-0129.
(a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

La baja proporción de óxidos de calcio de estas muestras evidencia la ausencia o poca presencia de carbonatos. Los contenidos altos de K_2O en la muestra 0-0019 indica la presencia de minerales illíticos y/o micas y feldspatos, como se puede evidenciar en los resultados del análisis mineralógico donde esta muestra presenta mineral de illita (Gráfica 4.27). Contenidos relativamente altos de MgO indican la presencia de clorita. El contenido de alúmina mayor al 17% en las muestras es un indicativo de la presencia de caolinita y especialmente de la muestra 0-0119, los contenidos medios de cuarzo en todas las muestras es debido al porcentaje de sílice como se observa en el análisis químico.

CODIGO DE MUESTRA	0-0109	0-0096	0-0119	0-0129
MINERALOGIA				
Caolinita	15.20%		20.83%	23.92%
Illita	10.61%	21.47%	5.35%	9.37%
Montmorillonita	14.33%	18.01%		9.66%
Clorita	25.61%	23.90%	15.66%	14.98%
Illita-montmorillonita			11.98%	
Cuarzo	29.52%	32.25%	42.40%	38.12%
Minerales de Hierro	4.73%	4.37%	3.78%	3.95%

Tabla 4.8. Composición Mineralógica de las arcillas del grupo 4



Gráfica 4.27. Composición mineralógica de las arcillas del grupo 4

Estas muestras presentan pérdidas por calcinación muy similares, las cuales oscilan entre porcentajes de 10.30% porcentaje más bajo y 11.84% el cual es el porcentaje más alto. Este comportamiento está asociado con la presencia de componentes volátiles. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.3.2. Análisis Térmico

Los resultados de los Análisis Térmico Diferenciales de este grupo de arcillas se presentan en las figuras 4.28 a 4.31, en ellos se evidencian varios picos principales que son similares entre las cuatro muestras de arcillas. En estos se observa un primer pico endotérmico, común a todas las arcillas, entre los 100 y 150°C aproximadamente el cual es producto de la pérdida de agua higroscópica, no constitucional o libre. La aparición del segundo pico endotérmico común entre todas las arcillas a una temperatura aproximada de 240°C ocurre la evolución del agua ubicada entre las capas de la montmorillonita. Entre un rango de temperaturas de 580°C a 590°C, en las muestras 0-0109, 0-0119 y 0-0129 se presenta un tercer pico endotérmico el cual se debe a que los iones OH⁻ son liberados de la red cristalina en forma de vapor de agua, generando, en el caso

de la caolinita, el rompimiento de la estructura cristalina, para dar paso a una fase amorfa llamada metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). En estas muestras que contienen clorita, la deshidratación de la capa micácea puede producirse de modo gradual o brusco; en cualquier caso se acompaña de la destrucción de la estructura, hecho que se puede evidenciar al observar un pico endotérmico común en todas las arcillas en un rango de temperaturas de 750°C a 850°C . Por encima de los 950°C , a partir de clorita se puede formar enstatita. Estas muestras de arcilla contienen altos porcentajes de óxidos y presentan un pico endotérmico en las temperaturas comprendidas entre los 200 y 400°C que corresponde a la transformación de los compuestos de hierro en hematita.

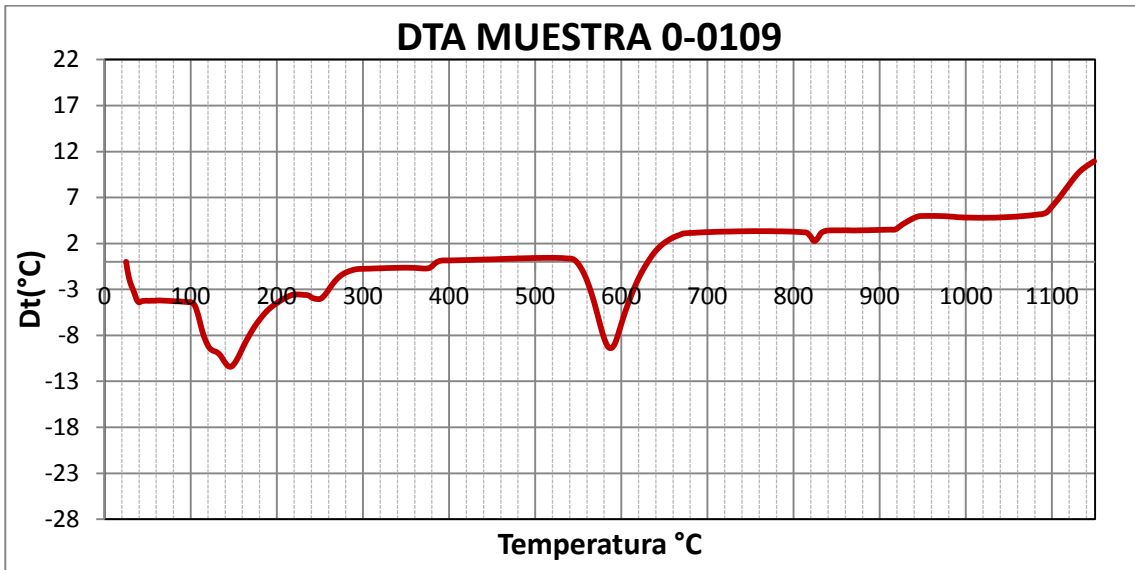


Figura 4.28. Curva de DTA muestra 0-0109

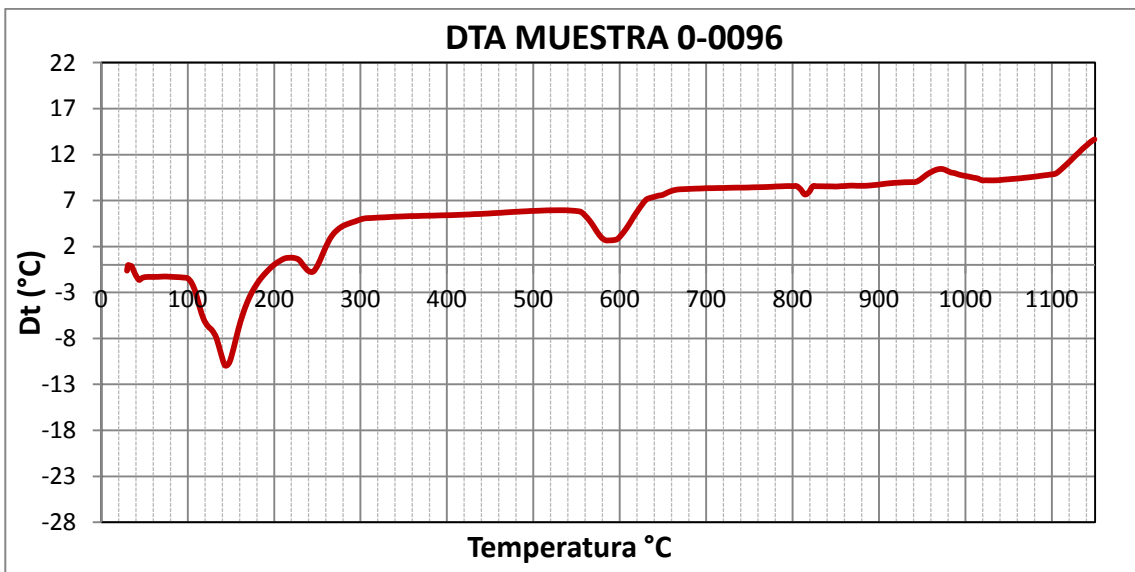


Figura 4.29. Curva de DTA muestra 0-0096

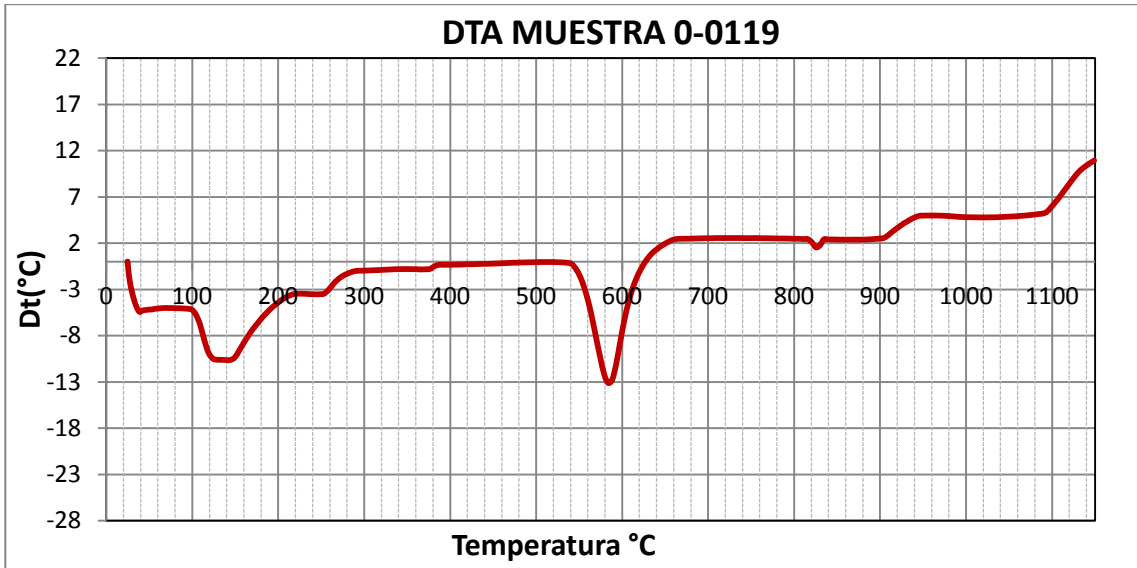


Figura 4.30. Curva de DTA muestra 0-0119

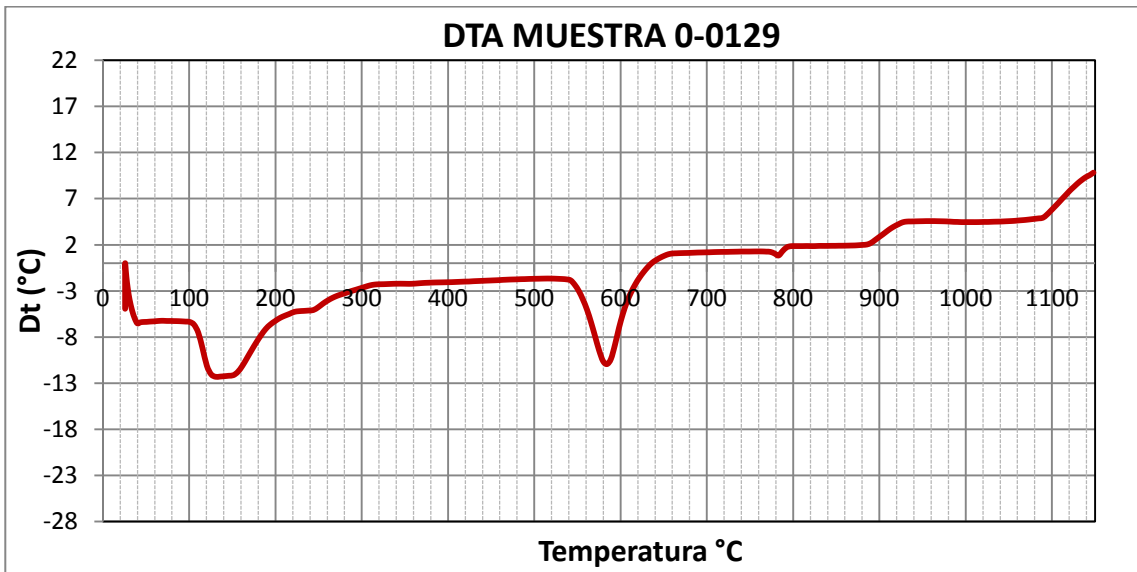


Figura 4.31. Curva de DTA muestra 0-0129

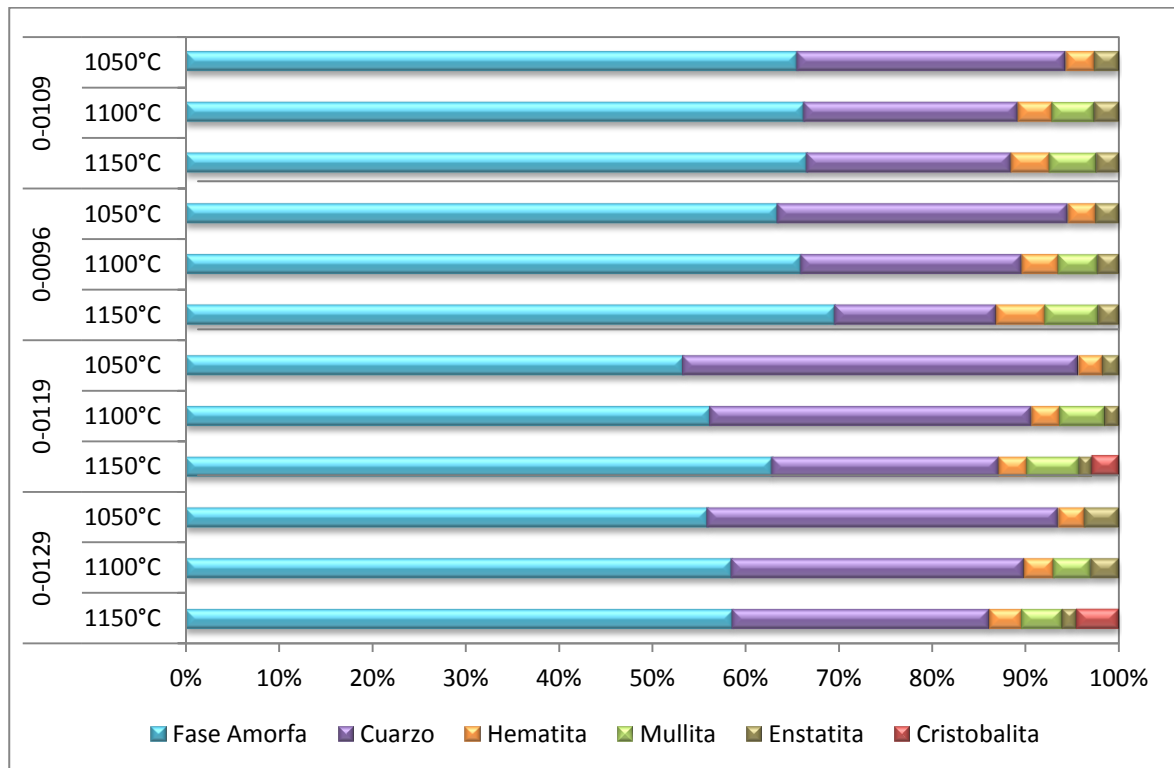
4.3.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas:
Determinación de las fases

El cuarzo en esta muestra es un componente de la arcilla original que no sufre transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Por el contrario la mullita, la enstatita y la cristobalita son fases nuevas que fueron formadas durante la cocción. La formación de enstatita se observó a la temperatura de 1050°C en

todas las muestras que son ricas en clorita y disminuye con el aumento de la temperatura de cocción. La fase amorfa de estas muestras es bastante alta presentando porcentajes por encima del 60% en la mayoría de las muestras esto debido a los compuestos de magnesio los cuales actúan como fundentes reduciendo la refractariedad de las arcillas. Se observa presencia de mullita desde los 1100°C en todas las muestras y una disminución significativa en el cuarzo con el aumento de la temperatura. Presencia de hematita en todas las muestras y en todas las temperaturas presentando un incremento a medida que se pasa de una temperatura a otra. (Gráfica 4.28)

FASES	0-0109			0-0096			0-0119			0-0129		
	1050°C	1100°C	1150°C	1050°C	1100°C	1150°C	1050°C	1100°C	1150°C	1050°C	1100°C	1150°C
Fase Amorfa	65.60%	66.30%	66.60%	63.50%	66.00%	69.60%	53.40%	56.30%	62.90%	56.00%	58.60%	58.70%
Cuarzo	28.67%	22.90%	21.89%	31.03%	23.60%	17.31%	42.22%	34.35%	24.26%	37.49%	31.24%	27.48%
Hematita	3.10%	3.71%	4.14%	2.97%	3.97%	5.23%	2.61%	3.05%	3.12%	2.86%	3.22%	3.52%
Mullita		4.48%	4.98%		4.18%	5.68%		4.81%	5.56%		3.96%	4.35%
Enstatita	2.63%	2.61%	2.39%	2.50%	2.25%	2.18%	1.77%	1.49%	1.34%	3.65%	2.98%	1.53%
Cristobalita									2.82%			4.42%

Tabla 4.9: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 4.



Gráfica 4.28: Fases presentes en las probetas de arcilla cocidas del grupo 4.

