ARCILLAS NATURALES EN LA PRODUCCIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS Y REFRACTARIAS

Milica V. Vasić[(1)], Pedro Muñoz Velasco[(2,3)], Milena Radomirović[(4)], Zagorka Radojević[(1)]

[(1)]Institute for Testing of Materials, Belgrado, Serbia
[(2)]ESIT, Universidad Internacional de La Rioja, Logroño, España
[(3)]Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Talca, Chile
[(4)]Innovation Center of the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia

RESUMEN

Se analizaron muestras de arcillas naturales procedentes de Serbia, principalmente de naturaleza caolinítica, illítica y mixta, para determinar su posible aplicación en productos cerámicos. Utilizando varios diagramas triaxiales, se clasificaron las muestras según su composición química y mineralógica global, y también la distribución de tamaños de partícula para determinar si podían emplearse en productos cerámicos y refractarios. Se comprobaron y ampliaron las áreas de los gráficos ternarios determinados en estudios anteriores en relación con el color esperado tras la cocción y la aplicabilidad de las arcillas naturales. La absorción de agua y la resistencia a la flexión de las muestras se evaluaron mediante procedimientos normalizados EN después de ser prensadas en semiseco hidráulicamente y cocidas a varias temperaturas máximas entre 1100 y 1300 °C. Se propone un novedoso diagrama triaxial que considera la posición de las muestras en función de la temperatura de cocción, la absorción de agua y el módulo de rotura. Se descubre que las diferentes arcillas naturales pueden utilizarse para crear refractarios, así como revestimientos y pavimentos cerámicos. Este estudio apoya el uso racional de las fuentes naturales de materias primas.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible es un objetivo amplio para hacer del mundo un lugar mejor mediante el equilibrio de las preocupaciones sociales, económicas y medioambientales. El uso sensato de los recursos naturales es una de las prioridades para lograr el desarrollo sostenible. Esto implica la integración y armonización de los objetivos y medidas de todas las políticas sectoriales, así como la armonización de las normativas nacionales con la legislación de la UE y su ejecución completa.

Los principales aspectos problemáticos en la producción tradicional de cerámica son el elevado uso de recursos naturales y energía (a menudo de fuentes no renovables), los gases de combustión y las importantes cantidades de residuos una vez finalizada la vida útil del producto. Otro problema es la necesidad de rehabilitación y recuperación de minas tras la extracción de arcilla natural [1].

Se estima que producir un metro cuadrado de baldosa cerámica requiere 21-23 kg de materias primas y 30-40 kWh de energía [2]. Se necesitan grandes cantidades de minerales arcillosos, cuarzo y feldespatos para fabricar lotes de baldosas cerámicas. La proporción de estos materiales depende de la aplicación prevista de los productos finales, que se determina principalmente en función de su comportamiento respecto a la absorción de agua y el módulo de rotura [3]. Dado que la edificación residencial mundial no ha dejado de crecer desde 2021 [4], la demanda de baldosas cerámicas, junto con el consumo de materias primas, también ha aumentado constantemente. El suministro constante y asequible de materias primas para la industria cerámica está amenazado a escala mundial, ya que los yacimientos naturales de caolinita, feldespatos y cuarzo están siendo destruidos y destrozados [5,6]. Para superar en parte esta situación, se pueden ensayar depósitos arcillosos naturales para evaluar su aptitud para la producción de cerámica industrial como único componente [7].

En su momento, se realizaron varios estudios sobre las arcillas cerámicas y refractarias de Serbia [3,7-9]. Este trabajo muestra la aplicabilidad de las arcillas serbias mediante el uso de varios diagramas ternarios en la evaluación de la calidad de los yacimientos. En este trabajo se muestran diagramas que relacionan la distribución de tamaños de partícula, la composición química y mineralógica y los diferentes tipos de arcillas. Los resultados se comparan con las áreas del gráfico definidas en estudios anteriores durante el siglo pasado, y se añaden ampliaciones y comentarios adicionales y se actualiza el gráfico. Además, por primera vez, se ha intentado aplicar diagramas ternarios para definir el área de aplicación de los productos cerámicos según las normas europeas [10].

