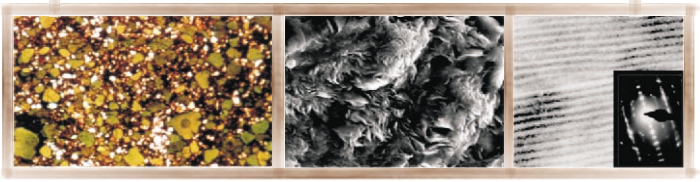
XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas

PROGRAMA

Baeza (Jaén)
del 22 al 26 de Octubre de 2001



Curso de

Materias primas y métodos de producción de materiales cerámicos

ORGANIZAN

Sociedad Española de Arcillas

Universidad Internacional de Andalucía

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Universidad de Jaén

SEA 2001

XVI Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas

Baeza (Jaén), del 24 al 26 de Octubre de 2001

Programa

MATERIAS PRIMAS Y MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

Ponencias presentadas al curso “Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos” celebrado en Baeza (Jaén) del 22 al 26 de octubre de 2001

Arcillas de uso cerámico.
Sanfeliu Montolio T, Cepriá JJ

Alteración de pizarras: mineralogía, propiedades y aplicaciones en la industria cerámica.
Parras J

Caolines cerámicos y arcillas caoliníferas.
Galán E

Le materie prime dell’industria ceramica italiana.
Dondi M, Fabbri B

Materias primas del área de Bailén. Impacto ambiental de explotaciones.
González I

Esmaltes y pigmentos cerámicos.
Carda Castelló JB

El procesado cerámico.
Sánchez CJ

La cocción - la última etapa del proceso cerámico.
Amorós JL, Orts MJ

Defectos en ladrillos.
García Verduch A

Innovación de productos cerámicos.
Nebot-Díaz I

Efluentes contaminantes en la industria cerámica.
Monfort E, Celades I, Velasco P

Le metodologie mineralogico-petrografiche e chimiche nello studio delle ceramiche antiche.
Falcone R

Análisis arqueométrico de los vidriados cerámicos.
Molera J

ARCILLAS DE USO CERÁMICO

Sanfeliu T, Cepriá JJ

Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Universidad Jaume I. Castellón.

1. Introducción. Concepto de arcilla.

La cerámica es una de las más antiguas actividades del hombre, siendo una de las primeras industrias y que además ha perdurado hasta nuestros días, convirtiéndose de hecho, en algunas partes de España, en uno de los principales motores de desarrollo económico.

La cerámica es el producto final de un proceso industrial (proceso cerámico) en el que se transforman unos materiales de partida (materias primas) compuestos fundamentalmente por arcillas.

El término arcilla presenta una cierta complejidad, ya que oscila en torno a dos conceptos, fundamentados en la mineralogía y en el tamaño de partícula. Según el criterio granulométrico se considera arcilla toda fracción integrada por minerales cuyo tamaño de grano (isodiámetro) sea inferior a 2 micras.

Desde el punto de vista mineralógico, se considera arcilla a aquellos minerales de la subclase filosilicatos cuyas capas de tetraedros de SiO_4 y octaedros de AlO_6 están apiladas y unidas por enlaces de tipo residual o por moléculas de agua y que en caso de presentar cationes entre estas capas, éstos no constituyen elemento estructural interlaminar. La realidad nos muestra que en muchas ocasiones ambos criterios se solapan, toda vez que los minerales que pertenecen a los filosilicatos arcillosos muestran siempre tamaños de grano inferiores a 2 micras, si bien otros minerales (cuarzo, por ejemplo) pueden ser considerados arcilla granulométricamente, aunque no lo sean mineralógicamente. Para ordenar estas ideas, los comités de nomenclatura de la

AIPEA y la CMS propusieron una definición para el término “arcilla” y otra para el término “mineral de la arcilla” (Guggenheim y Martin 1995):

- “Arcilla”: Material natural compuesto fundamentalmente por minerales de granulometría fina, que presenta generalmente un comportamiento plástico con contenidos apropiados de agua y que endurece tras el secado o la cocción. Las fases asociadas de la arcilla pueden incluir a materiales que no proporcionen plasticidad y a la materia orgánica.

- “Mineral de la arcilla”: Minerales del grupo de los filosilicatos, que imparten plasticidad y que endurecen con el secado o la cocción.

En estas definiciones se pone de manifiesto que el término “mineral de la arcilla” no es cualquier mineral presente en las arcillas, sino aquellos que poseen determinadas propiedades plásticas, esto es, los filosilicatos, sin embargo, reducir el término “mineral de la arcilla” a filosilicatos como se ha venido haciendo tradicionalmente, privaría de mostrar la relación existente entre las propiedades de las arcillas y las de sus minerales constituyentes.