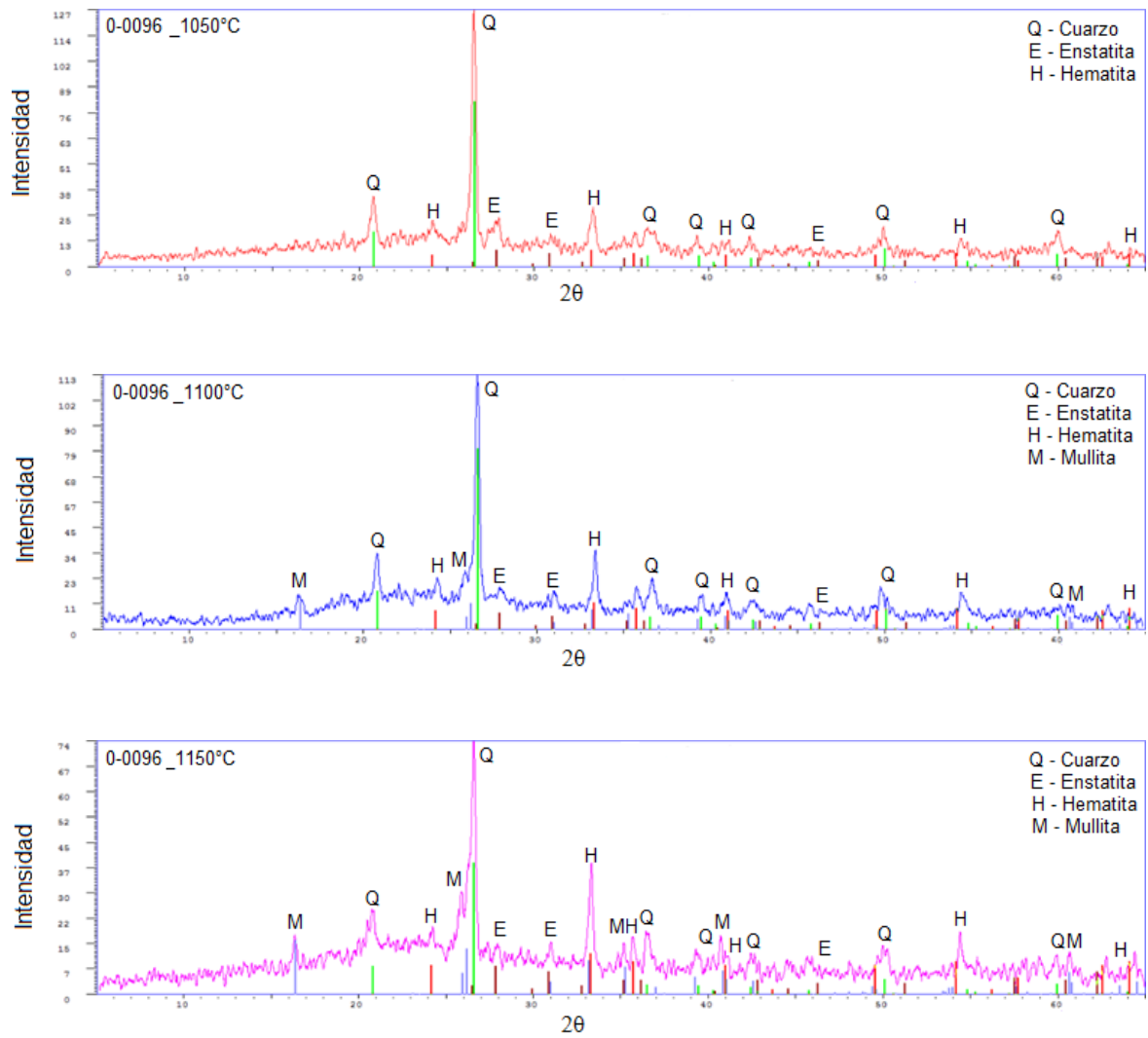


Figura 4.32: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0096

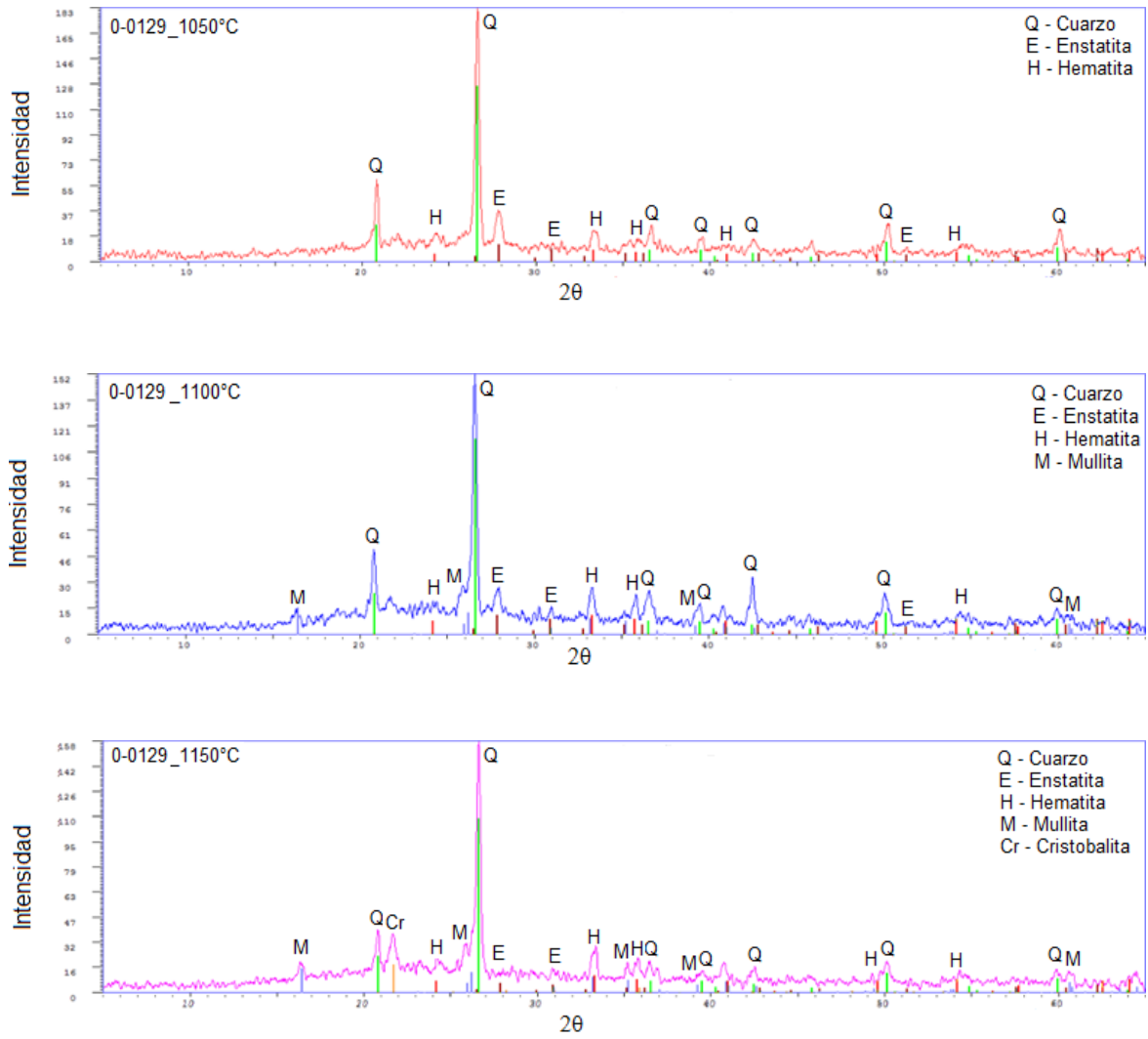


Figura 4.33: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0129

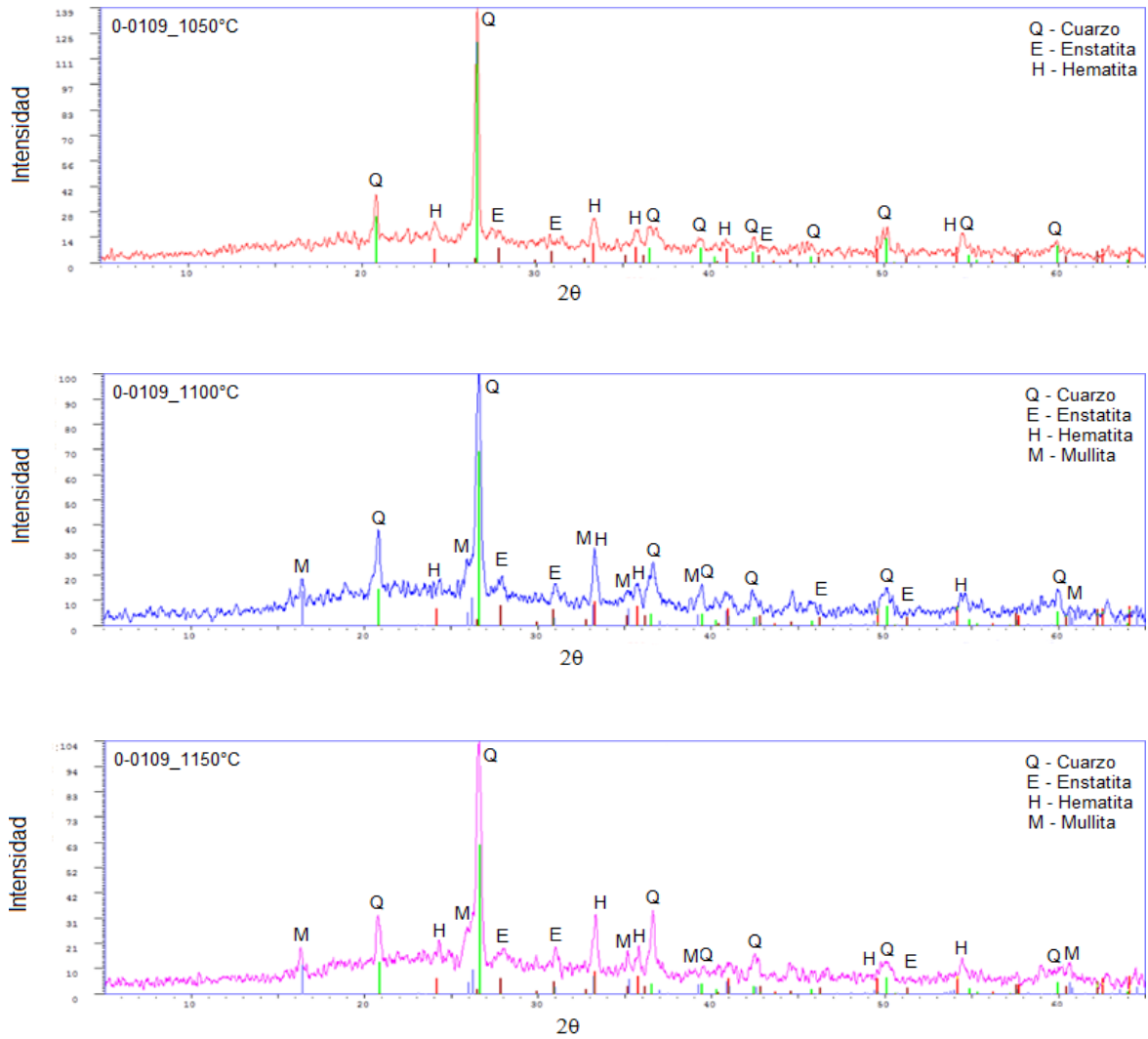


Figura 4.34: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0109

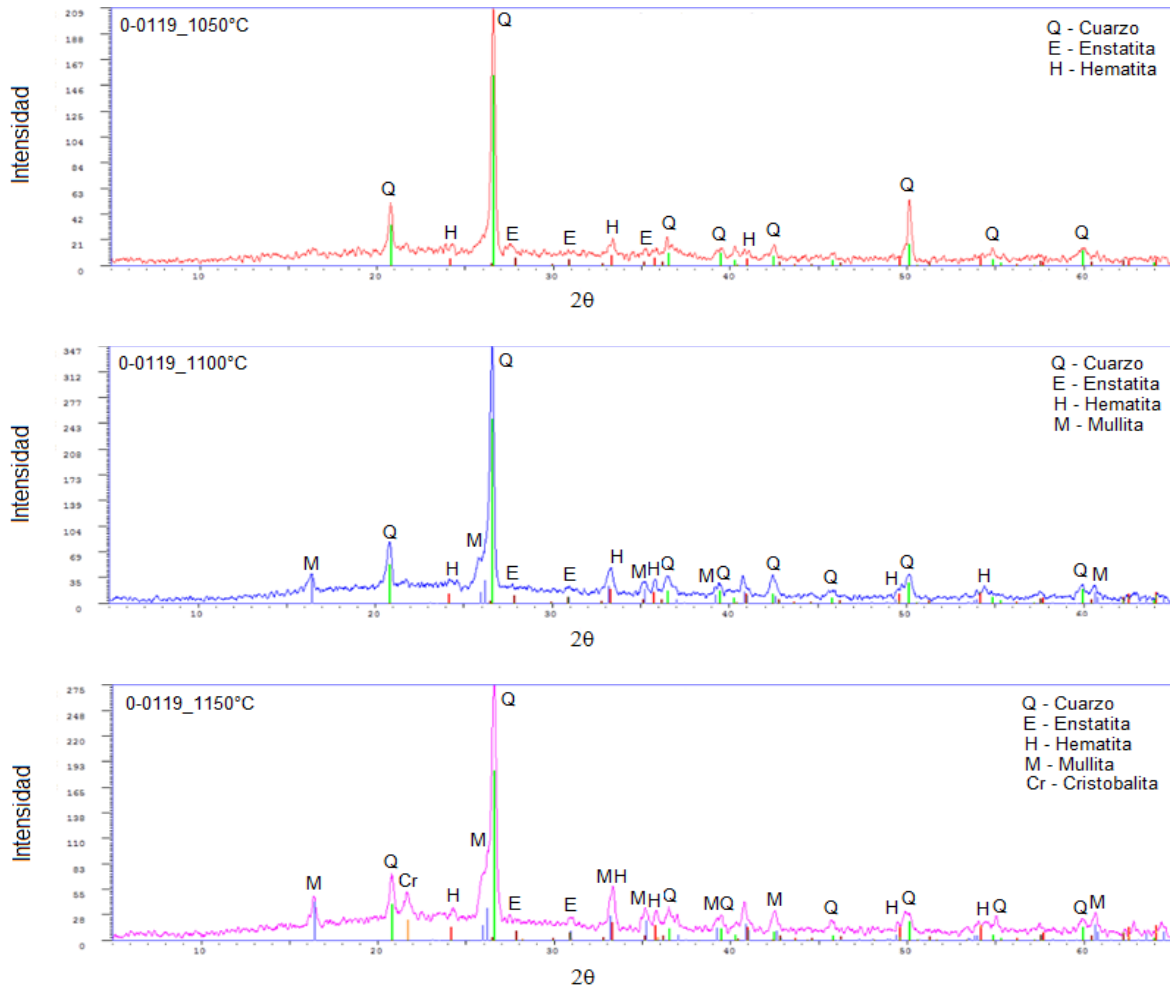
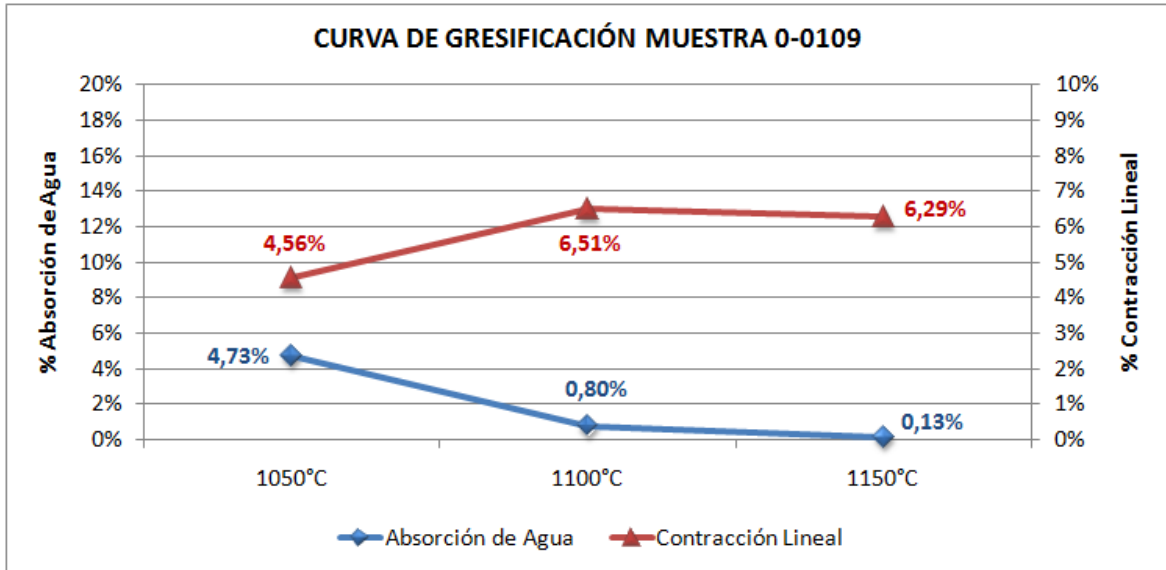


Figura 4.35: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0119

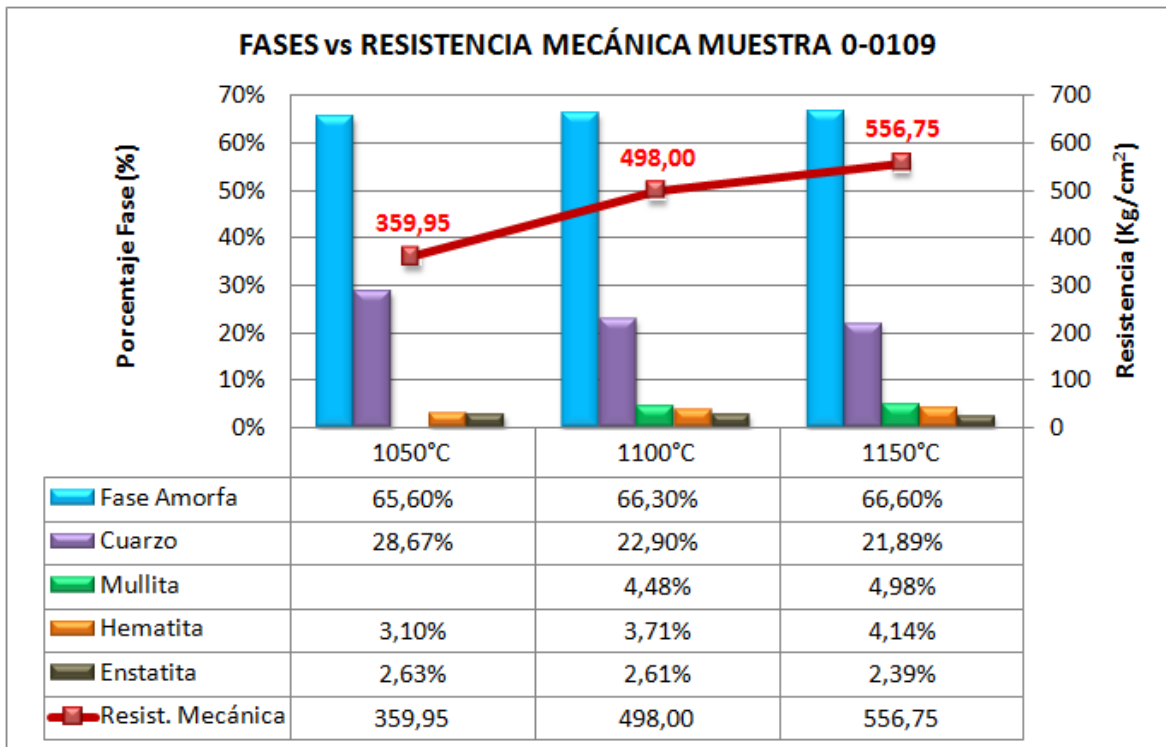
4.3.4. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

La muestra 0-0096 tiene una cantidad significativa de fase amorfa, lo que da lugar a deformaciones en la probeta ya que contenidos altos de fase amorfa pueden generar defectos, y es por esta razón que a esta temperatura no se pudo obtener datos de propiedades y de resistencia mecánica ya que esta probeta alcanza su temperatura de sinterización a los 1100°C. Con una mineralogía rica en minerales fundentes, tales como illita, feldspatos, clorita, alcanzan la vitrificación a temperaturas menores. Gracias a la alta vitrificación desarrollada en este rango de temperatura, lo que da lugar a un mayor contenido de fase amorfa se obtienen porcentajes de absorción de agua por debajo del 1% en todas las probetas de arcillas cocidas. Como se puede observar en las curvas de gresificación (Gráficas 4.29, 4.31, 4.33 y 4.35)

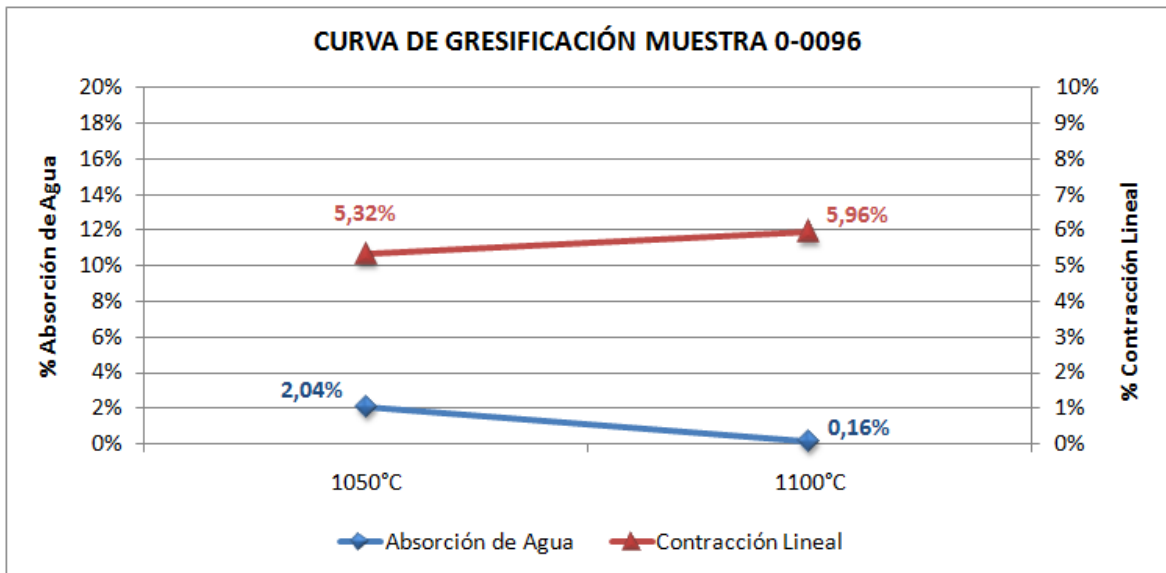
Un factor muy importante que puede influir en las altas resistencias mecánicas de estas muestras es la fase amorfa, la cual presenta porcentajes por encima del 60%, valores que están influenciados directamente con la presencia de álcalis la cual ayuda a reducir la porosidad, este factor es de vital importancia para el aumento de la resistencia mecánica, acompañado también de la presencia de mullita a los 1100°C. (Ver gráficas 4.30, 4.32, 4.34 y 4.36).



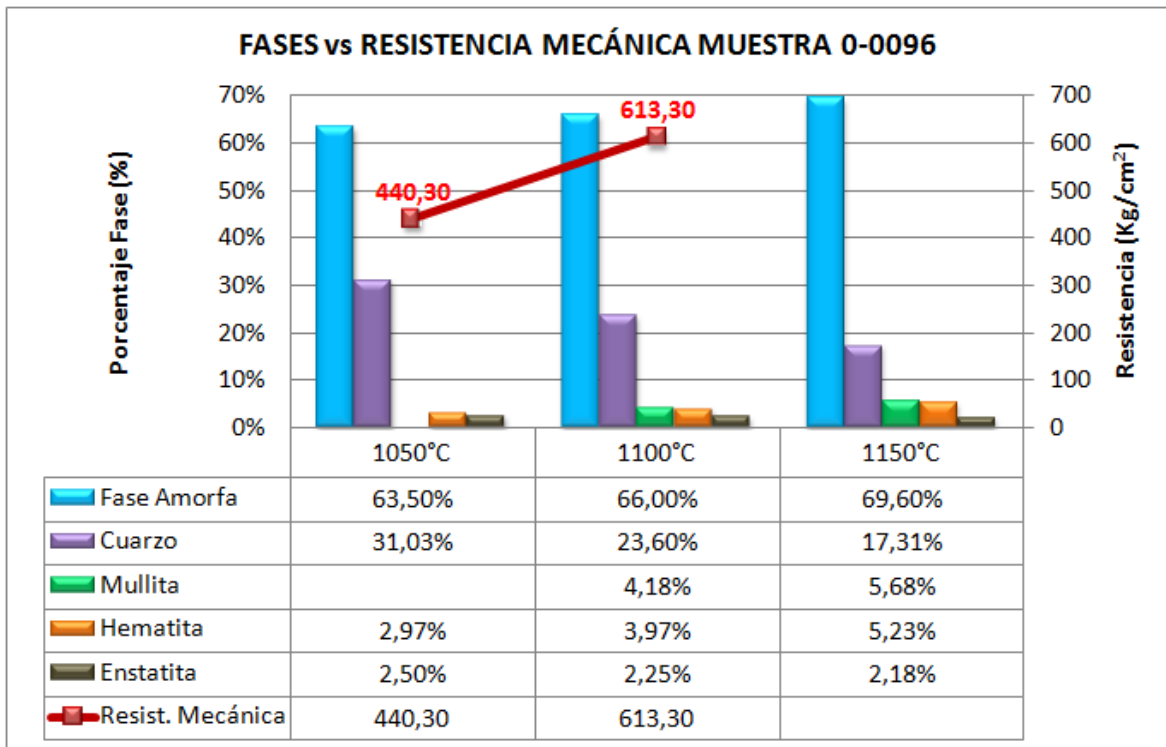
Gráfica 4.29: Curva de gresificación de la muestra 0-0109