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se investigaron 84 mezclas de arcillas naturales serbias procedentes de tres yacimientos (Crne Rovine, Šabac y Damnjanovića Brdo). Los resultados detallados y la discusión sobre dos de estos yacimientos se publicaron anteriormente [7,11]. Una vez que las muestras llegaron al laboratorio, se secaron a 100±5 °C hasta alcanzar una masa constante. A continuación, se añadió un 4 % de agua del grifo y se formaron probetas de 120x25x8 mm, empleando una prensa hidráulica. Se empleó un horno eléctrico de laboratorio con atmósfera oxidante para cocer las probetas a temperaturas de 1100, 1200, 1250 y 1300 °C con un tiempo de permanencia de 1 hora. Se aplicó el ciclo de cocción lenta definido anteriormente [11].

2.2. ENSAYOS

Las materias primas secas se someten a un procedimiento estándar que comprende el tamizado en húmedo y la precipitación para establecer la distribución de tamaños de partícula [7]. Las muestras se desmenuzaron en un molino planetario, y las fracciones con un diámetro inferior a 0,5 mm se consideraron adecuadas para las pruebas posteriores y el prensado de las muestras. Para determinar la composición química y mineralógica se utilizó la fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, FRX (Spectro Xepos), y el análisis por difracción de rayos X, DRX (Philips 1050). La metodología instrumental completa, la preparación de las muestras, los materiales de referencia y la detección de los componentes se describen en profundidad en estudios anteriores [7,11].

La absorción de agua (WA) se determinó de acuerdo con las especificaciones para baldosas cerámicas [7,12] en vacío utilizando el equipo Isovacum A 2012 de Gabtech, Italia. El módulo de rotura en tres puntos se obtuvo a temperatura ambiente utilizando el equipo Crometro CR4/E1 (Gabrielli, Italia) [7].

2.3. DIAGRAMAS TERNARIOS EN EL ESTUDIO DE LAS ARCILLAS

Los gráficos ternarios son los más eficaces para representar tres variables cuya suma es una constante. Constituyen las proporciones de los parámetros en cuanto a su posición dentro de un triángulo equilátero, lo que se consigue mediante la normalización de los datos seleccionados. La suma de las variables puede normalizarse a 1 o a 100. La aplicación más frecuente de los diagramas ternarios es en química física, pero se utilizan en geología y cerámica con los diagramas de Riley (1951), Shepard (1954) y Winkler (1954) [13-15]. Aparte de los diagramas que consideran la distribución de tamaños de partícula y las clases de sedimentos y su posible uso en cerámica, hay otros ejemplos interesantes de aplicación de los diagramas ternarios. Basándose en la composición química, hay propuestas para dividir las muestras según su color después de la cocción y el tipo de cerámica que se puede obtener [16,17]. Además, la composición mineralógica también puede distinguir la utilidad de las arcillas en la fabricación de cerámica [16].

En este estudio, además de los ejemplos habituales de diagramas ternarios, se intenta mostrar el compuesto por la temperatura de cocción, la absorción de agua y el módulo de rotura para mostrar diferentes grupos de baldosas cerámicas según su posible utilización (principalmente revestimientos y pavimentos) [10].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los intervalos de las propiedades de las materias primas se muestran en la Tabla 1. La distribución de tamaños de partícula de los materiales o de las muestras previamente preparadas puede utilizarse para clasificar las arcillas de diferentes maneras según Shepard [14] y McManus [18]. Las arcillas naturales consideradas en este estudio pertenecían por su textura principalmente a las categorías de arcilla limo arenosa y de limo arenoso (Figura 1a). Las arcillas de Šabac mostraron los tamaños de partícula más uniformes entre los tres yacimientos, con una cantidad moderada de fracciones de tamaño arcilloso.