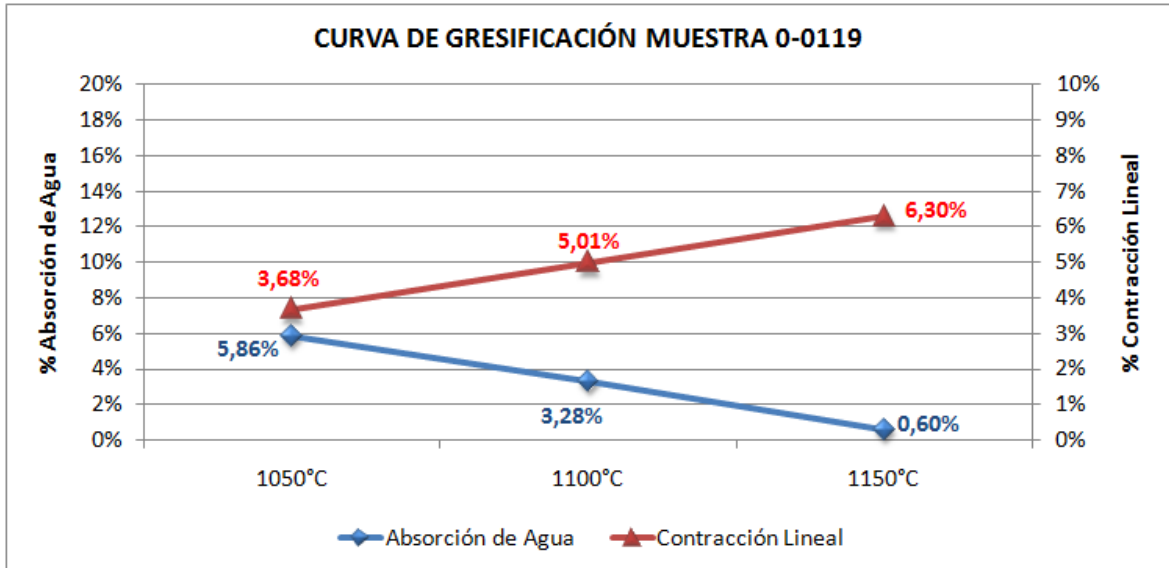
Gráfica 4.30: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0109



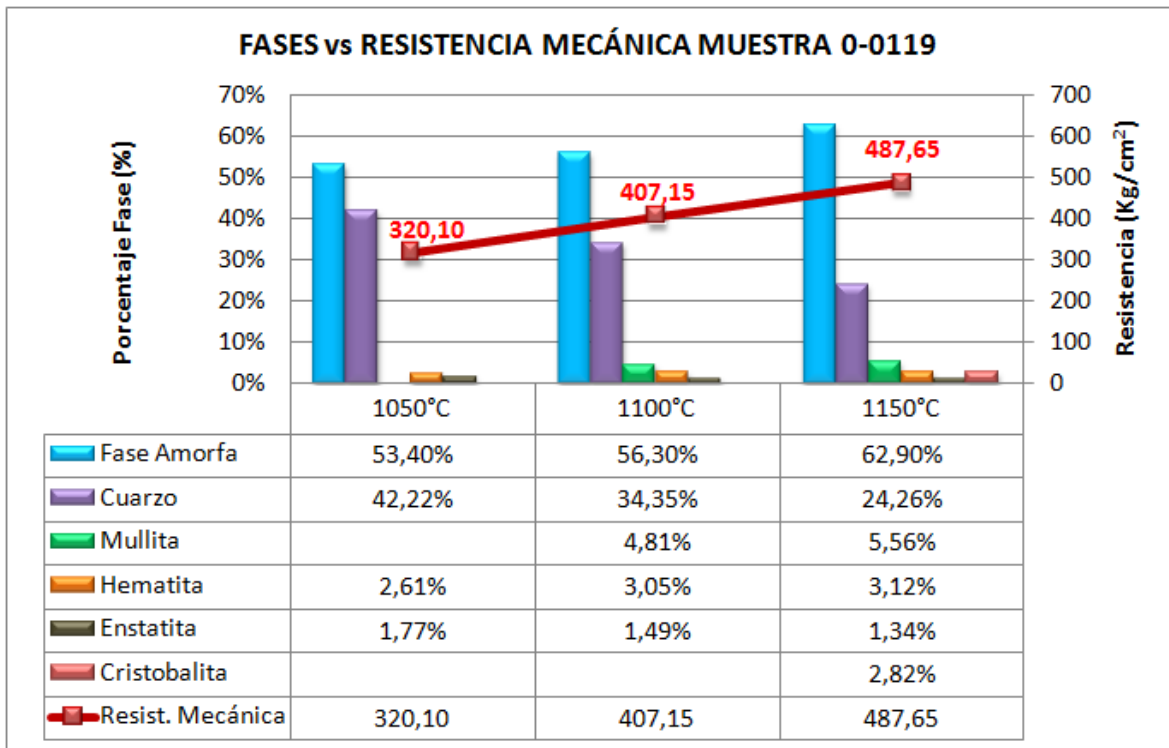
Gráfica 4.31: Curva de gresificación de la muestra 0-0096



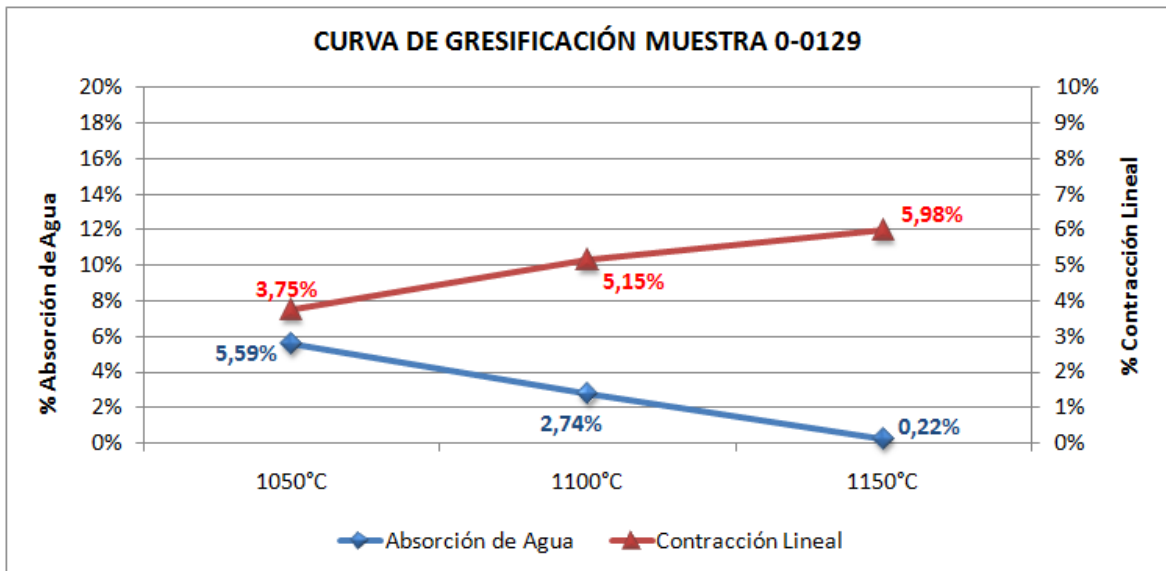
Gráfica 4.32: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0096



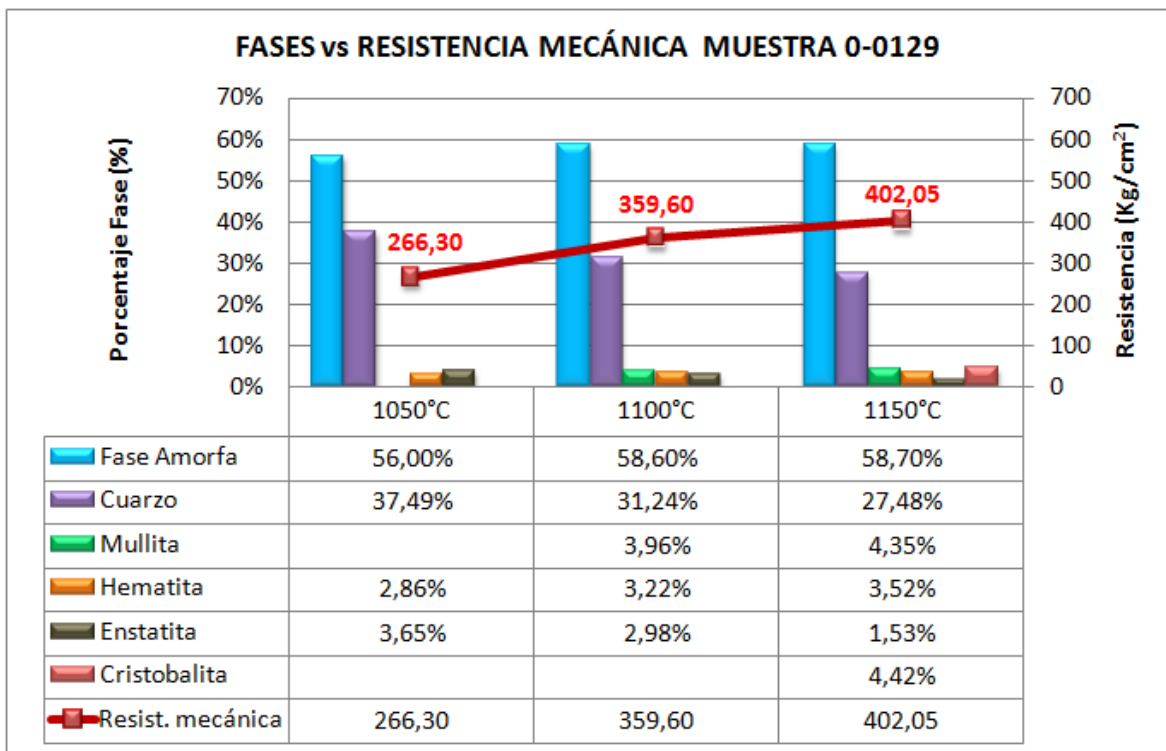
Gráfica 4.33: Curva de gresificación de la muestra 0-0119.



Gráfica 4.34: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0119



Gráfica 4.35: Curva de gresificación de la muestra 0-0129



Gráfica 4.36: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0129

4.4. GRUPO 4

4.4.1. Caracterización Química y Mineralógica

Los resultados de los análisis químicos realizados para cada una de las arcillas pertenecientes a este grupo se indican en la Tabla 4.10.

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0093
SiO ₂	44.74%
Al ₂ O ₃	19.10%
Fe ₂ O ₃	3.77%
K ₂ O	1.31%
TiO ₂	0.67%
MgO	0.54%
CaO	8.00%
Na ₂ O	0.15%
P ₂ O ₅	0.32%
MnO	0.01%
P x C	21.39%

Tabla 4.10. Composición química de la arcilla del grupo 4

La cantidad de óxidos alcalinoterreos (CaO y MgO) y en especial CaO es alta (8.00%), lo que indica que la arcilla es rica en carbonatos (calcita). La calcita se puede considerar como una impureza de las arcillas. En las arcillas habitualmente utilizadas las partículas de calcita son las más comunes. Esta impureza presente en las arcillas en forma de calcita se descompone durante la cocción de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Desprendiendo CO₂

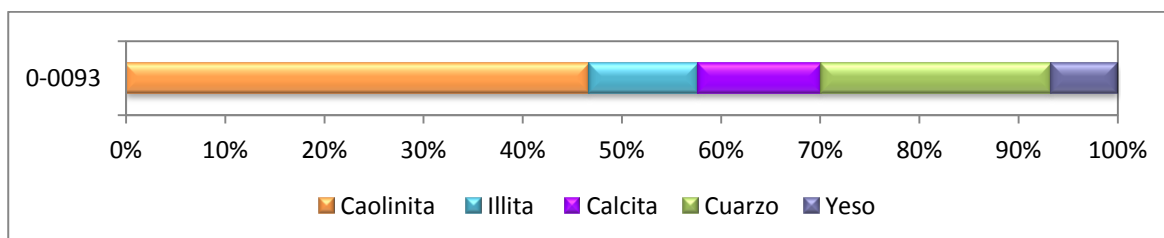
Cuando las partículas son pequeñas, la descomposición suele ser completa y el óxido de calcio reacciona posteriormente con otros componentes de la arcilla para dar silicatos y silicoaluminatos de calcio (anortita, wollastonita, gelenita) Si las partículas son mayores la descomposición del carbonato puede ser incompleta, o bien puede suceder que el óxido de calcio formado no reaccione totalmente con los restos de la estructura arcillosa, en cuyo caso se producen defectos. En la mayor parte de los casos, las partículas gruesas de carbonatos provocan en la superficie de los soportes cerámico un cráter que se caracteriza por un agujero oscuro rodeado de un halo blanco amarillento como se puede observar en la figura 4.36 donde se muestra la probeta cocida de esta arcilla cocida. El halo blanco-amarillento se forma por difusión del óxido de calcio procedente de la descomposición de los carbonatos y formación de silicatos y silicoaluminatos cálcicos. [29]



(a) (b) (c)
Figura 4.36: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de la muestra 0-0093
 (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

CODIGO DE MUESTRA	0-0093
MINERALOGIA	
Caolinita	46.72%
Illita	10.96%
Calcita	12.36%
Cuarzo	23.34%
Yeso	6.62%

Tabla 4.11. Composición Mineralógica de la arcilla del grupo 5



Gráfica 4.37: Composición Mineralógica de la arcilla del grupo 5

Esta muestra presenta altas pérdidas por calcinación (21.39%) esto es debido a la eliminación de los materiales volátiles y, de manera especial, el dióxido de carbono debido a la alta presencia de carbonato de calcio que, por calcinación, se descompone en cal y dióxido de carbono, además del agua procedente de la deshidratación del yeso (sulfato de calcio hidratado que pierde sus dos moléculas de agua en forma de vapor) a si como la pérdida de agua absorbida, esta muestra también tiene alta cantidad de materia orgánica. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.4.2. Análisis Térmico

En la figura 4.37 se muestra el ATD de la muestra de arcilla 0-0093, la interpretación que se puede realizar a partir de esta curva es la siguiente:

El pico endotérmico que se observa en la curva de ATD a 124°C corresponde a la eliminación de agua ya que en las primeras etapas de calentamiento se elimina el agua absorbida.

La presencia de yeso en esta muestra se puede observar en la curva ATD ubicada en un gran pico doble endotérmico a 70 - 197°C por la pérdida de su agua de constitución en dos etapas.

Entre los 450°C y 650°C se produce la deshidroxilación de los minerales arcillosos. Esta reacción corresponde al pico endotérmico de la curva ATD a la temperatura de 588°C, a esta temperatura es donde los iones OH⁻ de la estructura cristalina comienzan a ser eliminados en forma de vapor de agua. Durante esta transformación se produce una destrucción parcial de la estructura cristalina debido al reordenamiento de los átomos. Formándose una fase amorfa y metaestable llamada metacaolín.

A partir de los 600°C tiene lugar la descomposición del CaCO₃ con liberación de CO₂, la cual está asociada con el pequeño efecto endotérmico situado a 790°C. La reacción que se produce es la siguiente:



El pico endotérmico a los 874°C puede asociarse a la formación de fases cristalinas. En este caso la formación de Anortita, la cual al seguir calentando va aumentando progresivamente su formación.

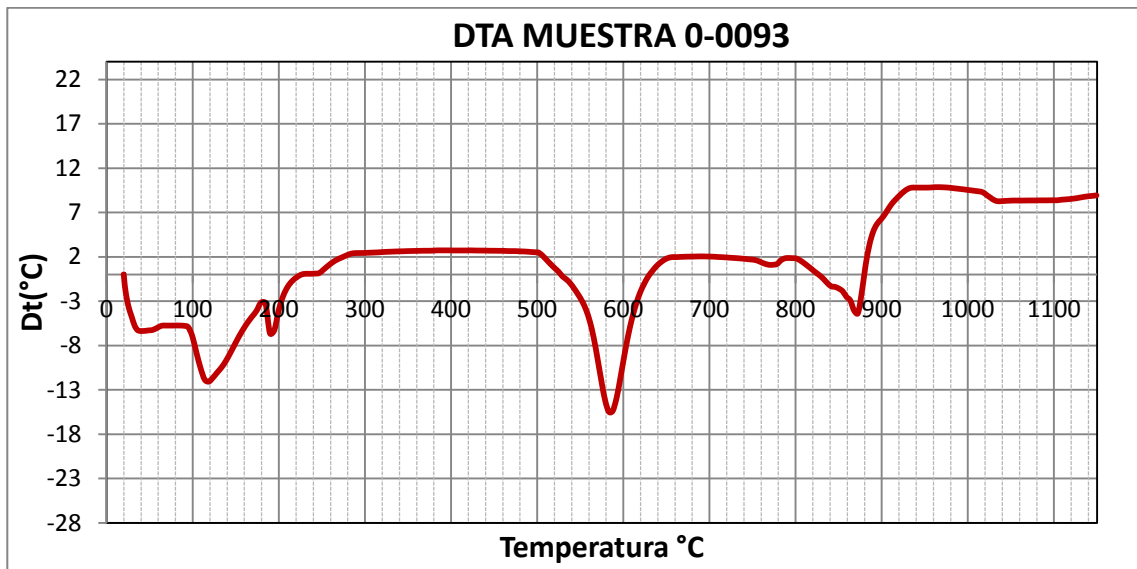


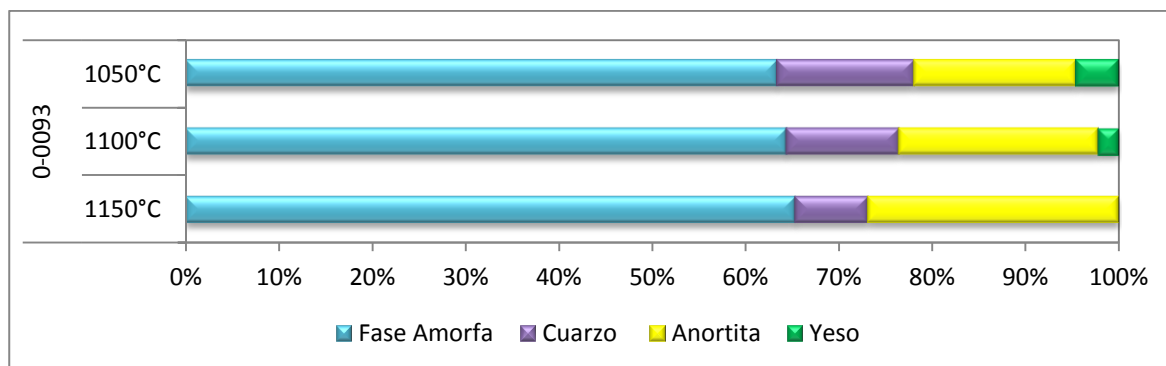
Figura 4.37: Curva de DTA muestra 0-0093

4.4.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas:
Determinación de las fases

En esta probeta de arcilla cocida el cuarzo es un componente de la arcilla original que no sufren transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Solo se produce un descenso bastante significativo del mismo a medida que aumenta la temperatura. El yeso también es un componente de la arcilla original pero este si sufre transformaciones durante la etapa de cocción, este disminuye con la temperatura lo que se ve reflejado que a la temperatura de 1150°C ya no se evidencia presencia del mismo. Por el contrario la anortita es una fase nueva que fue formada durante la cocción. La formación de anortita se observó a la temperatura de 1050°C debido a la presencia de calcita en la muestra de arcilla. Por lo tanto es claro que la Anortita es formada en muestras que tienen altos contenidos de calcita. La fase amorfa de esta muestra es bastante alta mayor a 60% y aumenta con la temperatura.

FASES	0-0093		
	1050°C	1100°C	1150°C
Fase Amorfa	63.40%	64.38%	65.30%
Cuarzo	14.64%	12.04%	7.84%
Anortita	17.46%	21.41%	26.86%
Yeso	4.50%	2.17%	

Tabla 4.12: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 3.



Gráfica 4.38: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 3.

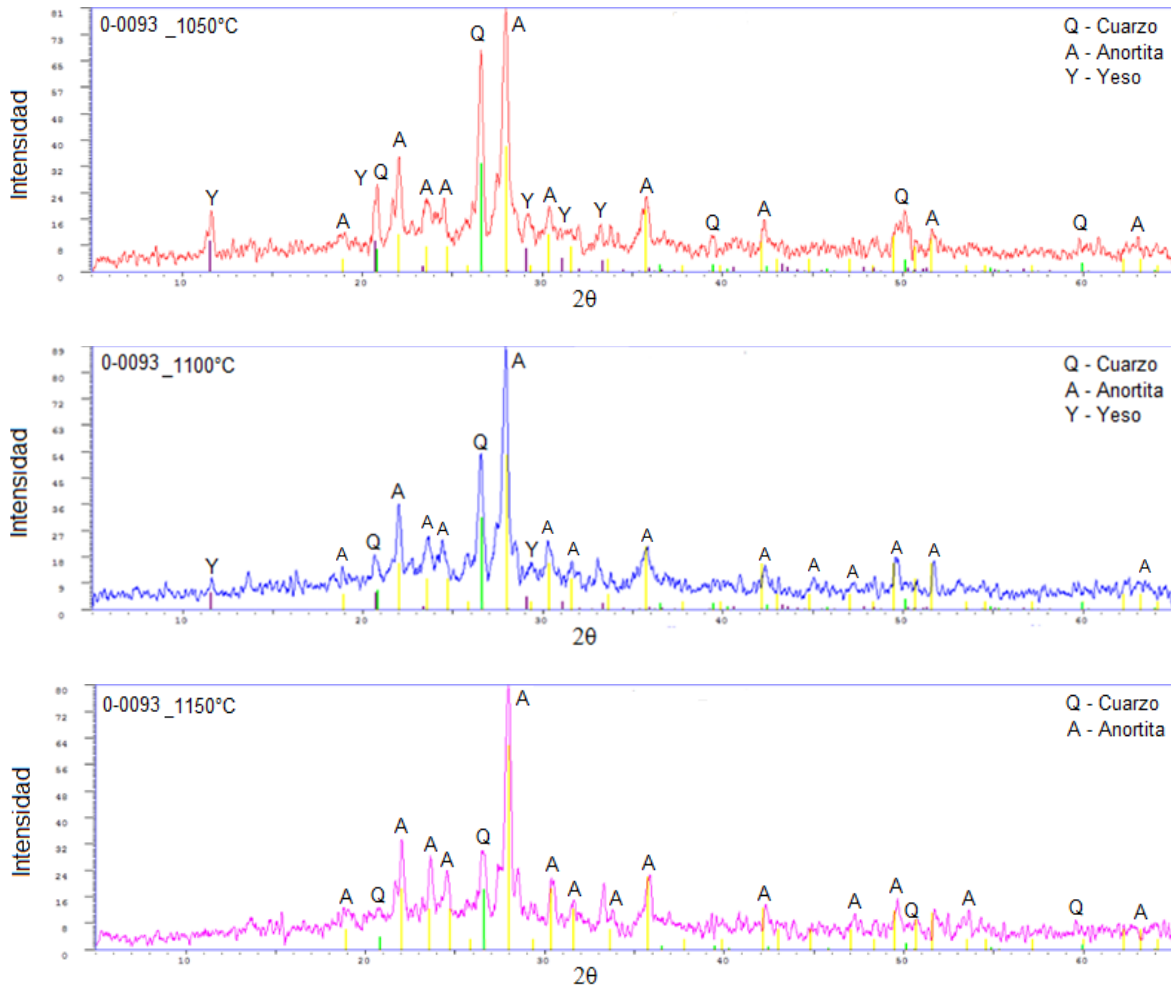
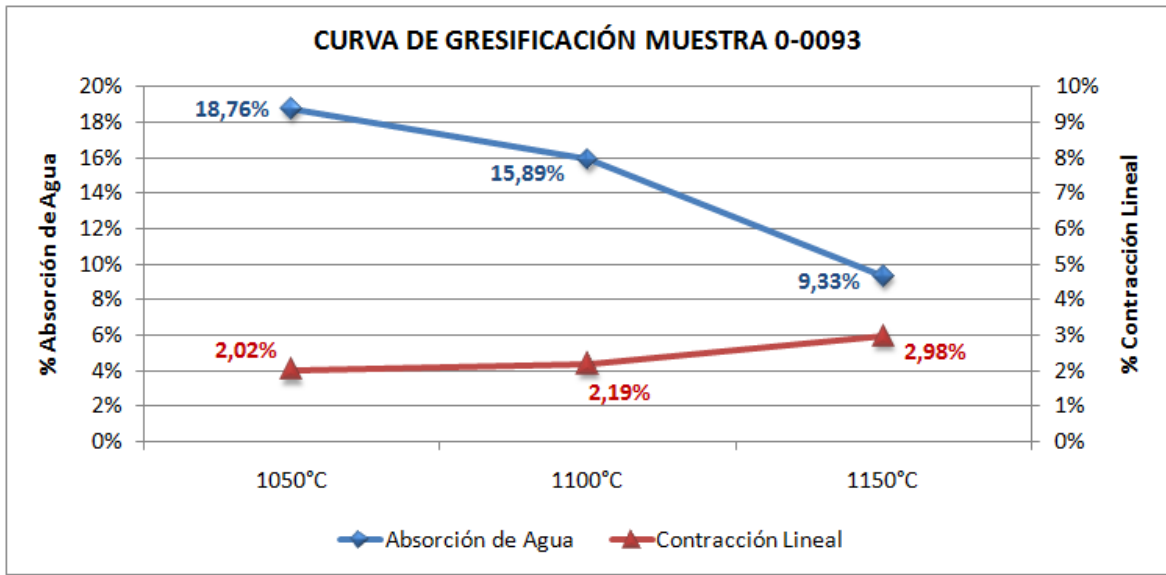


Figura 4.38: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0093

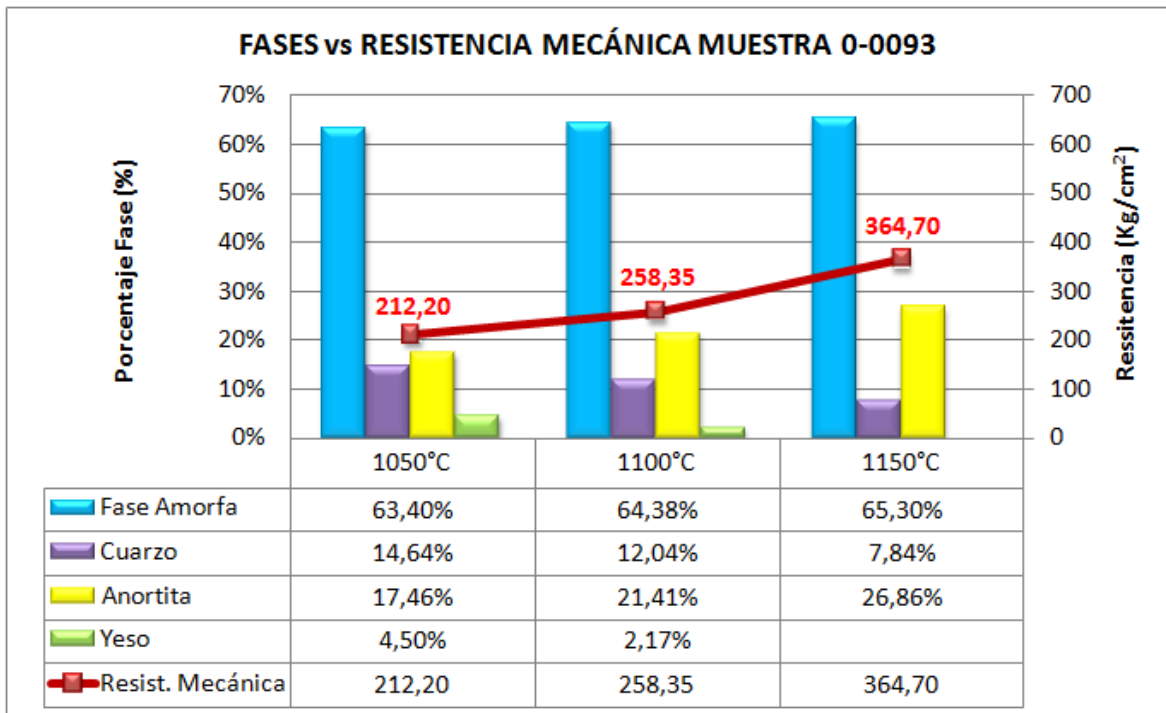
4.4.4. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

En la curva de gresificación de esta muestra (ver gráfica 4.39) se puede observar que no presenta variaciones significativas de los parámetros medidos indicando altos porcentajes de absorción de agua y pocas contracciones a cada una de las temperaturas de cocción lo que indica que es poco sensible a los cambios de temperatura. Este comportamiento es debido a la presencia de CaCO_3 retarda el proceso de sinterización ya que este modifica la formación de fase líquida responsable del proceso de reducción de la porosidad. Su descomposición durante la cocción suele ir acompañada de la evolución del CO_2 fuera de la estructura de las muestras cocidas que tiende a crear una estructura porosa (Darweesh, 2001) [30]. La porosidad total aumenta gradualmente debido a la evolución de la mayor cantidad de CO_2 fuera de la estructura por lo tanto al tener valores tan altos aún a los 1150°C de absorción de agua indica que existe cierta porosidad que influye en las propiedades de esta muestra de arcilla. El aumento en el valor de resistencia observada para la temperatura de 1150°C (ver gráfica 4.40) puede ser contradictorio con lo dicho anteriormente, ya que la resistencia

mecánica está influenciada por la porosidad de la muestra pero esto puede ser entendido por la formación de anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que tiene una alta resistencia mecánica. [31] y por lo tanto la presencia de anortita compensa la alta porosidad. En arcillas con altos contenidos de calcita, la resistencia a la flexión depende del contenido de fases cristalinas y es directamente relacionada a el contenido de carbonato de calcio [32], en general la presencia de fases cristalinas en la matriz cerámica provee a la pieza cerámica de un alta resistencia mecánica.



Gráfica 4.39: Curva de gresificación de la muestra 0-0093



Gráfica 4.40: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0093

4.5. GRUPO 5

4.5.1. Caracterización Química y Mineralógica

Los resultados de los análisis químicos realizados para cada una de las arcillas pertenecientes a este grupo se indican en la Tabla 4.13.

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0108
SiO ₂	72.56%
Al ₂ O ₃	11.36%
Fe ₂ O ₃	5.22%
K ₂ O	0.78%
TiO ₂	0.69%
MgO	0.39%
CaO	0.82%
Na ₂ O	0.08%
P ₂ O ₅	0.28%
MnO	0.05%
P x C	7.77%

Tabla 4.13. Composición química de la arcilla del grupo 5

Esta muestra de arcilla presenta altos contenidos de óxidos de hierro (>5%) y en el análisis mineralógico se observa hematita como mineral. Este alto contenido es el responsable de la coloración rojiza desarrollada después de cocción de esta muestra, como se puede observar en la figura 4.39.

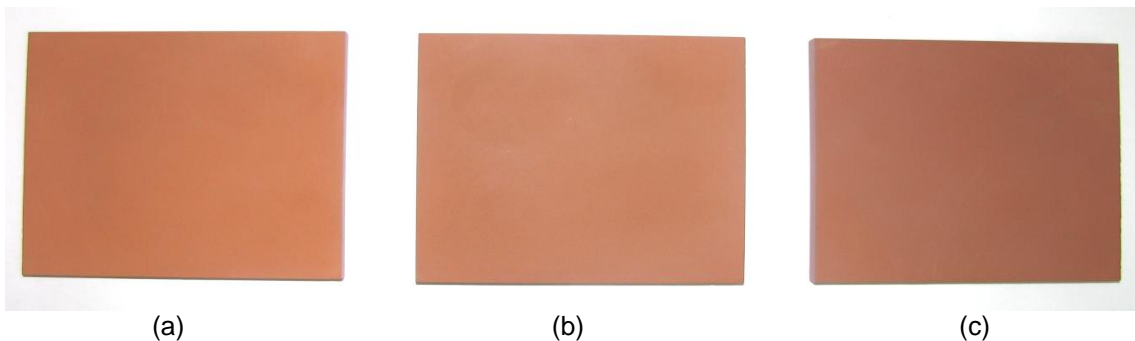
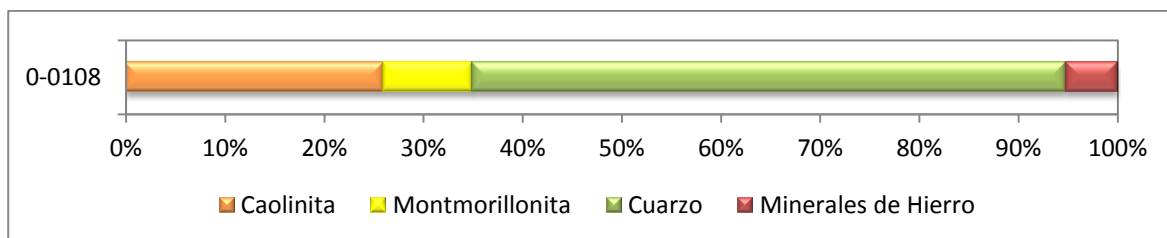


Figura 4.39: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes de la muestra 0-0108
(a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

La baja proporción de óxidos de calcio de estas muestras evidencia la ausencia o poca presencia de carbonatos. Los bajos contenidos de K₂O en las muestras indican que no hay presencia de minerales illíticos y/o micas y feldspatos. Esta arcilla posee el mayor contenido de sílice (SiO₂) de todas las muestras analizadas en este estudio y por lo tanto tiene un porcentaje alto de cuarzo que es la fase predominante de esta arcilla seguida de la caolinita. (Tabla 4.14)

CODIGO DE MUESTRA	0-0108
MINERALOGIA	
Caolinita	25.92%
Montmorillonita	9.05%
Cuarzo	59.81%
Hematita	5.22%

Tabla 4.14: Composición química de las arcillas del grupo 5



Gráfica 4.41: Composición mineralógica de las arcillas del grupo 5

Esta muestra presenta pérdidas por calcinación moderadas lo que puede atribuirse principalmente a la pérdida de agua absorbida. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.5.2 Análisis Térmico

El resultado del análisis térmico diferencial para esta muestra de arcilla se presenta en la figura 4.39, allí se puede observar 3 picos característicos, el primero de ellos es un pico endotérmico a los 141°C el cual es producto de la pérdida de agua higroscópica, no constitucional o libre. El segundo pico endotérmico a una temperatura de 589°C se debe a que los iones OH⁻ son liberados de la red cristalina en forma de vapor de agua, generando, en el caso de la caolinita, el rompimiento de la estructura cristalina, para dar paso a una fase amorfa llamada metacaolín. La formación de mullita puede ser representada en el tercer pico el cual es exotérmico, aproximadamente a los 950°C. Esta muestra de arcilla contiene porcentajes de óxidos de hierro mayores al 5.2%, presentando un pico endotérmico en las temperaturas comprendidas entre los 200 y 400°C que corresponde a la transformación de los compuestos de hierro en hematita.

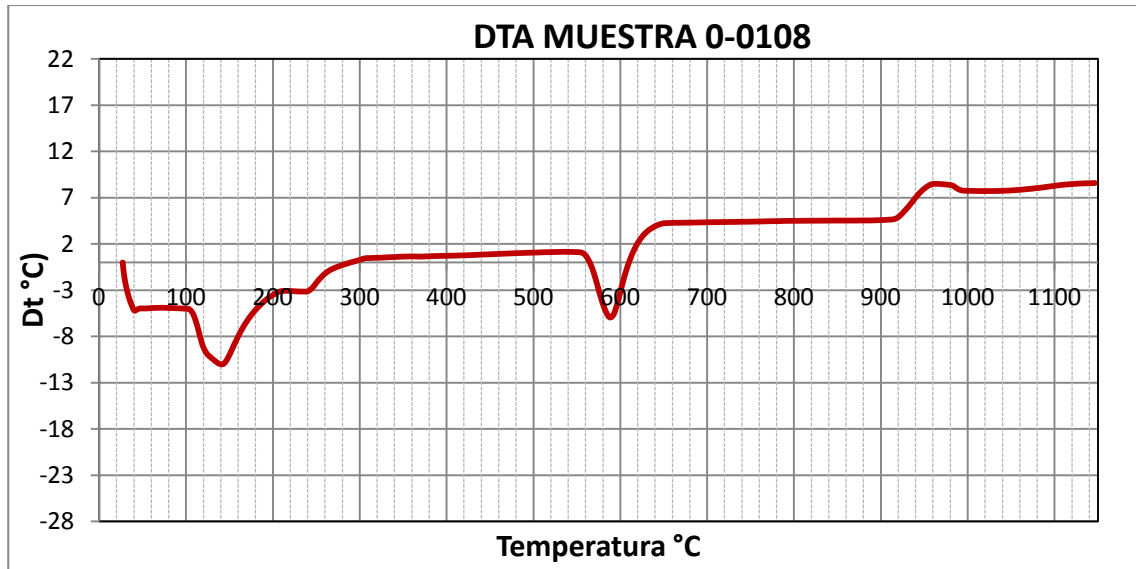


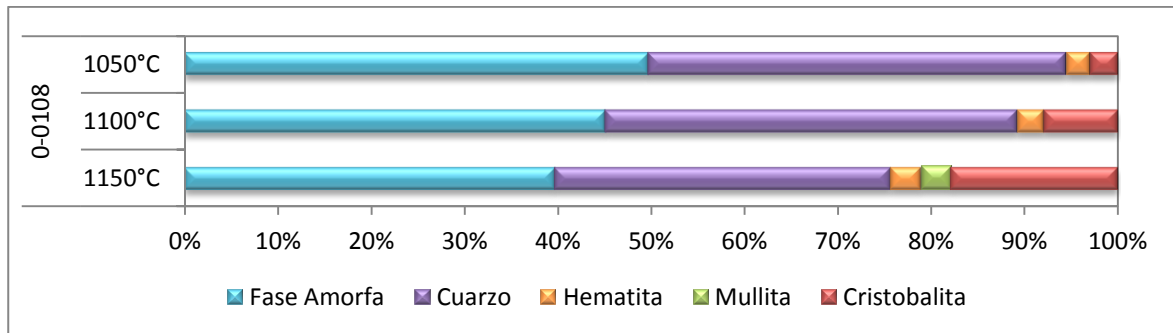
Figura 4.40: Curva de DTA muestra 0-0108

4.5.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas:
Determinación de las fases

El cuarzo es un componente de la arcilla original que no sufre transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Por el contrario la mullita y la cristobalita son fases nuevas que fueron formadas durante la cocción.

FASES	0-0108		
	1150°C	1100°C	1050°C
Temperatura de cocción	1150°C	1100°C	1050°C
Fase Amorfa	39.70%	45.10%	49.70%
Cuarzo	36.02%	44.13%	44.77%
Hematita	3.29%	2.87%	2.51%
Mullita	3.14%		
Cristobalita	17.85%	7.90%	3.02%

Tabla 4.15: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 5.



Gráfica 4.42: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 5.

En esta muestra se observa la presencia de cristobalita desde los 1050°C, lo que se podría explicar por el alto contenido de SiO₂ que posee esta muestra ya que según el análisis químico esta arcilla contiene el más alto porcentaje de todas las arcillas analizadas. La fase amorfa disminuye a los 1150°C debido a que parte de la sílice amorfa se recristaliza formando la cristobalita, la cual tiene un aumento muy brusco a los 1150°C y también haciendo parte de la mullita que también se forma a esta temperatura.

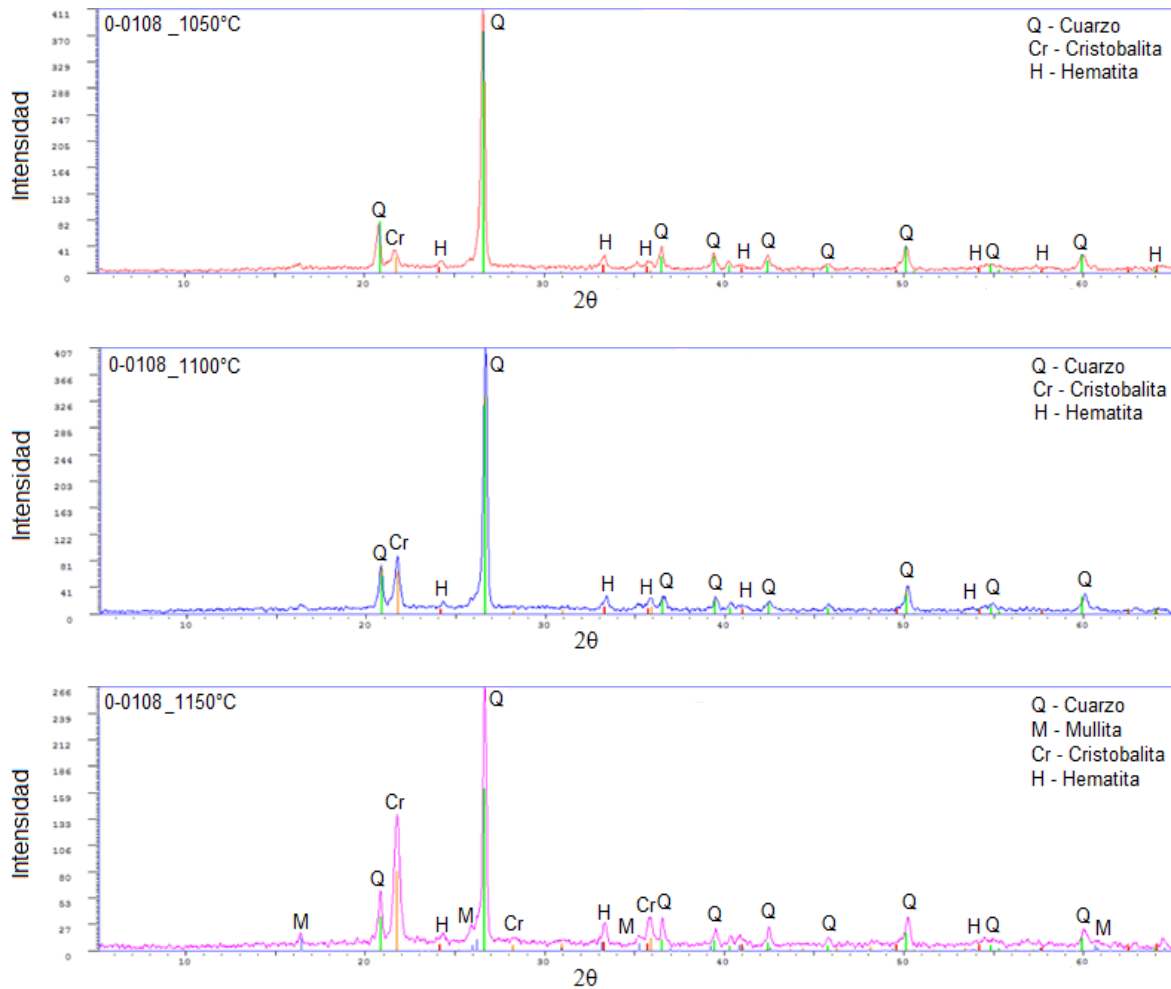
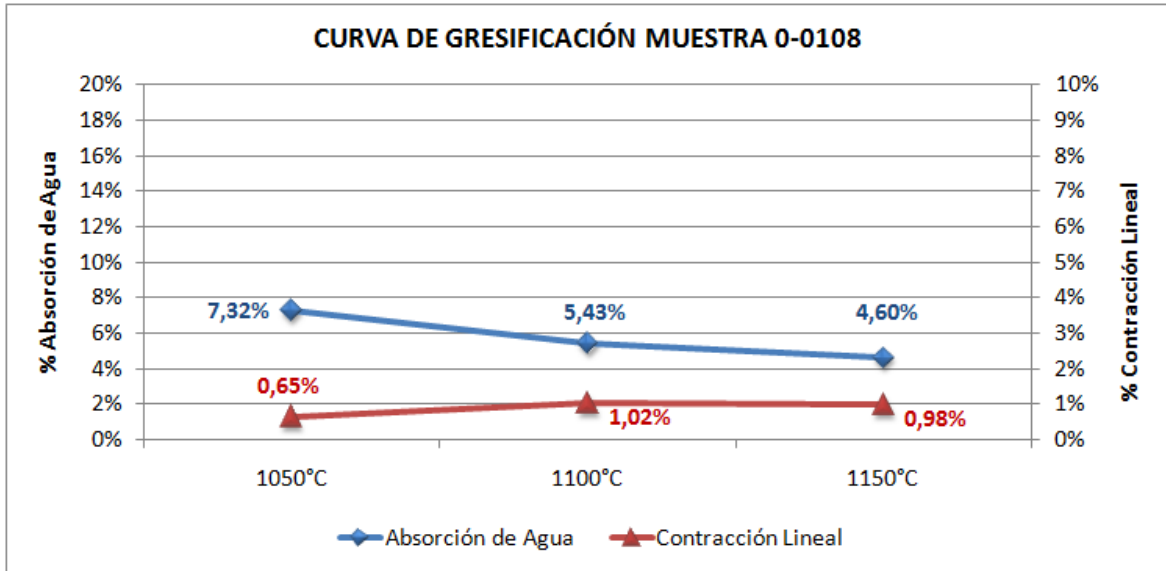