Las arcillas de Crne Rovine y Damnjanovića Brdo serían adecuadas sobre todo para la producción de cerámica estructural de cubierta, mientras que Šabac y algunas muestras de Damnjanovića Brdo quedaban fuera de los intervalos para la cerámica tradicional, basándose en el diagrama de Winkler [15].

Según McManus [18], Figura 1b, las muestras pertenecen a las arcillas que producen baja porosidad/baja permeabilidad y moderadamente alta porosidad y permeabilidad (moderadamente bien clasificadas), lo que las hace adecuadas para la industria de la construcción [19]. Las muestras del yacimiento de Damnjanovića Brdo, que presentaban una porosidad y permeabilidad moderadamente altas, alcanzaron los valores más altos de módulo de rotura y los más bajos de absorción de agua.

Siguiendo la experiencia de la industria italiana de baldosas cerámicas [16], se esperaba que todas las arcillas naturales consideradas pertenecieran después de la cocción al grupo de las composiciones de color de cocción blanca (Figura 2). Sin embargo, las muestras también mostraban un tono gris-marrón en piezas de color relativamente pálido, mientras que el color era más oscuro con el aumento de la temperatura de cocción [7,11]. Las mezclas procedentes del yacimiento de Crne Rovine presentaron las tonalidades más oscuras después de la cocción como consecuencia de las mayores cantidades de óxidos colorantes, Figura 2. No se esperaba que ninguna de las muestras experimentara un hinchamiento según Riley [13]. El resultado no es consistente con los hallazgos de un estudio previo sobre las arcillas de Crne Rovine [11], donde se demostró que algunas de las arcillas experimentaron hinchamiento incluso durante un ciclo de cocción lento debido a la presencia de un alto contenido en materia orgánica, parámetro que no se considera en el gráfico triaxial de Riley [11].

Comparando los resultados de la mineralogía global de las arcillas aquí estudiadas y de las experiencias anteriores [16] en la Figura 3, se observa que la mayoría de las muestras pueden ser una buena elección para ser utilizadas en la producción de diferentes tipos de cerámica estructural. Algunas de las muestras de Crne Rovine y una de Šabac se encuentran fuera del área previamente determinada. Las muestras que contenían las mayores cantidades de minerales arcillosos dentro de los yacimientos estudiados eran CR17, CR7, CR6, CR1, CR3 y CR12 [11], que han demostrado su utilidad en la producción de baldosas refractarias. Por lo tanto, el área extendida propuesta para la aplicación de cerámica estructural se añade al gráfico original de Strazzera et al. [16] en la Figura 3. La muestra que contenía la mayor cantidad de cuarzo y feldespatos (C-24 en [7]) resultó ser adecuada para la producción de baldosas cerámicas, pero de menor calidad (absorción de agua superior al 5 % y módulo de rotura de 21,49 MPa tras la cocción a 1200 °C). Así pues, es posible realizar otras correcciones del gráfico mencionado, lo que requiere de más experimentación.

Descripción del parámetro	Parámetro (%)		Resultados
Distribución de tamaño de partícula	Partículas de tamaño arcilloso	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	6 64 26,8 11,8
	Partículas de tamaño limo	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	30 69 50,6 7,1
	Partículas de tamaño arena	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	3 56 22,6 9,4
Composición química	Pérdida por calcinación	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	4,18 16,21 7,14 3,14
	SiO_2	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	48,85 68,96 63,20 5,63
	Al_2O_3	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	19,10 29,18 22,21 2,62
	Fe_2O_3	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	1,03 3,33 1,79 0,53
Composición mineralógica	Filosilicatos	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	22,35 83,00 47,58 9,73
	Cuarzo+feldespatos	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	20,50 68,20 48,71 10,95
	Carbonatos	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	0,00 1,80 0,11 0,35