Figura 4.41: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0108

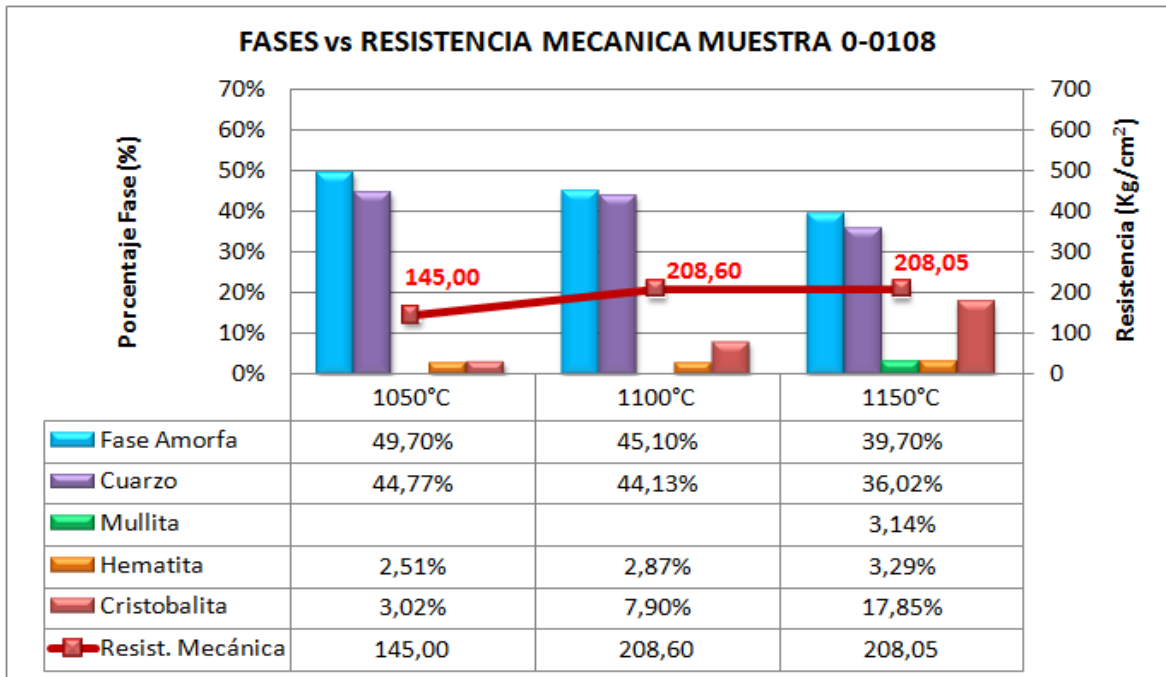
4.5.4. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

El alto contenido de sílice en esta muestra podría explicar los valores tan bajos de resistencia mecánica como se observa en la gráfica 4.44, ya que según Gamal A. Khater [33] “Un aumento en el porcentaje de silicio lleva a una disminución de la resistencia mecánica del material”. Acompañado de una baja formación de fase amorfa “Las diferencias entre la expansión térmica correspondiente a los granos de cuarzo y la fase líquida causan esfuerzo mecánico, el cual puede producir

micro grietas. La curva de gresificación (ver gráfica 4.43) revela que la reactividad de la arcilla con la temperatura es muy baja presentando un comportamiento refractario a diferentes temperaturas que se manifiesta al observar que al aumentar la temperatura, la contracción se mantiene casi constante y la absorción de la arcilla disminuye levemente. Este comportamiento es asociado con la dificultad de alcanzar un bajo nivel de porosidad, factor que influye en la resistencia mecánica. Esto es debido al predominio de la caolinita y al bajo porcentaje de minerales de arcilla.



Gráfica 4.43: Curva de gresificación de la muestra 0-0108.



Gráfica 4.44: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0108

4.6. GRUPO 6

4.6.1. Caracterización Química y Mineralógica

Los resultados de los análisis químicos de esta arcilla se indican en la Tabla 4.16.

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0103
SiO ₂	46.08%
Al ₂ O ₃	24.64%
Fe ₂ O ₃	8.77%
K ₂ O	2.75%
TiO ₂	0.94%
MgO	1.59%
CaO	2.72%
Na ₂ O	0.33%
P ₂ O ₅	0.15%
MnO	0.05%
P x C	11.98%

Tabla 4.16. Composición química de la arcilla del grupo 6

Esta muestra de arcilla presenta altos contenidos de óxidos de hierro (>8%), este alto contenido es el responsable de la coloración rojiza desarrollada después de cocción de esta muestra, como se puede observar en la figura 4.42. Este color rojo es cada vez más oscuro con el aumento de la temperatura debido a la alta concentración de contenidos de óxidos de hierro.

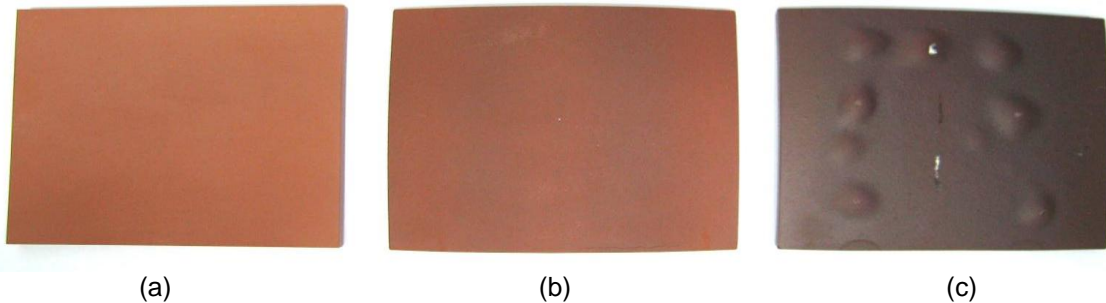
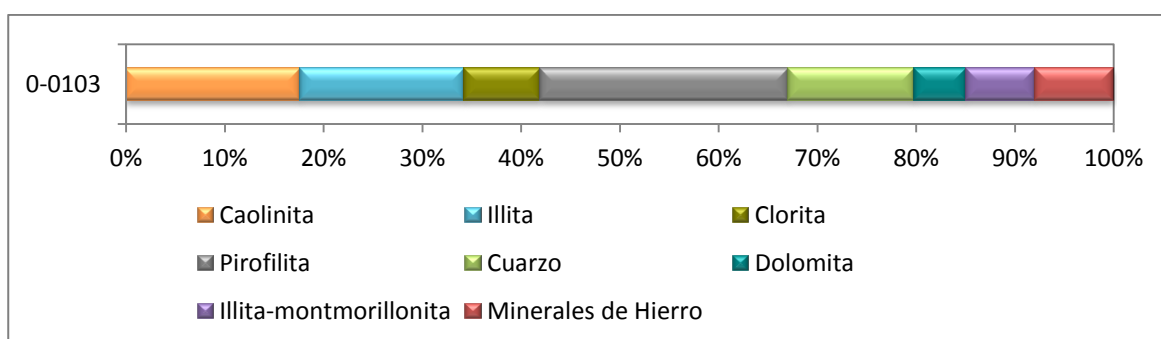


Figura 4.42: Probetas cocidas a tres temperaturas diferentes, muestra 0-0103
(a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C

Esta muestra 0-0103 muestra un contenido mayor al 2% de CaO, lo que evidencia la presencia de carbonatos, como se confirma en la mineralogía presentando dolomita como mineral (Tabla 4.17). El contenido de K₂O (>2%) indica presencia de minerales illíticos y/o micas y feldespatos, lo que se puede contrastar con la mineralogía en donde esta arcilla presenta contenido de Illita. El contenido de alúmina mayor al 20% es un indicativo del contenido de caolinita y pirofilita.

CODIGO DE MUESTRA	0-0103
MINERALOGIA	
Caolinita	17.63%
Illita	16.71%
Clorita	7.68%
Illita-montmorillonita	7.08%
Pirofilita	25.04%
Cuarzo	12.78%
Formas de Fe	7.91%
Dolomita	5.17%

Tabla 4.17: Composición Mineralógica de la arcilla del grupo 8



Gráfica 4.45: Composición Mineralógica de la arcilla del grupo 8

Esta muestra presenta altas pérdidas por calcinación (11.98%) esto es debido a la eliminación de los materiales volátiles y, de manera especial, el dióxido de carbono debido a la presencia de dolomita, y a la pérdida de agua absorbida. Esta afirmación puede ser observada en los resultados del análisis térmico diferencial que se presenta a continuación:

4.6.2. Análisis Térmico

En la figura 4.43 se detalla la curva del Análisis Térmico Diferencial de la muestra de arcilla 0-0103 presentando varios picos de los cuales se puede realizar la siguiente interpretación: A la temperatura inferior a los 200°C se produce un pico endotérmico que corresponde a la eliminación del agua libre. Entre los 450 y 650°C se produce la deshidroxilación del mineral arcilloso. Esta reacción produce un pico endotérmico en la curva ATD sobre los 566°C. Los dos picos exotérmicos registrados a 706° y 763°C son característicos de la descomposición de la dolomita. A más alta temperatura, por encima de 850°C, el MgO y el CaO procedentes de la descomposición de la dolomita reaccionan con la alúmina presente en la mezcla para formar nuevas fases. Esto queda reflejado en el pico exotérmico por encima de los 1000°C. Esta muestra que contiene clorita la destrucción de su estructura, se puede evidenciar al observar el pico endotérmico a la temperatura de 774°C.

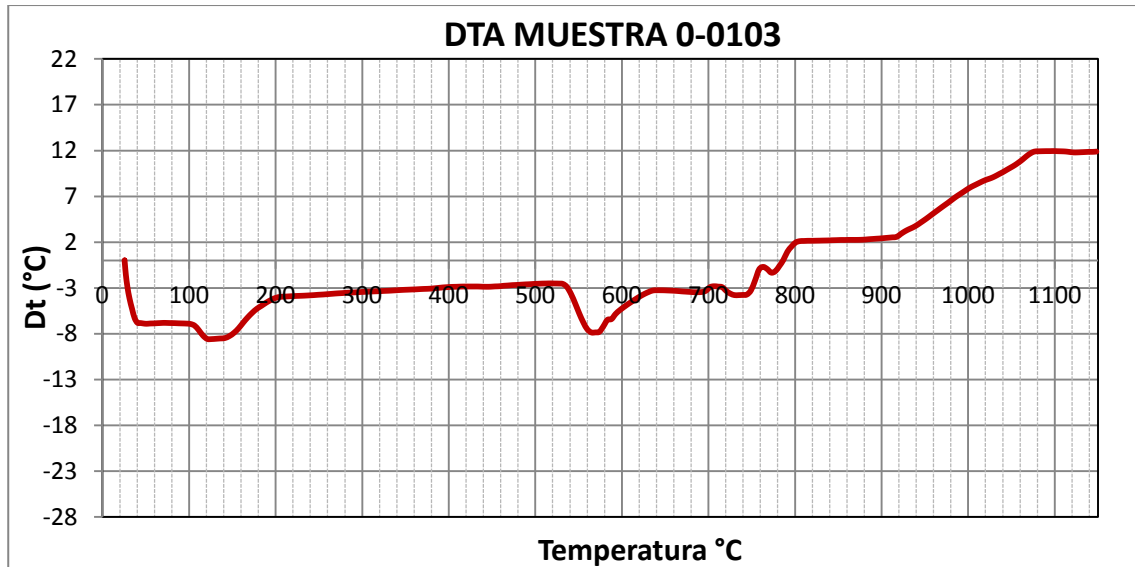


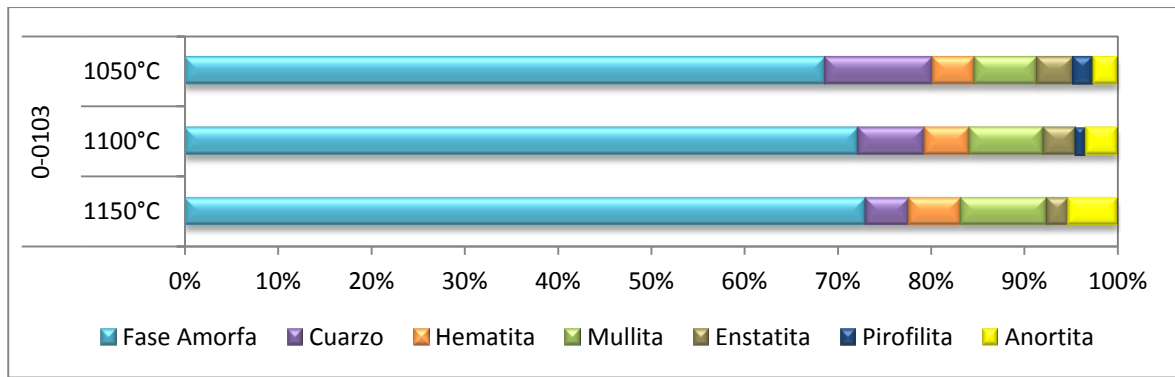
Figura 4.43: Curva de DTA muestra 0-0103

4.8.3. Composición mineralógica de las probetas cocidas: **Determinación de las fases**

El cuarzo es un componente de la arcilla original que no sufre transformaciones químicas durante la etapa de cocción. Por el contrario la mullita, la enstatita y la anortita son fases nuevas que fueron formadas durante la cocción. Un dato interesante de esta muestra es que tienen presencia de mullita desde los 1050°C, lo que se puede explicar por la presencia de pirofilita en la muestra, como se pudo evidenciar en los resultados del grupo 2 cuyo mineral común era la pirofilita, lo que dio lugar a la formación de mullita desde tan bajas temperaturas. En esta muestra la fase amorfa aumenta con el aumento de la temperatura de cocción presentando valores por encima del 70%. La hematita aumenta con la temperatura mientras el cuarzo tiene una disminución con la misma. La presencia de clorita da lugar a la formación de enstatita, como también se observó en el grupo 3 cuyas probetas de arcillas cocidas presentaron enstatita como fase gracias a la presencia de clorita en la muestra. También se observa presencia de anortita gracias al calcio aportado por la Dolomita.

FASES	0-0103			
	Temperatura de cocción	1050°C	1100°C	1150°C
Fase Amorfa		68.60%	72.10%	72.90%
Cuarzo		11.52%	7.17%	4.74%
Hematita		4.55%	4.85%	5.58%
Mullita		6.73%	7.97%	9.20%
Enstatita		3.85%	3.38%	2.32%
Pirofilita		2.07%	1.12%	
Anortita		2.68%	3.41%	5.26%

Tabla 4.18: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 8.



Gráfica 4.46: Fases presentes en la probeta de arcilla cocida del grupo 8

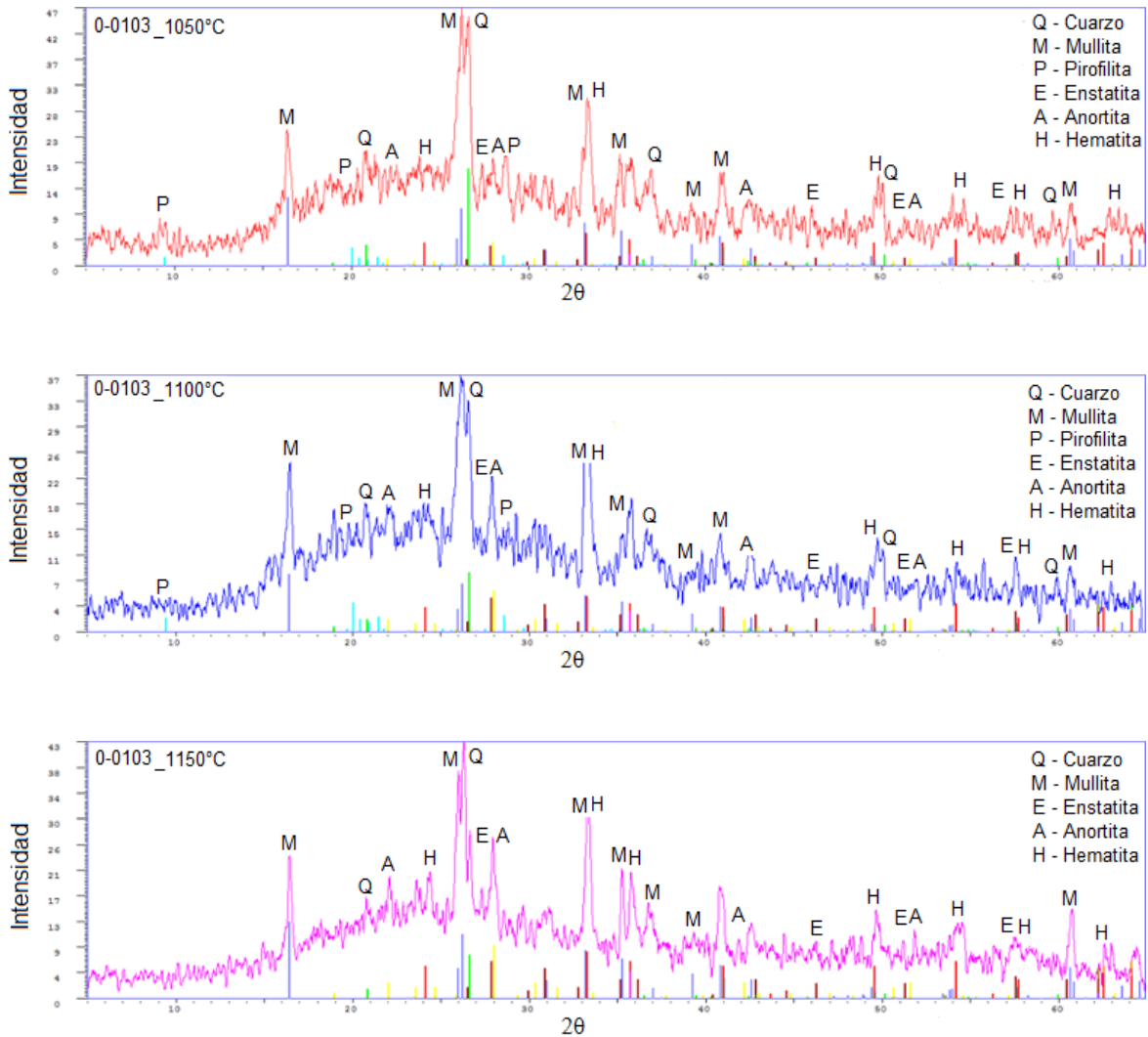


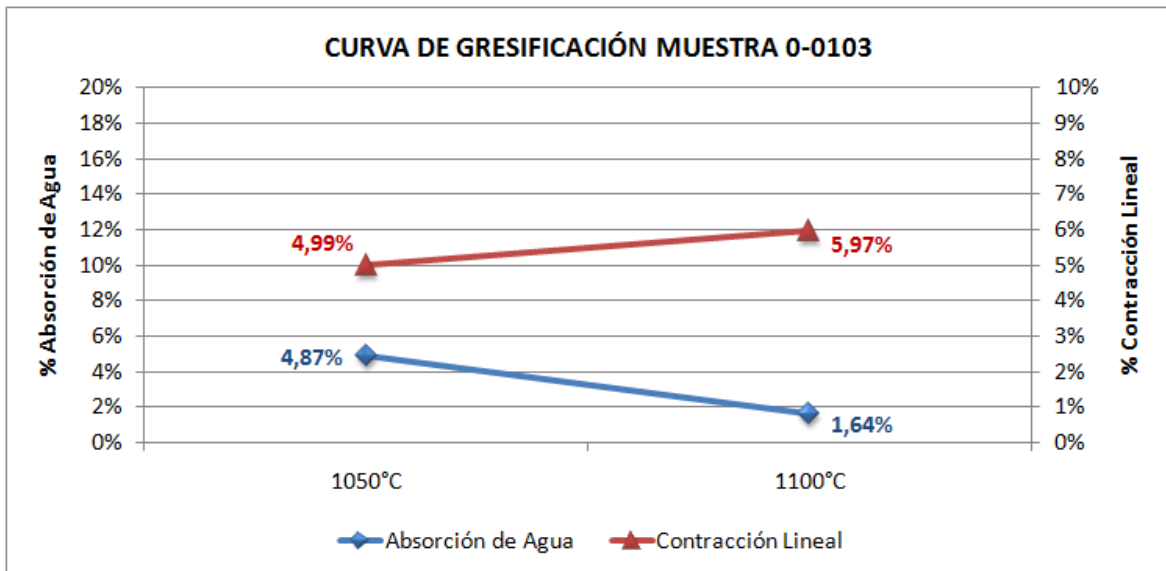
Figura 4.44: Difractogramas a las tres temperaturas de la muestra 0-0103