***Tabla 1**. Intervalos de las propiedades importantes obtenidas para las arcillas naturales cerámicas y refractarias*

Por último, se presentan los intervalos de las propiedades cerámicas más importantes de las arcillas naturales ensayadas (Tabla 2), que sirvieron de base para definir un novedoso diagrama ternario que contiene datos normalizados de la temperatura de cocción, la absorción de agua y el módulo de rotura. Con el aumento de la temperatura máxima de cocción, la absorción de agua determinada en vacío disminuye, mientras que el módulo de rotura crece, como era de esperar. Las muestras pertenecían a varios grupos según la calidad obtenida, de *L* a *G*, Tabla 2 [10].

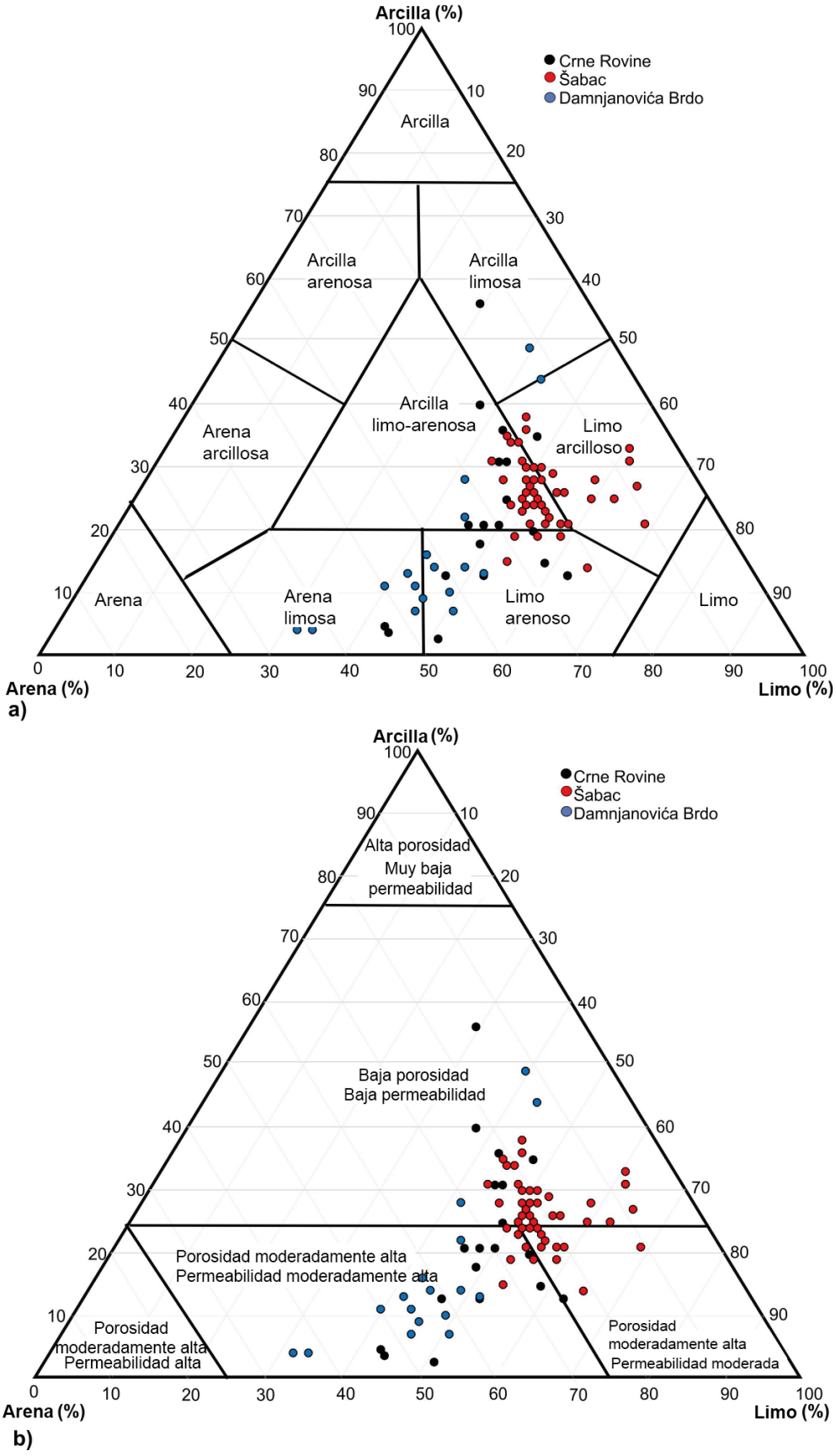

Figura 1. *Representación gráfica de las muestras analizadas siguiendo la relación entre los componentes arenosos, limosos y arcillosos según a) Shepard [12] y b) McManus [16]*

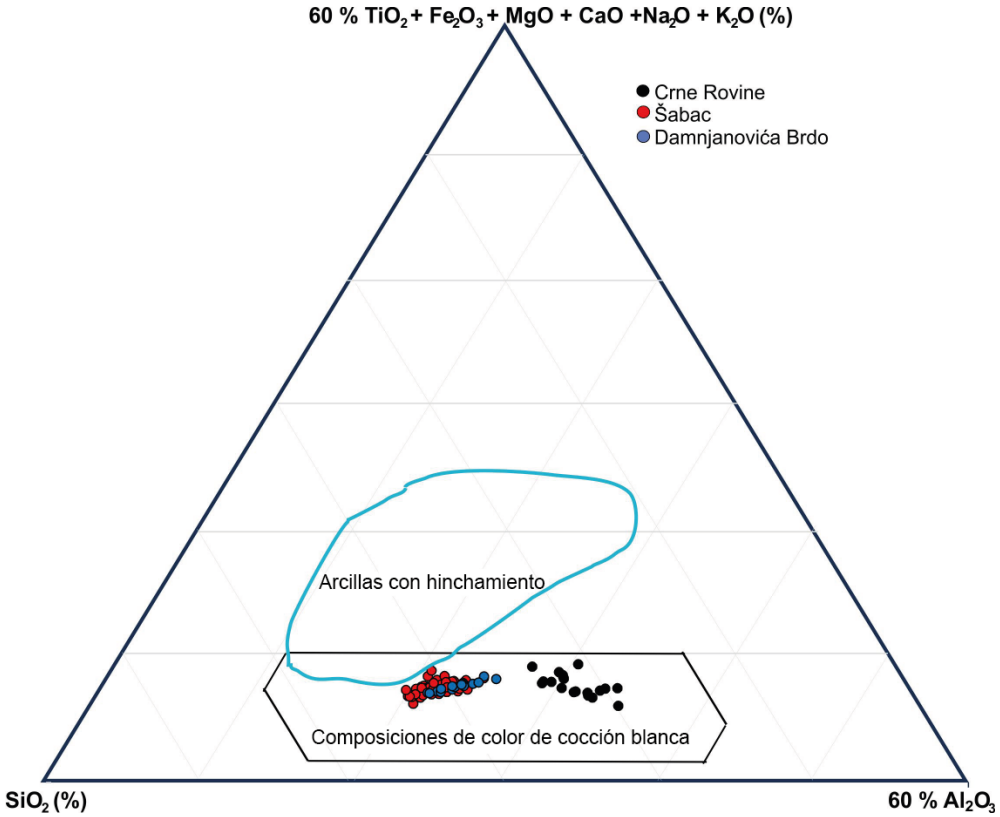

Figura 2. *Posición de las muestras ensayadas en un diagrama que sigue la relación entre la suma de óxidos colorantes y fundentes, Al_2O_3 y SiO_2*

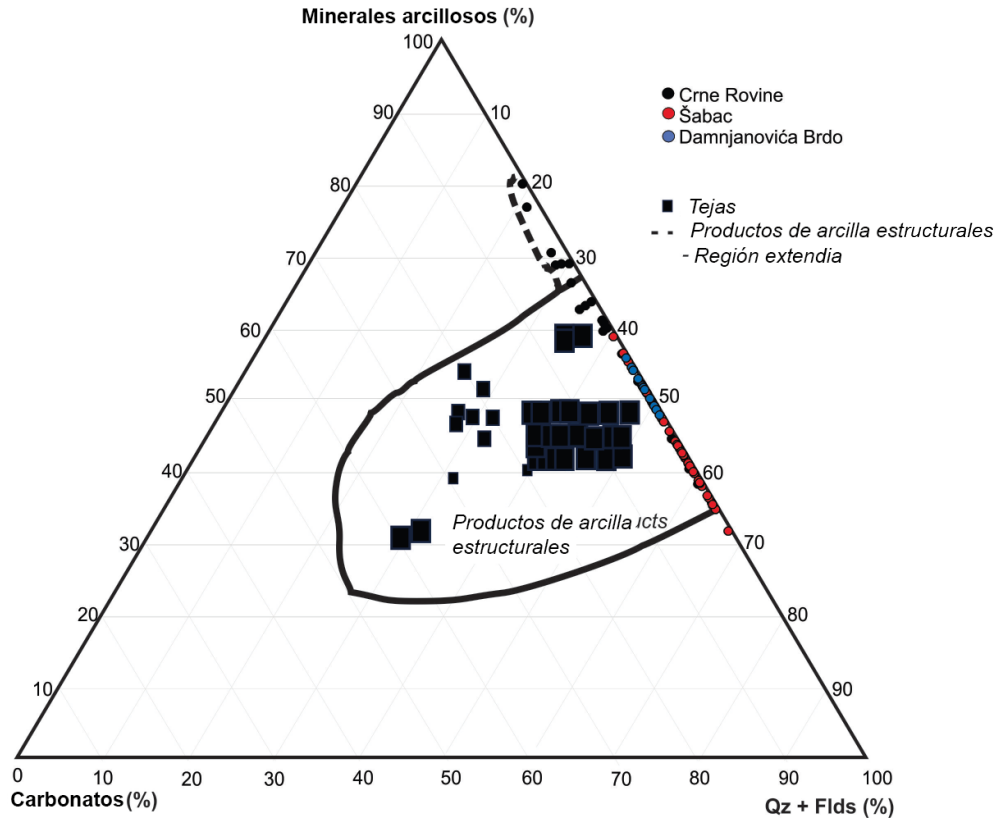

Figura 3. *Perteneciente a un grupo cerámico basado en la mineralogía global (Qz - cuarzo, Flds - feldespatos), el diagrama ampliado de Strazzera et al. [14]*

Temperatura de cocción (°C)	Valor	Módulo de rotura (MPa)	Absorción de agua (%)
1100	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	12,12 41,69 22,26 6,83	4,23 11,41 8,12 1,42
1200	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	17,32 52,12 31,08 7,65	0,15 7,38 4,13 1,38
1250	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	19,46 52,25 34,06 7,66	0,10 6,93 3,09 1,38
1300	Mínimo Máximo Media Desviación estándar	27,16 53,60 40,74 6,82	1,42 6,77 3,81 1,36
Valores definidos por la norma SRPS EN ISO 14411 [10]			
Anexo G		≥ 35	≤ 0,5 %
Anexo H		≥ 30	0,5 – 3 %
Anexo J		≥ 22	3 – 6 %
Anexo K		≥ 18	6 – 10 %
Anexo L		≥ 15	> 10 %