4.6.3. Influencia de las fases en el comportamiento de las propiedades técnicas-cerámicas.

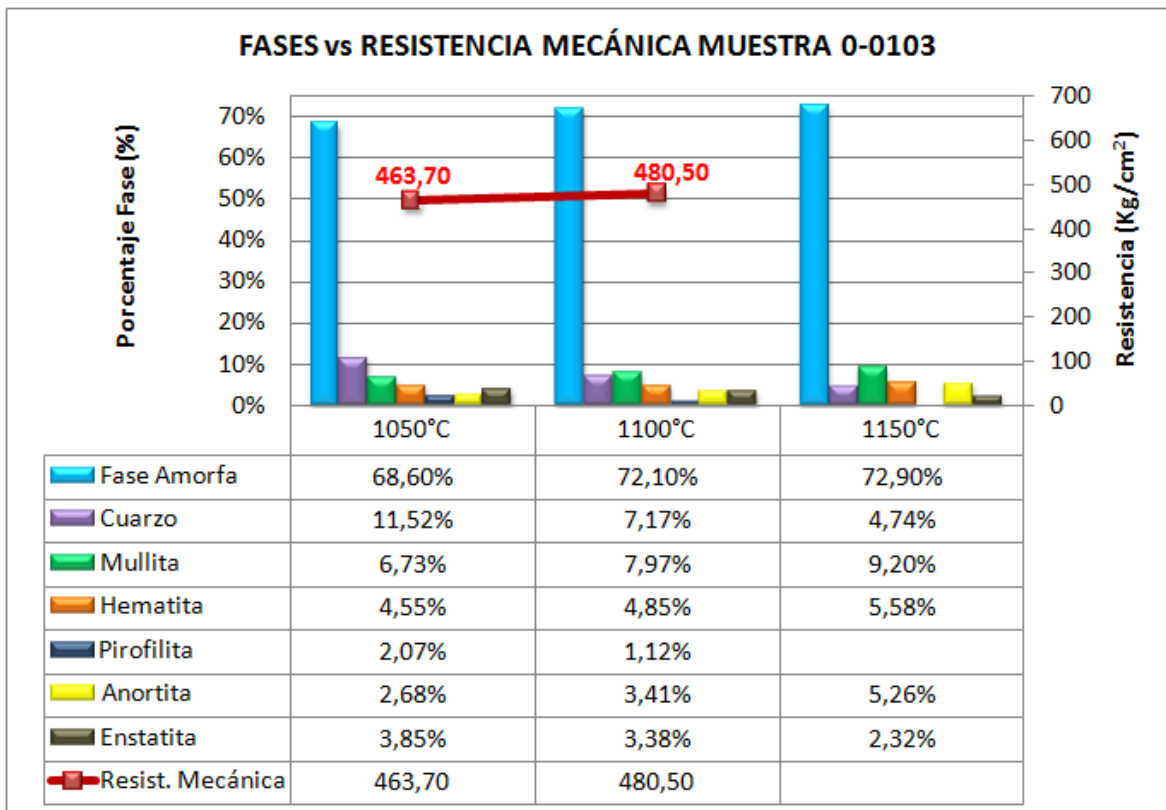
La curva de gresificación (ver gráfica 4.47) de esta probeta de arcilla cocida presenta el comportamiento típico de una curva de gresificación en donde a medida que disminuye la absorción de agua, aumenta la contracción en cocido de la muestra. Esta arcilla tiene valores bajos de absorción de agua a los 1150°C lo que indica que tiene muy poca porosidad a esta temperatura lo que también influye en el valor de resistencia tan alto de esta muestra a esta temperatura de cocción. Esta probeta de arcilla cocida tiene una cantidad alta de fase amorfa, lo que da lugar a deformaciones en la probeta ya que contenidos altos de fase amorfa puede generar defectos, y es por esta razón que a la temperatura de 1150°C no se pudo obtener datos de absorción de agua, contracción lineal y de resistencia mecánica ya que esta probeta alcanza su temperatura de sinterización a los 1100°C. Este comportamiento puede ser debido a que la mineralogía de esta arcilla es rica en minerales fundentes, tales como illita, feldespatos, clorita, los cuales alcanzan la vitrificación a temperaturas menores.

Las altas resistencias mecánicas (ver gráfica 4.48) de esta muestra se puede explicar por varias teorías la primera es que un mayor contenido de mullita da como resultado una resistencia más alta como ya se había indicado anteriormente; sin embargo existe otro factor que tiene influencia en la resistencia de la cerámica el cual es la fase amorfa que es bastante alta en esta muestra y como ya hemos visto en muestras anteriores esta tiene una influencia significativa en la resistencia mecánica, sin embargo se debe señalar que porcentajes muy altos de fase amorfa pueden generar deformaciones. Como se puede observar a la temperatura de 1150°C en donde el porcentaje de amorfo es muy alto lo que dio lugar a deformaciones en la probeta (ver figura 4.29), y es por esta razón que a esta temperatura no se pudo tomar datos de propiedades ya que la muestra se encuentra completamente deformada. Un aumento moderado de la temperatura supone una contracción mayor y una tendencia a la deformación también más elevada. Un aumento excesivo de la temperatura de cocción provoca un hinchamiento de la pieza, a su vez la marcada disminución de la viscosidad de la fase líquida supone un considerable aumento de la deformación pirolástica de las piezas.

La hematita aumenta con el aumento de la temperatura lo mismo que indica (Murad and Wagner, 1998) [34]. Quien afirma que la cantidad de hematita en muestras calcinadas incrementa con el aumento de la temperatura.



Gráfica 4.47: Curva de gresificación de la muestra 0-0103



Gráfica 4.48: Relación entre las fases y la resistencia mecánica de la muestra 0-0103

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La presencia de plagioclasa cálcica (anortita) es favorecida por la alta concentración de calcita en la arcilla. Esta fase puede inhibir la formación de mullita como se pudo observar en la muestra 0-0093 en donde no se observa presencia de mullita a ninguna temperatura de cocción, lo que se puede explicar diciendo que la formación de anortita disminuye la cantidad de mullita dado que la reacción entre sílice, alúmina y calcio se combinan para dar anortita que ocurre a más bajas temperaturas con respecto a la temperatura característica para formación de mullita.

La presencia de pirofilita en la arcilla ayuda a la formación de mullita. Las muestras que tienen pirofilita como parte de su mineralogía en este caso las muestras 0-0103, 0-0091 y 0-0104 tienen formación de mullita desde los 1050°C. Esto es debido a la descomposición térmica de la pirofilita deshidroxilada. En estudios anteriores estas afirmaciones se dan por encima de los 1250°C, sin embargo este mismo efecto se observo en el presente trabajo, de lo que se puede deducir que un tratamiento térmico prolongado como el que se llevo a cabo en este estudio, favorece la formación de nuevas fases cristalinas a temperaturas más bajas, con destrucción de la estructura de pirofilita deshidroxilada, lo que indica la existencia de importantes efectos cinéticos en la descomposición térmica de pirofilita.

La enstatita es formada en muestras que tienen altos contenidos de magnesio y que presentan clorita o dolomita como mineral. Los compuestos de magnesio actúan como fundentes reduciendo la refractariedad de las arcillas. Estos compuestos favorecen la formación de una mayor cantidad de fase amorfa, la cual es más viscosa que la que producen los compuestos de calcio y por esto disminuyen la facilidad de deformación de los productos cocidos.

El cuarzo es un mineral que está presente en todas las temperaturas de cocción, aunque la intensidad de los picos decrece por encima de los 1100°C, indicando una disolución parcial con la formación de la fase líquida. Cabe resaltar que la presencia de cantidades altas de cuarzo en las muestras puede llevar a una disminución de la resistencia mecánica del material como se puede observar en la muestra 0-0108 la cual arroja valores bajos de resistencia mecánica.

Con respecto a la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) este es un constituyente característico de los productos cerámicos. La mullita presenta alta refractariedad, baja expansión térmica, baja conductividad térmica, incrementa la resistencia mecánica de las piezas gracias a su forma de cristalización y buena estabilidad térmica. La mullita es formada generalmente de la metacaolinita, las variables que pueden afectar la formación de mullita incluye el contenido de caolinita, el comportamiento durante el calentamiento, presencia de pirofilita y posible presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos.

El cuarzo se transforma en presencia de un catalizador, entre 367 y 1470 °C, primero en cristobalita y después en tridimita, siendo el paso de cristobalita a tridimita muy lento, ya que no puede realizarse sin el paso por el estado amorfo. Estas transformaciones son muy difíciles a partir de los cristales puros y exigen la presencia de agentes mineralizadores que actúen como catalizadores permitiendo un paso intermedio, generalmente amorfo, que hace posible el reagrupamiento de los átomos. Por fusión de las diversas especies de sílice se obtiene la sílice amorfa que no sufre transformación por debajo de los 1000 °C. En presencia de fundentes puede dar directamente tridimita y en ausencia de fundentes y a altas temperaturas da cristobalita que pasa después a tridimita. Como se puede observar en estas probetas se forma primero cristobalita y no se evidencia presencia de tridimita.

Al referirnos a la influencia de la cristobalita en las propiedades de las probetas de arcilla cocidas se puede decir que esta fase tiene una transformación, $\alpha \rightarrow \beta$ que se realiza con un aumento de volumen del 3%. La variación tiene lugar a 220 °C en el calentamiento y entre 240 y 170 °C en el enfriamiento. La gran variación de volumen de la cristobalita, confiere a los productos cerámicos ricos en ella una gran dilatación y una sensibilidad al choque térmico a baja temperatura. Si la proporción de esta fase es grande, puede traer graves consecuencias (dado el aumento de volumen del 17 % en el paso de cuarzo a cristobalita). En suma, tales variaciones de volumen pueden producir fisuramientos, fracturas o fragilidad.

A partir de los 1050 °C, en general en todas las muestras estudiadas aquí, se produce una reducción de la absorción de agua y un incremento de la contracción lineal. Este cambio de tendencia puede relacionarse con el comienzo de la vitrificación. El proceso de vitrificación y sinterización en presencia de una fase líquida viscosa, es el proceso más generalizado y que, de forma más significativa, contribuye a reducir la porosidad en la cocción de los productos cerámicos tradicionales. En la cocción de estos productos tiene lugar la formación de un vidrio viscoso que rodea las partículas más refractarias, y que bajo las fuerzas de la tensión superficial creada por los finos poros de la pieza, tiende a aproximar las partículas aumentando la contracción y reduciendo la porosidad del producto. Para una cocción satisfactoria la cantidad y viscosidad de la fase amorfa debe ser tal que permita una densificación apropiada con un ciclo de cocción razonable sin que se produzcan deformaciones en la pieza.

La fase líquida la cual es principalmente originada de la illita juega un papel muy importante en el proceso de sinterización y controla las características de cocción. Como lo es la porosidad y consecuentemente la absorción de agua que como se puede observar en la curva de gresificación experimenta una disminución bastante considerable, mientras la contracción y la resistencia mecánica incrementan. Por lo tanto se establece que la resistencia mecánica y la contracción dependen del contenido de la fase amorfa.

6. DIAGRAMAS DE FASE

Para conocer cuáles son las fases cristalinas y en qué proporción lo están entre sí durante el proceso de cocción, los diagramas de fases son muy importantes, pues en ellos se encuentran implícitos los caminos de fusión o de cristalización. Hay que hacer notar, sin embargo, que el diagrama de fases es un diagrama válido para estados de equilibrio, y que en la cocción cerámica no es frecuente alcanzar el equilibrio. Las reacciones en estado sólido son muy lentas y necesitarían tiempos muy largos para alcanzarlo. En la práctica, las fases activas, es decir las realmente existentes, no corresponden a las fases de equilibrio. A pesar de todas estas limitaciones, el diagrama puede ser útil para determinar la mullita y el vidrio formados, pudiéndose explicar también algunos otros cambios que tienen lugar durante la cocción. Para mostrar el camino de fusión de cada una de las muestras de arcilla, en este estudio se utilizaron los diagramas de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ubicando en cada uno de ellos todas las muestras, teniendo en cuenta las composiciones de cada uno de estos óxidos de los resultados del análisis químico y normalizándolos.

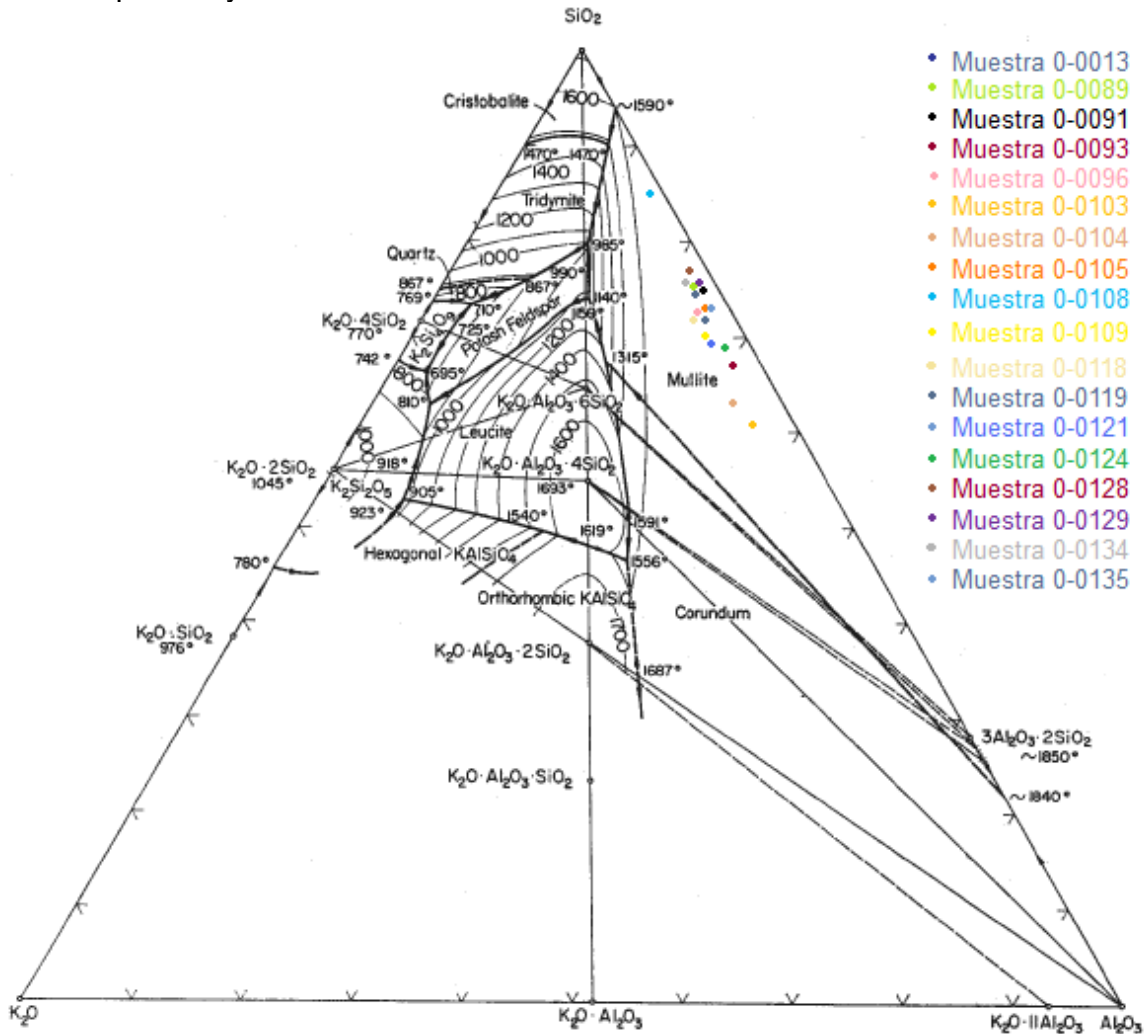


Figura 6.1: Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

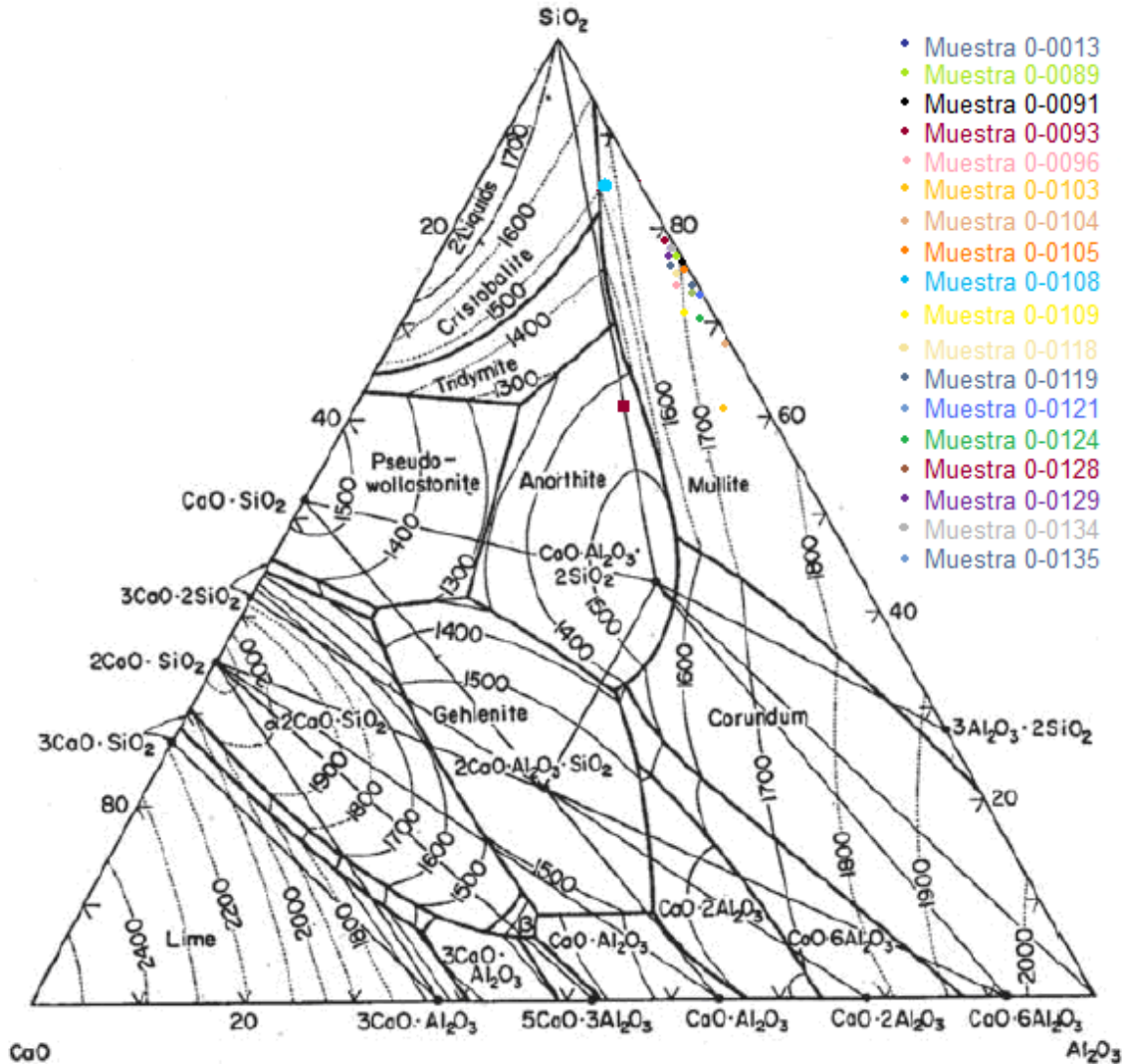


Figura 6.2: Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Como se puede observar en cada uno de los diagramas de fase, (Figuras 6.1 y 6.2), estas muestras están situadas dentro del campo primario de la mullita. Lo que indica que todas las composiciones situadas dentro de este campo primario darán, cuando se enfríen a partir de un fundido, como primera fase cristalina la mullita, esta será la última fase cristalina que desaparecerá por disolución en el fundido cuando la composición se caliente desde el estado sólido hasta la fusión total; es decir la mullita será la última fase que desaparecerá cuando estas composiciones situadas en su campo primario se calienten desde el estado sólido hasta la fusión completa. Supuesto logrado el equilibrio, dichas composiciones, en el estado sólido y a una temperatura inmediatamente inferior al punto de mínima fusión, estarán formadas por ejemplo tomando el diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ por mullita, feldespato potásico y sílice, en las proporciones dadas por la ley de la palanca aplicada a cada una de las composiciones en el triángulo de compatibilidad al que pertenecen. Así, las composiciones estarán formadas por los porcentajes de mullita, feldespato y sílice dadas en la tabla 6.1.

Muestra	% FASES SÓLIDAS		
	Sílice	Mullita	Feldespatos K
0-0013	56.13	31.73	12.14
0-0089	57.30	31.10	11.60
0-0091	56.13	32.73	11.14
0-0093	43.54	44.13	12.33
0-0096	50.87	31.17	17.96
0-0103	28.63	53.74	17.63
0-0104	35.70	41.90	22.40
0-0105	55.00	32.00	13.00
0-0108	77.63	17.73	4.64
0-0109	45.00	37.00	18.00
0-0118	49.07	31.67	19.26
0-0119	53.60	36.30	10.10
0-0121	46.47	37.16	16.37
0-0124	46.10	41.20	12.70
0-0128	56.30	25.90	17.80
0-0129	58.67	33.97	7.36
0-0134	59.63	30.33	10.04
0-0135	49.40	32.80	17.80

Tabla 6.1: Composiciones de sílice, mullita y feldespatos K de cada una de las muestras de arcilla

Con respecto al diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ estarían formadas por mullita, anortita y sílice, como se observa en la tabla 6.2 en las proporciones dadas por la ley de la palanca aplicada a cada una de las composiciones en el triángulo de compatibilidad al que pertenecen.