Tabla 2. *Intervalos de las propiedades cerámicas de las muestras cocidas y valores estándar definidos para las baldosas de espesor inferior a 7,5 mm*

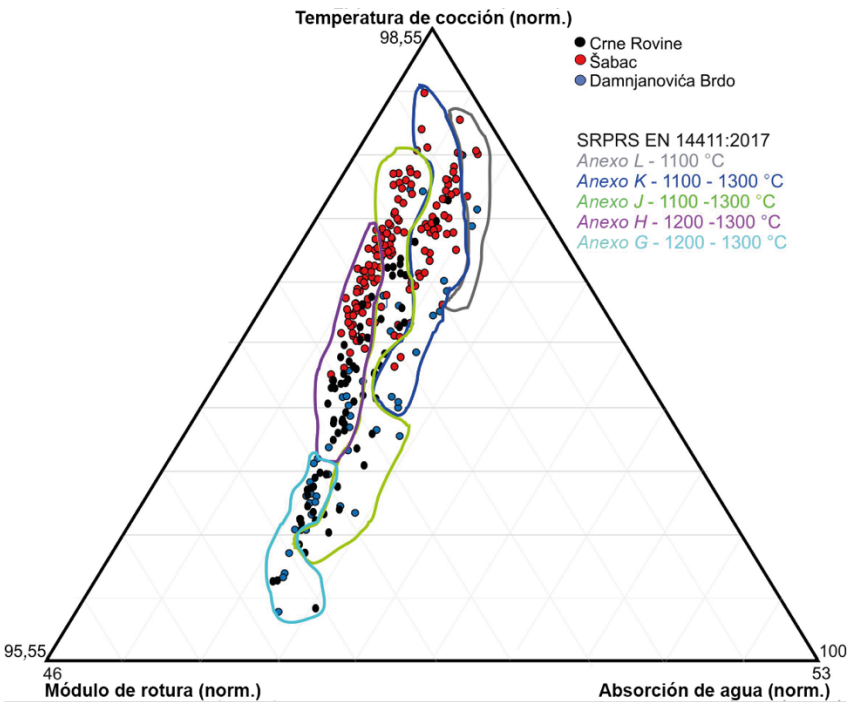

Figura 4. *Agrupación de las muestras según SRPS EN 14411 [10]*

4. CONCLUSIONES

En este estudio, las arcillas cerámicas y refractarias de los 3 yacimientos de Serbia se presentan utilizando los distintos tipos de diagramas ternarios que muestran la posición de las muestras según el análisis granulométrico, y también la composición química y mineralógica global. Los resultados se comparan y confrontan con las conocidas zonas establecidas anteriormente en esos diagramas en relación con la aplicabilidad de las arcillas en la industria cerámica. Basándose en los resultados anteriores, parecía que se podían producir soportes cerámicos de color de cocción blanco sin hinchamiento, lo que no era del todo cierto. El color de los productos variaba y contenía matices pardos, mientras que algunas de las muestras que contenían materia orgánica experimentaban hinchamiento incluso en un ciclo de cocción lento.

Además, se muestra y propone un novedoso diagrama ternario para mostrar las áreas de los tipos de baldosas definidos por la normativa EN.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo cuenta con la financiación del Ministerio de Ciencia y Desarrollo Tecnológico de la República de Serbia, Contrato Nº 451-03-47/2023-02/200012. Los autores agradecen también el apoyo de la Comisión Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile (CONICYT) [FONDECYT REGULAR beca número 1180414].

BIBLIOGRAFÍA

[1] ZANELLI, C.; CONTE, S.; MOLINARI, C.; SOLDATI, R.; DONDI, M. Waste recycling in ceramic tiles: a technological outlook. Resour. Conserv. Recycl., 168, 105289, 2021.

[2] WANG, Y.; LIU, Y.; CUI, S.; SUN, B.; GONG, X.; GAO, F.; WANG, Z. Comparative life cycle assessment of different fuel scenarios and milling technologies for ceramic tile production: A case study in China. J. Clean. Prod., 273, 122846, 2020.