Muestra	% FASES SÓLIDAS		
	Sílice	Mullita	Anortita
0-0013	63.47	34.17	2.36
0-0089	66.07	33.06	0.87
0-0091	64.00	35.10	0.90
0-0093	32.47	16.17	51.36
0-0096	60.10	32.77	7.13
0-0103	36.07	42.87	21.06
0-0104	52.20	46.80	1.00
0-0105	62.63	36.23	1.14
0-0108	18.50	77.90	3.60
0-0109	53.97	36.07	9.96
0-0118	62.17	35.37	2.46
0-0119	60.43	36.43	3.14
0-0121	58.97	40.77	0.26
0-0124	54.80	41.80	3.40
0-0128	68.43	30.44	1.13
0-0129	64.37	31.67	3.96
0-0134	66.80	32.10	1.10
0-0135	59.67	38.97	1.36

Tabla 6.2: Composiciones de sílice, mullita y anortita de cada una de las muestras de arcilla

7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis en esta propuesta se desarrolla para el primer objetivo que es:

- Determinar las características técnicas cerámicas de diferentes probetas cerámicas cocidas a tres temperaturas diferentes (1050°C, 1100°C y 1150°C).

Cabe aclarar que no se utilizan los 18 tipos de arcilla ya que para las muestras 0-0096 y la muestra 0-0103 no se tienen todos los datos completos debido a que no es posible tomar datos de resistencia, contracción y absorción a la temperatura de 1150°C porque las probetas salieron fisuradas y si se toma así este dato el valor sale erróneo, por este motivo este análisis estadístico se desarrollo solo con 16 tipos de arcilla

Para el análisis estadístico se hace necesario usar un Diseño en Bloques con submuestreo, donde se cuenta con:

Tres tratamientos: Temperaturas (1050°C, 1100°C y 1150°C)

16 Bloques: 16 tipos de arcilla

Cada respuesta se obtiene a partir de muestras de tamaño: 2

. Estos ensayos se pueden estructurar de acuerdo al siguiente arreglo:

	Bloques			
Tratamientos	1	2	...	16
1050°C	y_{111}	y_{121}	...	y_{1161}
	y_{112}	y_{122}	...	y_{1162}
1100°C	y_{211}	y_{221}	...	y_{2161}
	y_{212}	y_{222}	...	y_{2162}
1150°C	y_{311}	y_{321}	...	y_{3161}
	y_{312}	y_{322}	...	y_{3162}

Tabla 7.1: Arreglo estadístico

El modelo asociado con este arreglo del material experimental es:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \epsilon_{ij} + \eta_{ijk}$$

Con:

$$i = 1, 2, 3$$

$$j = 1, 2, \dots, 16$$

$$k = 1, 2$$

ϵ_{ij} = Error experimental

η_{ijk} = Error muestral

Asumiendo independencia entre los errores $E(\epsilon_{ij}, \eta_{ijk}) = 0$

Se hace necesaria la aclaración de que como se van a evaluar tres comportamientos diferentes como lo son:

Resistencia
 Contracción en cocido
 Absorción

Se realiza un análisis para cada comportamiento, teniendo en cuenta que aunque se hagan tres análisis, estos se realizan con el mismo diseño (Diseño en Bloques con submuestreo).

Análisis con los cuales se desea llegar a saber si hay:

Diferencias entre Resistencia y temperaturas
 Diferencias entre Contracción en Cocido y temperaturas
 Diferencias entre Absorción y temperaturas

Para estos tres análisis se debe hacer la construcción de su respectivo ANOVA, esta tabla se generaliza de la siguiente manera:

C d V	Grados de Libertad	Suma Cuadrados	Cuadrado Medio	F
Bloques	b-1	SCBloque	CMBloque	$\frac{CMT_{trat}}{CMEE}$
Tratamientos	t-1	SCTrat	CMTrat	
Error Experimental	(b-1)(t-1)	SCEE	CMEE	
Error Muestral	tb(s-1)	SCEM	CMEM	
Total	tbs-1	SCTotal		

Tabla 7.2: Anova Generalizada

Donde:

$$CMBloque = \frac{SCBloque}{b-1}$$

$$CMTrat = \frac{SCTrat}{t-1}$$

$$CMEE = \frac{SCEE}{(t-1)(b-1)}$$

$$CMEM = \frac{SCEM}{TB(s-1)}$$

Para este problema también se tiene la prueba de hipótesis generalizada:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$H_a : \text{al menos un } \mu \text{ es diferente } H_a:$$

Desarrollo de los Análisis

1. Análisis para Resistencia

Asumiendo un bloqueo por tipos de arcilla, al llevar a cabo el análisis de varianza y teniendo en cuenta la hipótesis $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, se obtiene el siguiente ANOVA:

C d V	Grados de Libertad	Suma Cuadrados	Cuadrado Medio	F	Valor p
Bloques (Arcilla)	15	554302.9932	36953.5329		
Tratamientos (Temperatura)	2	767214.5644	383607.2822	94.12	0.001
Error Experimental	30	122266.5290	4075.5510	5.87	0.001
Error Muestral	48	33328.865	694.351		
Total	95	1477112.952			

Tabla 7.3: Análisis de varianza (Resistencia) para las diferentes temperaturas

De los resultados de esta tabla ANOVA, a partir de la cual, con un nivel de significancia del 5 %, el valor $F_{(2;30;0;05)} = 3.32$ y como $F_{cal} = 94,12$ es mayor que el tabulado, se concluye que el tipo temperatura afecta la resistencia de las probetas.

Además al parecer los tipos de arcilla (Bloques) difieren de manera significativa, ya que el cuadrado medio es grande en relación con el cuadrado medio del error experimental.

Algunos supuestos que deben cumplirse para este análisis es el de normalidad, para esto se realizaron diferentes test para normalidad como lo son el test de Shapiro-Wilk, test de Kolmogorov-Smirnov, test de Cramer-von Mises y test de Anderson-Darling. En este caso, al trabajar con la variable Y y probar la hipótesis de normalidad, se encuentra según los resultados de los estadísticos de prueba de Kolmogorov y Shapiro en la siguiente tabla:

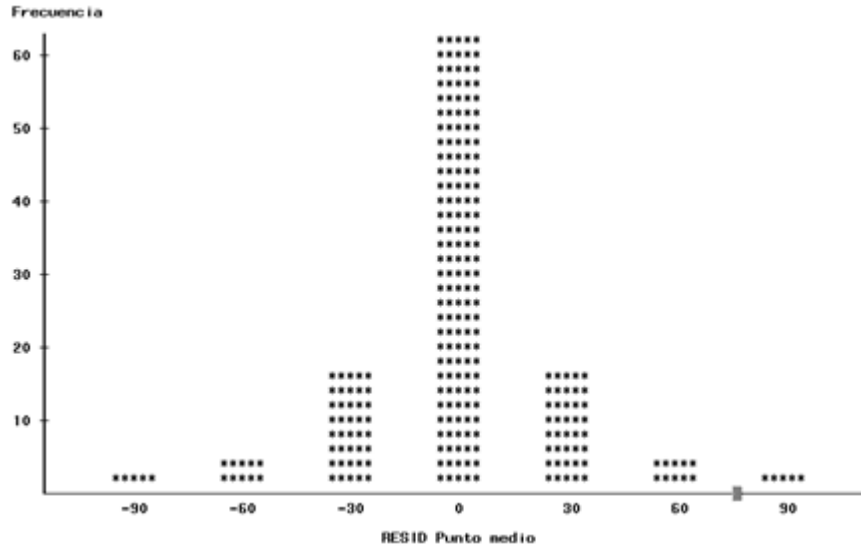
Tests para normalidad

Test	-Estadístico--	-----P-valor-----
Shapiro-Wilk	W 0.949284	Pr < W 0.0010
Kolmogorov-Smirnov	D 0.096874	Pr > D 0.0247
Cramer-von Mises	W-Sq 0.374153	Pr > W-Sq <0.0050
Anderson-Darling	A-Sq 2.0644	Pr > A-Sq <0.0050

Tabla 7.4: Test para normalidad Resistencia Mecánica

A partir de los anteriores resultados, no se rechaza la hipótesis de normalidad, a través del estadístico de Kolmogorov-Smirnov (valor $p < 0.0247$). Aunque con el estadístico Shapiro-Wilk si se rechace.

Pero también se sabe que desvíos moderados a la falta de normalidad, no afectan los resultados de las estadísticas t y F, pero si la distribución presenta una asimetría acentuada, el coeficiente de asimetría difiere ampliamente de cero y ocurre algún desvío grande en la región de las observaciones extremas, cuando esto sucede los métodos estadísticos que suponen normalidad no deben emplearse. En estos casos es posible encontrar una transformación que lleve a una distribución razonablemente simétrica, lo cual se verifica con el siguiente histograma.



Gráfica 7.1: Histograma Datos Resistencia

Ahora, si se desea probar la hipótesis $H_0 : \sigma_{EE}^2 = 0$ se observa en la tabla ANOVA que $F_{cal} = 5.87 > F(30;48;0;05) = 1;69$, luego se tiene evidencia para rechazar H_0 . Con base en este resultado se concluye que el submuestreo es importante en este experimento. Finalmente, se tienen dos componentes de varianza para estimar $(\sigma_{EE}^2 \text{ y } \sigma_{EM}^2)$ La estimación de dichas componentes se obtiene a partir de los cuadrados medios, estas son:

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 = CMEM = 694,351$$

y

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 + 2\hat{\sigma}_{EE}^2 = CMEE$$

luego:

$$\hat{\sigma}_{EE}^2 = \frac{CMEE - CMEM}{2} = \frac{4075,2822 - 694,351}{2} = 1690,466$$

Normalmente estas estimaciones no dan una información fácilmente interpretable. Sin embargo, según estos resultados se encuentra que hay mayor variabilidad entre unidades experimentales en los diferentes bloques, que entre unidades observacionales dentro de la misma unidad experimental. Este resultado confirma la importancia del submuestreo en el bloqueo.

2. Análisis para Contracción en cocido

Asumiendo un bloqueo por tipos de arcilla, al llevar a cabo el análisis de varianza y teniendo en cuenta la hipótesis $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ se obtiene el siguiente ANOVA:

C d V	Grados de Libertad	Suma Cuadrados	Cuadrado Medio	F	Valor p
Bloques (Arcilla)	15	282.7642958	18.8509531		
Tratamientos (Temperatura)	2	159.8438396	79.9219198	58.37	0.0001
Error Experimental	30	41.0790604	1.3693020	23.56	0.0001
Error Muestral	48	2.7896	0.0581167		
Total	95	486.4767958			

Tabla 7.5: Análisis de varianza (Contracción en Cocido) para las diferentes temperaturas

De los resultados de esta tabla ANOVA, a partir de la cual, con un nivel de significancia del 5 %, el valor $F(2;30;0;05) = 3.32$ y como $F_{cal} = 58.37$ es mayor que el tabulado, se concluye que la temperatura afecta la contracción en cocido de las probetas.

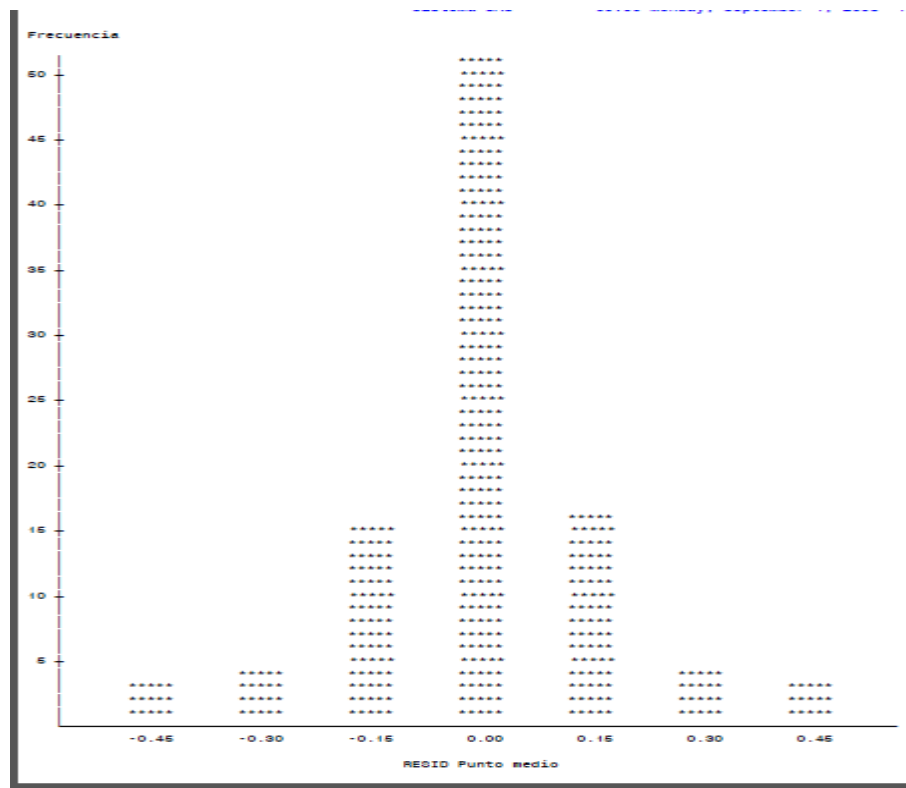
Además al parecer los tipos de arcilla (Bloques) difieren de manera significativa, ya que el cuadrado medio es grande en relación con el cuadrado medio del error experimental. Algunos supuestos que deben cumplirse para este análisis es el de normalidad, para esto se realizaron diferentes test para normalidad como lo son el test de Shapiro-Wilk, test de Kolmogorov-Smirnov, test de Cramer-von Mises y test de Anderson-Darling En este caso, al trabajar con la variable Y y probar la hipótesis de normalidad, se encuentra según los resultados de los estadísticos de prueba de Kolmogorov y Shapiro en la siguiente tabla:

Tests para normalidad

Test	-Estadístico--	-----P-valor-----
Shapiro-Wilk	W 0.94513	Pr < W 0.0005
Kolmogorov-Smirnov	D 0.123533	Pr > D <0.0100
Cramer-von Mises	W-Sq 0.399273	Pr > W-Sq <0.0050
Anderson-Darling	A-Sq 2.151848	Pr > A-Sq <0.0050

Tabla 7.6: Test para normalidad. Contracción en Cocido

A partir de los anteriores resultados, se rechaza la hipótesis de normalidad, a través tanto del estadístico de Shapiro-Wilk (valor $p < 0;0005$) como el de Kolmogorov-Smirnov (valor $p < 0;00100$). Pero también se sabe que desvíos moderados a la falta de normalidad, no afectan los resultados de las estadísticas t y F , pero si la distribución presenta una asimetría acentuada, el coeficiente de asimetría difiere ampliamente de cero y ocurre algún desvío grande en la región de las observaciones extremas, cuando esto sucede los métodos estadísticos que suponen normalidad no deben emplearse. En estos casos es posible encontrar una transformación que lleve a una distribución razonablemente simétrica, lo cual se verifica con el siguiente histograma.



Gráfica 7.2: Histograma Datos Contracción en cocido

Ahora, si se desea probar la hipótesis $H_0 : \sigma_{EE}^2 = 0$, se observa en la tabla ANOVA que $F_{cal} = 23.56 > F(30;48;0;05) = 1;69$, luego se tiene evidencia para rechazar H_0 . Con base en este resultado se concluye que el submuestreo es importante en este experimento.

Finalmente, se tienen dos componentes de varianza para estimar $(\sigma_{EE}^2 \text{ y } \sigma_{EM}^2)$. La estimación de dichas componentes se obtiene a partir de los cuadrados medios, estas son:

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 = CMEM = 0,0581167$$

y

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 + 2\hat{\sigma}_{EE}^2 = CMEE$$

luego:

$$\hat{\sigma}_{EE}^2 = \frac{CMEE - CMEM}{2} = \frac{1,3693020 - 0,0581167}{2} = 0,6555925$$

Normalmente estas estimaciones no dan una información fácilmente interpretable. Sin embargo, según estos resultados se encuentra que hay mayor variabilidad entre unidades experimentales en los diferentes bloques, que entre unidades observacionales dentro de la misma unidad experimental. Este resultado confirma la importancia del submuestreo en el bloqueo.

3. Análisis para Absorción

Asumiendo un bloqueo por tipos de arcilla, al llevar a cabo el análisis de varianza y teniendo en cuenta la hipótesis $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, se obtiene el siguiente ANOVA:

C d V	Grados de Libertad	Suma Cuadrados	Cuadrado Medio	F	Valor p
Bloques (Arcilla)	15	922.3211240	61.4880749		
Tratamientos (Temperatura)	2	610.6120646	305.3060323	136.29	0.0001
Error Experimental	30	67.2021354	2.2400712	8.59	0.0001
Error Muestral	48	12.519250	0.260818		
Total	95	1612.654574			

Tabla 7.7: Análisis de varianza (Absorción de Agua) para las diferentes temperaturas

De los resultados de esta tabla ANOVA, a partir de la cual, con un nivel de significancia del 5 %, el valor $F(2;30;0;05) = 3.32$ y como $F_{cal} = 136.29$ es mayor que el tabulado, se concluye que el tipo temperatura afecta la resistencia de las probetas. Además al parecer los tipos de arcilla (Bloques) difieren de manera significativa, ya que el cuadrado medio es grande en relación con el cuadrado medio del error experimental.

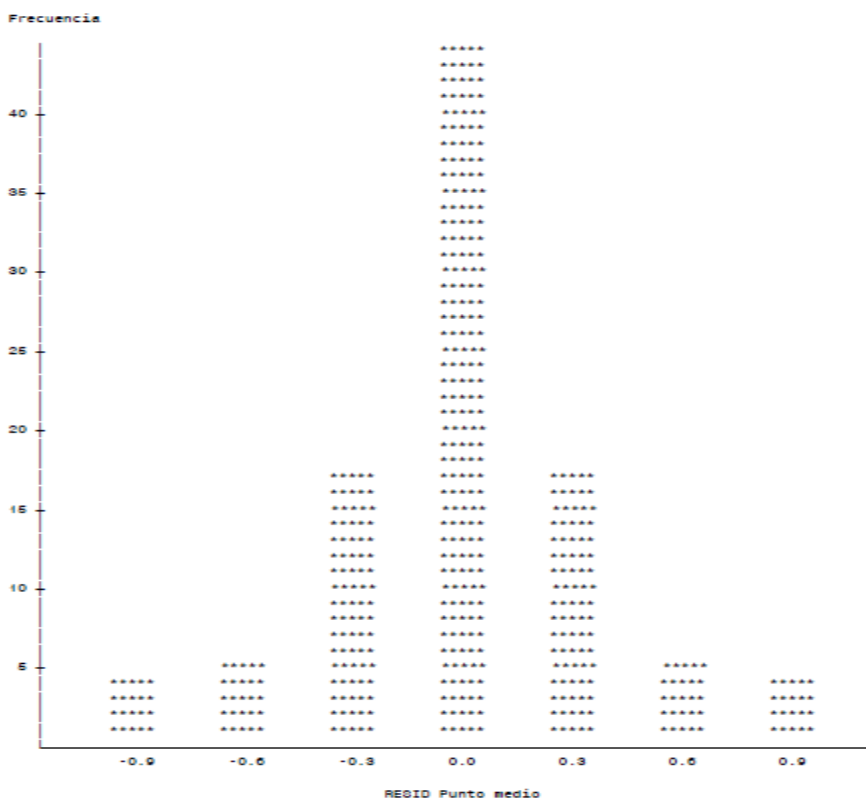
Algunos supuestos que deben cumplirse para este análisis es el de normalidad, para esto se realizaron diferentes test para normalidad como lo son el test de Shapiro-Wilk, test de Kolmogorov-Smirnov, test de Cramer-von Mises y test de Anderson-Darling En este caso, al trabajar con la variable Y y probar la hipótesis de normalidad, se encuentra según los resultados de los estadísticos de prueba de Kolmogorov y Shapiro en la siguiente tabla:

Tests para normalidad

Test	-Estadístico--	-----P-valor-----
Shapiro-Wilk	W 0.952539	Pr < W 0.0016
Kolmogorov-Smirnov	D 0.112086	Pr > D <0.0100
Cramer-von Mises	W-Sq 0.304203	Pr > W-Sq <0.0050
Anderson-Darling	A-Sq 1.741379	Pr > A-Sq <0.0050

Tabla 7.8: Test para normalidad. Absorción de Agua

A partir de los anteriores resultados, se rechaza la hipótesis de normalidad, a través tanto del estadístico de Shapiro-Wilk (valor $p < 0.0016$) como el de Kolmogorov-Smirnov (valor $p < 0.0100$). Pero también se sabe que desvíos moderados a la falta de normalidad, no afectan los resultados de las estadísticas t y F , pero si la distribución presenta una asimetría acentuada, el coeficiente de asimetría difiere ampliamente de cero y ocurre algún desvío grande en la región de las observaciones extremas, cuando esto sucede los métodos estadísticos que suponen normalidad no deben emplearse. En estos casos es posible encontrar una transformación que lleve a una distribución razonablemente simétrica, lo cual se verifica con el siguiente histograma.



Gráfica 7.3: Histograma Datos Absorción de Agua

Ahora, si se desea probar la hipótesis $H_0 : \sigma_{EE}^2 = 0$, se observa en la tabla ANOVA que $F_{cal} = 8.59 > F(30;48;0;05) = 1.69$, luego se tiene evidencia para rechazar H_0 . Con base en este resultado se concluye que el submuestreo es importante en este experimento.