[3] VASIĆ, M.V.; MIJATOVIĆ, N.; RADOJEVIĆ, Z. Aplitic granite waste as raw material for the production of outdoor ceramic floor tiles. Materials, 15(9), 3145, 2022.

[4] Global Ceramic Tiles Market and Industry statistics, disponible en https://cerampakhsh.com/en/blog/global-ceramic-tile-market (accedido por última vez el 08/15/23)

[5] DONDI, M. Feldspathic fluxes for ceramics: Sources, production trends and technological value. Resour. Conserv. Recycl., 133, 191-205, 2018.

[6] DONDI, M.; GARCÍA-TEN, J.; RAMBALDI, E., et al. Resource efficiency versus market trends in the ceramic tile industry: Effect on the supply chain in Italy and Spain. Resour. Conserv. Recycl., 168, 105271, 2021.

[7] VASIĆ, M.V.; PEZO, L.; VASIĆ, M.R., et al. What is the most relevant method for water absorption determination in ceramic tiles produced by illitic-kaolinitic clays? The mystery behind the gresification diagram. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 61(3), 241-251, 2022.

[8] FILIPOVIĆ-PETROVIĆ, L.; STANOJEVIĆ, D.; ANTONIJEVIĆ-NIKOLIĆ, M.; MIJIĆ, Lj. Mineraloška, fizičko-hemijska i keramička svojstva gline Brezaci, (en Serbio) Zaštita Materijala, 59(1), 39-44, 2018.

[9] RADOSAVLJEVIĆ, S.; STOJANOVIĆ, J.; RADOSAVLJEVIĆ-MIHAJLOVIĆ, A., et al. Ceramic clays from the western part of the Tamnava tertiary basin, Serbia: deposits and clay types. Ann. Geol. Penins. Balk., 75(1), 75-83, 2014.

[10] SRPRS EN 14411:2017, Ceramic Tiles - Definition, classification, characteristics assessment and verification of constancy of performance and marking.

[11] VASIĆ, M.V.; RADOVANOVIĆ, L; PEZO, L; et al. Raw kaolinitic–illitic clays as high-mechanical-performance hydraulically pressed refractories. J. Therm. Anal. Calorim., 148, 1783-1803, 2023.

[12] SRPS EN ISO 10545-3. Ceramic tiles—part 3: determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. Serbia: Institute for Standardization of Serbia; 2018.

[13] RILEY, C.M. Relation of chemical properties to the bloating of clays. J. Am. Ceram. Soc., 34(4), 121-128, 1951.

[14] SHEPARD, F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. J. Sediment. Petrol., 24(3), 151- 158, 1954.

[15] WINKLER, H.G.F. Bedeutung der Korngrössen-verteilung und Mineral-bestandes von tonnen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. Ber. Der DKG, 31, 337–343, 1954.

[16] STRAZZERA, B.; DONDI, M.; MARSIGLI, M. Composition and ceramic properties of Tertiary clays from southern Sardinia (Italy). Appl. Clay Sci., 12, 247-266, 1997.

[17] PILTZ, G. Untersuchung der Möglichkeiten der Aufhellung der Brennfarben von Ziegelrohstoffen. Westdt. Verl., Köln, 44 S.m.Abb. Nordrhein-Westfalen: Forschungsberichte, 1964.

[18] McMANUS, J. Grain size distribution and interpretation. En: Tucker, M.E. (Ed.), Techniques in Sedimentology. Blackwell, Oxford, pp. 63–85, 1988.

[19] NDJIGUI, P.-D.; MBEY, J.A.; FADIL-DJENABOU, S.; et al. Characteristics of Kaolinitic Raw Materials from the Lokoundje River (Kribi, Cameroon) for Ceramic Applications. Appl. Sci. 2021, 11, 6118.