Finalmente, se tienen dos componentes de varianza para estimar $(\sigma_{EE}^2 \text{ y } \sigma_{EM}^2)$ La estimación de dichas componentes se obtiene a partir de los cuadrados medios, estas son:

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 = CMEM = 0,260818$$

y

$$\hat{\sigma}_{EM}^2 + 2\hat{\sigma}_{EE}^2 = CMEE$$

luego:

$$\hat{\sigma}_{EE}^2 = \frac{CMEE - CMEM}{2} = \frac{2,2400712 - 0,260818}{2} = 0,9896265$$

Normalmente estas estimaciones no dan una información fácilmente interpretable. Sin embargo, según estos resultados se encuentra que hay mayor variabilidad entre unidades experimentales en los diferentes bloques, que entre unidades observacionales dentro de la misma unidad experimental. Este resultado confirma la importancia del submuestreo en el bloqueo.

8. CONDICIONES DE PROCESAMIENTO

Con base a los resultados obtenidos a nivel de laboratorio las condiciones de proceso que se deben configurar para obtener un producto a base de arcilla con características uniformes y con las mejores prestaciones tecnológicas son las siguientes:

Con respecto a la composición mineralógica de la arcilla se recomienda que la arcilla tenga contenidos altos de pirofillita ya que cerámicamente ayuda a cristalizar mullita, la cual incrementa la resistencia mecánica de la arcilla. La presencia de calcita en la arcilla es importante ya que promueve la formación de anortita durante la etapa de cocción, fase que es muy importante para las características del producto final debido a que le da estabilidad y lo hace poco reactivo a los cambios de temperatura. La presencia de altos contenidos de caolinita en la arcilla da mayor posibilidad de formar mullita lo cual ayuda a mejorar la resistencia mecánica. La presencia de illita ayuda a dar una mayor fundencia y por lo tanto reducir la porosidad pero si la proporción de illita con respecto a caolinita, es mayor esto aumenta el grado de fundencia de la muestra, incrementando también las deformaciones.

Con relación a las fases presentes en las probetas de arcilla cocidas, es recomendable alcanzar porcentajes de fase amorfa que oscilen entre un 55% y un 65%, ya que es en este rango donde se obtienen mejoras en las propiedades a nivel de la resistencia mecánica, lográndose valores de resistencia que oscilan entre los 400 Kg/cm². El porcentaje de fase amorfa por encima de un 65% es perjudicial para las propiedades de las muestras ya que genera deformaciones pirolásticas. En general a las temperaturas de 1100°C y 1150°C es donde se desarrolla más fase amorfa y aparecen nuevas fases o hay mayor contenido de estas que ayudan en la mejora de la resistencia mecánica. Por lo tanto es recomendable trabajar a estas temperaturas, sin embargo hay que tener en cuenta si la arcilla es sensible o no a los cambios de temperatura. Al tener anortita como fase, la cual se forma cuando hay alto contenido de calcita en la arcilla, es beneficiosa para las propiedades finales de la cerámica ya que ayuda a dar estabilidad a la muestra, y aún teniendo valores altos de fase amorfa, esta hace que no sea tan reactiva. Tener presencia de mullita en un rango de 5% y 9% es favorable ya que en este rango se evidencia un incremento en la resistencia mecánica. Al observar los porcentajes óptimos del cuarzo se puede establecer que este se puede encontrar en un rango de un 20% a un 30%. Una consideración muy importante relacionada con las muestras que formaron cristobalita es que esta también tiene una inversión como la tiene el cuarzo a los 573° al pasar de cuarzo alfa a cuarzo beta. La inversión de la cristobalita alfa a cristobalita beta se produce a una temperatura de 220 a 275°C con una expansión o contracción cúbica de 5,6%, por lo que se debe tener en cuenta durante el proceso de enfriamiento a nivel industrial ya que si la muestra contiene cristobalita como fase esta va a tener una fuerte contracción mayor a la que tiene el cuarzo y la muestra se fisurará.

9. CONCLUSIONES

1. Las fases presentes en el producto final es el factor principal que afecta las propiedades técnicas cerámicas del producto y está condicionado por la mineralogía y la composición química de las materias primas y la temperatura.
2. Las fases más frecuentes que se pueden encontrar en probetas de arcilla después de la etapa de cocción son: fase amorfa, cuarzo, hematita, mullita, cristobalita, enstatita cuando la arcilla tiene presencia de clorita y como principales feldespatos la anortita cuando hay presencia de calcita en la arcilla y ortoclasa cuando el contenido de K_2O es alto.
3. La fase amorfa y la mullita ayudan a incrementar la resistencia mecánica de las arcillas.
4. La fase amorfa en un rango del 55% al 65% ayuda a obtener valores altos de resistencia mecánica, disminuye la porosidad y no afecta la forma final de las probetas de arcilla calcinadas.
5. La fase amorfa por encima de un 65% es perjudicial para las propiedades de las muestras ya que genera deformaciones.
6. El cuarzo disminuye con la temperatura de cocción indicando una disolución parcial con la formación de la fase líquida. La presencia de cantidades altas de cuarzo en las muestras puede llevar a una disminución de la resistencia mecánica del material.
7. La temperatura de cocción puede ser un factor importante que ayuda a disminuir los problemas de fisuramiento generados por los cambios alotrópicos del cuarzo. Debido a que se va generando una disolución del mismo.
8. La presencia de anortita como fase ayuda en las propiedades finales de las probetas de arcilla calcinadas ya que les brinda una mayor estabilidad.
9. Durante el proceso cerámico específicamente en la etapa de enfriamiento se debe tener en cuenta si la pieza cerámica tiene cristobalita como fase debido a que la inversión de cristobalita alfa a cristobalita beta se produce a una temperatura de 220 a 275°C con una expansión o contracción cúbica de 5,6% lo que sería perjudicial para las propiedades finales de la pieza si no se tiene en cuenta en el momento de ajustar la curva de enfriamiento del horno.

10. RECOMENDACIONES

1. Profundizar este estudio con la implementación de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con el fin de observar la evolución microestructural, textural, la porosidad, el tamaño y forma de los cristales.
2. Desarrollar estudios de este tipo con las demás materias primas que componen una pasta cerámica, con el fin de identificar las fases que se forman a partir de los diferentes minerales que las constituyen, una vez han sido sometidas al proceso de cocción y su efecto en las propiedades técnicas.
3. Una vez estudiadas todas y cada una de las materias primas que componen una pasta cerámica, se recomienda desarrollar mezclas entre ellas con el fin de obtener las fases que proporcionan las propiedades técnicas cerámicas óptimas que cumplan con todas las especificaciones y que puedan ser aprovechable desde un punto de vista económico.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Informe Interno de Mercado de la Compañía Cerámica San Lorenzo Colombia. (2008)
- [2] C. Nieto. "Mineralogía de Arcillas, Aplicada a la Industria de Pisos y Revestimientos Cerámicos". Universidad Nacional de Colombia. (2010).
- [3] M. Hernández. "Materias Primas Alternativas Para La Innovación De Productos En Una Empresa Cerámica". Universidad EAFIT. Medellín. (2005).
- [4] C. Ríos. "Uso De Materias Primas Colombianas Para El Desarrollo De Baldosas Cerámicas Con Alto Grado De Gresificación". Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. (2009)
- [5] J. Marmol. "Estudio Y Modelación De Una Pasta Cerámica Debido A La Variación De Los Contenidos De Los Materiales Arcillosos". Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. (2008)
- [6] L. Duitama; C. Espitia; J. Mojica; J. Quintero; F. Romero. "Composición Mineralógica Y Química De Las Arcillas Empleadas Para Cerámica Roja En Las Zonas De Medellín. Itagüi Y Amagá". Rev. Acad. Colomb. Cienc. 28 (109): 555-563, (2004).
- [7] T. K. Mukhopadhyay; S. Ghatak; H.S. Maiti. "Effect Of Pyrophyllite On The Mullitization In Triaxial Porcelain System". Central Glass and ceramic research Institute, Kolkata, India. (2008)
- [8] P. Gutiérrez; S. Birbiesca; J. Serrato. "Variación Microestructural De Una Cerámica Para Loza Sanitaria Con La Adición De Chamota". Instituto de investigaciones metalúrgicas, México. (2007)
- [9] J. M. Márquez; A. G. De la Torre; M. A. Aranda; J. Ma. Rincón; M. Romero. "Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware". Madrid, España. (2009).
- [10] M. Romero; A. Andrés; R. Alonso; J. Viguri; J. Ma. Rincón, "Phase Evolution And Microstructural Characterization Of Sintered Ceramic Bodies From Contaminated Marine Sediments". Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009) 15-22. 29
- [11] A. Bernardin; H. Gracher; E. F.U. de Carvalho. "Microstructural Evolution Of Fast Firing Soft Porcelain". Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios, Rio de Janeiro, Brazil November 7, 2010.

- [12] S. Ergul; M. Akyildiz A. Karamanov, "Ceramic Material From Basaltic Tuffs". *Industrial Ceramics* • Vol. 27 • 2/2007
- [13] S. Meseguer; M. Jordan; T. Sanfeliu; I. González; M. Quiroz. "Mineralogía y Propiedades Tecnológicas de Arcillas de Uso Industrial en la Región Metropolitana de Chile". *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. Macla nº 9. 2008
- [14] Gamal A. Khater. "Crystallizing phases from multi-component silicate glasses In the system $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ". *Ceramics International* 27 (2001) 661-668
- [15] Barba, A; Beltrán, V. Et.al. (2002). "Materias Primas Para La Fabricación De Soportes De Baldosas Cerámicas". ITC. Pp.291.
- [16] Grimshaw. Rex. W. "The Chemistry and Physics of clays and other Ceramic Materials". Tercera edición. New York. Interscience (1959), 942 p
- [17] Grimshaw, R. "The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials". Fourth edition. London (1971)
- [18] SACMI. (2001). *Tecnología cerámica Aplicada. Volumen I*. Faenza Editrice Ibérica S.L.
- [19] SACMI. (2001). *Tecnología cerámica Aplicada. Volumen II*. Faenza Editrice Ibérica S.L.
- [20] Brindley, G.W; Brown, G. (Eds), (1980). "Crystal Structures Of Clay Minerals And Their X-Ray Identification". Min. Soc., London. Pp. 5-475.
- [21] J. F. Watts, "X-ray photoelectron spectroscopy," *Surface Science Techniques*, 1994.
- [22] T. López; J. Hernández; J. Rangel; G. Serrano. "Técnicas De Caracterización En La Identificación Mineralógica De Arcillas Expansivas". *Rev. Fac. De Ingeniería. Universidad Autónoma de Querétaro*. México. 2005. Pp. 87-91
- [23] Bernal, I., H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica & J. Quintero: Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 27 (105): 569-578, 2003. ISSN 0370-3908.
- [24] ACOSTA, J., ULLOA, C. (2002). *Mapa geológico del Departamento de Cundinamarca Esc 1:250.000. Memoria explicativa*. Ingeominas. 108 p.
- [25] J. García; F. Pitalua; V. Correcher; P. López. "Observación De Deshidrataciones Y Contracciones De Una Arcilla Por Difracción De Rayos X Y

Microscopía Electrónica A Temperatura Y Humedad Controladas". Bol. Soc. Esp. Ceram. V. Vol. 43. 2004. Pp. 27-30.

[26] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri. "Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia". Journal of materials processing technology 2009 (2009) 2812–2817

[27] S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira. "Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil". Applied Clay Science 27 (2004) 229– 234

[28] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, H.S. Maiti, Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain, Ceram. Int. 32 (2006) 871-876.

[29] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi. "The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties". Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3251–3260

[30] F. Pardo, S. Meseguer, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González. "Firing transformations of Chilean clays for the manufacture of ceramic tile bodies". Applied Clay Science 51 (2011) 147–150.

[31] C.M.F. Vieira, R. Sanchez, S.N. Monteiro. "Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil". Construction and Building Materials 22 (2008) 781–787

[32] P. Duminuco, B. Messiga, M.P. Riccardi. "Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions". Thermochemica Acta 321 (1998) 185±190

[33] Gamal A. Khater. "Crystallizing phases from multi-component silicate glasses In the system $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ". Ceramics International 27 (2001)

[34] Murad, E., Wagner, U., 1996. The thermal behaviour of an Fe-rich illite. Clay Miner. 31, 45–52.

[35]. C. K. E. C. Richard Brundle, Jr., and Shaun Wilson, "Encyclopedia of Material Characterization," Butterworth-Heinemann, 1992.

[36] Martinez Castro Jose. "Contribución al estudio de materiales arcillosos utilizados en la alfarería de la región de Ráquira. Universidad Nacional. 1989.

- [37] Hajjaji, M. And Kacim, S., Clay–calcite mixes: sintering and phase formation. *Br. Ceram. Trans.*, 2004, 103(1), 29–32.
- [38] Agenor De Noni Jr, Dachamir Hotza, Vicente Cantavella Soler, Enrique Sánchez Vilches. “Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing”. *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 1730–1735
- [39] Jose M. Amigo, Francisco J. Serrano, Marek A. Kojdecki, Joaquin Bastida, Vicente Esteve, Maria Mercedes Reventos, Francisco Marti. “X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators”. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1479–1486
- [40] A. Khalfaoui, S. Kacim, M. Hajjaji. “Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic–chloritic raw clay”. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 161–167
- [41] Ven-Gen Lee, Ting-Hao Yeh. “Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics”. *Materials Science and Engineering A* 485 (2008) 5–13
- [42] A. Khalfaoui, M. Hajjaji. “A Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neoformation. *Applied Clay Science* 45 (2009) 83–89
- [43] Bun Kim Ngun, Hasmaliza Mohamad, Shamsul Kamal Sulaiman, Kiyoshi Okada, Zainal Arifin Ahmad “Some ceramic properties of clays from central Cambodia”. *Applied Clay Science* 53 (2011) 33–41
- [44] Mohamed Seynou, Younoussa Millogo, Raguilnaba Ouedraogo, Karfa Traoré Jacques Tirlocq “Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso”. *Applied Clay Science* 51 (2011) 499–502
- [45] L. Maritan, L. Nodari, C. Mazzoli, A. Milano, U. Russo. “Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter”. *Applied Clay Science* 31 (2006) 1–15
- [46] Mohamed Hajjaji, Salah Kacim, Mohamed Boulmane. “Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco)”. *Applied Clay Science* 21 (2002) 203– 212
- [47] Goldstein, J; Newbury, D; et al. “Scanning Electron Microscopy And X-Ray Analysis”.
- [48] M.P. Riccardi, B. Messiga, P. Duminuco. “An approach to the dynamics of clay firing”. *Applied Clay Science* 15 _1999. 393–409

- [49] V. Valanciene, R. Siauciunas, J. Baltusnikaite. "The influence of mineralogical composition on the colour of clay body". *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1609–1617
- [50] W. F. Bradley and R. E. Grim. "High temperature thermal effects of clay and related materials". State Geological Survey, Urbana, Illinois.
- [51] S. P. Chaudhuri & P. Sarkar. "Constitution of Porcelain Before and After Heat-Treatment. I: Mineralogical Composition. *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995) 1031-1035
- [52] Araceli E. Lavat, María C. Grasselli, Julia E. Tasca. "Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR". *Ceramics International* 33 (2007) 1111–1117
- [53] J.L. Rodriguez, C. Baudin, P. Pena. "Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in mgo–cazro3–calcium silicate materials. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 669–679
- [54] Jose Amigo, Jose Vicente Clausell, Vicente Esteve, Juana Maria Delgado, Maria Mercedes Reventos, Luis Ochando, Tony Debaerdemaeker, Francisco Marti. "X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains". *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 75–81
- [55] A. Bernasconi, V. Diella, A. Pagani, A. Pavese, F. Francescon, K. Young, J. Stuart, L. Tunnicliffe. "The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies". *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1353–1360
- [56] Amoros J. L., et al. "Defectos de Fabricación Pavimentos y Revestimientos Cerámicos". Valencia; Instituto de Tecnología Cerámica, 1997, 160 p
- [57] Beltran V., et al. "Formation of Black core during the Firing of floor and tiles. *Interceram*". Vol 37 (3), 1988, 15-21 p
- [58] D. A. Bonell, "Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques, and applications," Edited by Dawn Bonnell. Wiley-VCH. Second Edition, 2001.
- [59] D. E. [Http://www.amptek.com/xrf.html](http://www.amptek.com/xrf.html), "X Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)".

ANEXOS

ELEMENTO Y/O COMPUESTO	0-0013	0-0089	0-0091	0-0093	0-0096	0-0103	0-0104	0-0105	0-0108	0-0109	0-0118	0-0119	0-0121	0-0124	0-0128	0-0129	0-0134	0-0135
SiO ₂	61.95%	67.96%	64.28%	44.74%	56.82%	46.08%	55.48%	63.36%	72.56%	54.42%	58.22%	57.86%	57.91%	56.67%	65.75%	60.68%	69.36%	61.57%
Al ₂ O ₃	17.72%	19.50%	18.58%	19.10%	17.65%	24.64%	25.54%	19.73%	11.36%	19.32%	17.85%	18.94%	21.42%	22.47%	16.76%	17.06%	18.81%	21.16%
Fe ₂ O ₃	6.60%	2.03%	7.00%	3.77%	7.60%	8.77%	2.06%	2.41%	5.22%	7.96%	8.02%	6.61%	6.41%	4.58%	5.53%	6.45%	2.27%	3.94%
K ₂ O	1.73%	1.33%	1.23%	1.31%	1.91%	2.75%	3.43%	2.03%	0.78%	2.24%	2.47%	1.46%	2.23%	1.71%	1.30%	1.23%	1.70%	2.03%
TiO ₂	0.96%	0.62%	0.66%	0.67%	0.95%	0.94%	1.19%	0.66%	0.69%	1.08%	0.97%	1.08%	0.87%	0.78%	0.99%	1.03%	0.94%	0.88%
MgO	0.62%	0.38%	0.30%	0.54%	1.75%	1.59%	0.37%	0.94%	0.39%	2.12%	1.54%	1.16%	0.60%	0.90%	0.70%	1.45%	0.74%	0.69%
CaO	0.25%	0.11%	0.10%	8.00%	1.08%	2.72%	0.10%	0.17%	0.82%	1.51%	0.32%	0.53%	0.06%	0.56%	0.22%	0.87%	0.11%	0.16%
Na ₂ O	0.17%	0.53%	0.26%	0.15%	0.81%	0.33%	0.48%	0.10%	0.08%	0.57%	0.17%	0.45%	0.36%	0.20%	0.30%	0.76%	0.16%	0.21%
P ₂ O ₅	0.05%	0.11%	0.10%	0.32%	0.10%	0.15%	0.07%	0.15%	0.28%	0.07%	0.17%	0.05%	0.17%	0.15%	0.08%	0.09%	0.07%	0.10%
MnO	0.02%	__*	__*	0.01%	0.07%	0.05%	__*	__*	0.05%	0.08%	0.05%	0.02%	__*	__*	0.01%	0.08%	0.01%	__*
Ba	353 ppm	__*	__*	__*	468 ppm	29 ppm	__*	82 ppm	__*	155 ppm	339 ppm	133 ppm	24 ppm	__*	130 ppm	193 ppm	__*	212 ppm
Zn	246 ppm	60 ppm	26 ppm	429 ppm	177 ppm	180 ppm	9 ppm	123 ppm	398 ppm	171 ppm	252 ppm	191 ppm	101 ppm	13 ppm	180 ppm	186 ppm	119 ppm	60 ppm
Zr	169 ppm	108 ppm	135 ppm	100 ppm	166 ppm	117 ppm	179 ppm	143 ppm	198 ppm	176 ppm	172 ppm	179 ppm	234 ppm	148 ppm	301 ppm	190 ppm	226 ppm	136 ppm
S	137 ppm	154 ppm	351 ppm	1187 ppm	191 ppm	1235 ppm	176 ppm	96 ppm	89 ppm	85 ppm	73 ppm	90 ppm	264 ppm	96 ppm	212 ppm	282 ppm	119 ppm	107 ppm
Sr	117 ppm	128 ppm	84 ppm	226 ppm	128 ppm	107 ppm	94 ppm	126 ppm	37 ppm	85 ppm	46 ppm	80 ppm	114 ppm	134 ppm	85 ppm	138 ppm	99 ppm	164 ppm
Cr	107 ppm	68 ppm	67 ppm	206 ppm	77 ppm	88 ppm	83 ppm	116 ppm	48 ppm	116 ppm	81 ppm	121 ppm	86 ppm	53 ppm	83 ppm	83 ppm	69 ppm	76 ppm
Rb	86 ppm	71 ppm	52 ppm	49 ppm	73 ppm	129 ppm	175 ppm	91 ppm	55 ppm	107 ppm	120 ppm	75 ppm	99 ppm	90 ppm	75 ppm	62 ppm	86 ppm	123 ppm
Ni	62 ppm	40 ppm	21 ppm	79 ppm	61 ppm	51 ppm	38 ppm	32 ppm	65 ppm	83 ppm	81 ppm	47 ppm	15 ppm	37 ppm	39 ppm	65 ppm	68 ppm	33 ppm
Pb	24 ppm	24 ppm	26 ppm	25 ppm	16 ppm	5 ppm	12 ppm	21 ppm	21 ppm	17 ppm	25 ppm	6 ppm	22 ppm	25 ppm	17 ppm	16 ppm	17 ppm	15 ppm
Cu	__*	__*	__*	__*	37 ppm	__*	__*	__*	14 ppm	57 ppm	53 ppm	69 ppm	__*	__*	12 ppm	53 ppm	__*	13 ppm
As	__*	__*	9 ppm	__*	10 ppm	__*	__*	__*	__*	7 ppm	15 ppm	11 ppm	10 ppm	__*	__*	__*	__*	__*

Tabla 3.1: Composición química de las arcillas