Las arcillas son una importante fuente de materias primas para la industria actual, con infinidad de aplicaciones que incluyen desde los tradicionales materiales de construcción hasta la industria de alta tecnología. En las siguientes líneas nos vamos a centrar en los materiales arcillosos utilizados como materia prima en la industria cerámica; ladrillería, sanitarios y esencialmente en el sector de pavimentos y revestimientos cerámicos, dada la importancia y volumen de producción que el sector tiene en España.

2. Clasificación de arcillas

Las arcillas se pueden clasificar desde distintos puntos de vista, según sean los criterios utilizados, geológico, mineralógico, según sus propiedades físico-químicas o de acuerdo con su uso. No obstante, nos vamos a centrar en una

clasificación basada en sus propiedades fisicas y por tanto, en su aplicabilidad en la industria cerámica.

Las rocas arcillosas están compuestas además de por minerales de la arcilla (caolinitas, illita montmorillonitas, cloritas e interestratificados de distintas composiciones), por distintas proporciones de cuarzo, carbonatos, feldespatos, biotita, moscovita, compuestos de hierro y titanio, sales solubles, materia orgánica y residuos carbonosos. La naturaleza de los minerales de la arcilla y las proporciones relativas del resto de componentes condicionarán la respuesta de las arcillas durante el proceso cerámico.

En función de esto, las arcillas utilizadas en la industria cerámica se pueden dividir en tres grandes grupos (Barba *et al.* 1997):

a) Caolines o China-clays

Tienen una composición eminentemente caolinítica, generalmente resultado de un proceso de beneficio y concentración de este mineral a partir de una roca arcillosa rica en este mineral. Su característica principal es su color blanco o crema tras cocción y su refractariedad.

b) Arcillas de color blanco tras cocción:

- Ball Clays. De composición caolinítico-illíticas, son altamente plásticas y fácilmente dispersables en agua, son blancas tras cocción, independientemente de su color natural, más o menos oscuro, en función del contenido variable en materia orgánica.

- Fire Clays. Son arcillas refractarias que, tras molienda, pueden presentar comportamientos plásticos.

- Flint Clays. Compuestas por caolinita de alto grado de cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, lo que condiciona su plasticidad y su dureza y densidad.

c) Arcillas de color rojo tras cocción

- Arcillas refractarias. De propiedades muy variables, su única característica común es el comportamiento refractario.

- Arcillas fundentes. Se clasifican según su contenido en carbonatos en arcillas de bajo (<5% en peso), medio (5-15%) y alto (>15%) contenido en carbonatos.

3. Materias primas cerámicas

3.1. Caolín.

El caolín es una roca blanca o ligeramente coloreada con una composición rica en minerales de la arcilla, predominantemente del grupo de las kanditas y esencialmente caolinítica. El caolín utilizado en la industria es un producto resultado del concentrado de este filosilicato y pequeñas cantidades de cuarzo, feldespatos, micas y óxidos de hierro. Su utilización depende de sus propiedades de blancura, ausencia de toxicidad, inercia ante productos químicos, etc.

En la industria cerámica se utiliza en proporciones de entre el 5 y 20 % en peso para mejorar la blancura del producto final y en algunos casos para reducir las deformaciones durante el proceso de cocción de los pavimentos y revestimientos cerámicos dado su bajo coeficiente de dilatación.

Además del sector de pavimentos y revestimentos, en la industria cerámica es utilizado en la fabricación de porcelana sanitaria, de mesa, loza y fritas y esmaltes cerámicos. Su origen se debe a la alteración (hidrotermalismo o meteorización) de rocas igneas que contengan minerales fácilmente alterables y

ricos en sílice y aluminio, como los feldespatos. Los yacimientos pueden ser primarios, localizados en el lugar de la alteración, o secundarios (detríticos), cuando han sufrido procesos de transporte.

Yacimientos

a) Yacimientos de caolín en España

Se pueden asociar en tres grandes grupos:

1.- Caolines del Cretácico inferior de la Cordillera Ibérica

Están asociados a las facies Weald y Utrillas (Mesa 1992) y son sedimentos continentales arenoso-lutíticos originados a partir de la erosión del basamento hercínico de la Cordillera Ibérica en etapas regresivas. Poseen proporciones no muy altas de caolín, generalmente inferiores al 10% en peso. Los principales yacimientos explotables de la Cordillera Ibérica se localizan en su sector central (Sur de Teruel, Villel, Riodeva; Cuenca-Guadalajara, Talayuelas, Santa Cruz de Moya, Carbonera, Reillo, Peñalén o Pobeda de la Sierra) y oriental (N de Valencia, Villar del Arzobispo, Higueruelas,… y Sur de Castellón, Onda, Fanzara, Altura), (Galán y Espinosa de los Monteros 1974).

2.- Caolines ligados a granitoides y rocas metamórficas

Son de menor importancia que los localizados en la Cordillera Ibérica y se encuentran asociados a la meteorización superficial de las masas graníticas, dando niveles de escasa potencia que evolucionan litológicamente de forma gradual en profundidad a la roca madre inalterada. La presencia de fracturas con circulación de fluidos hidrotermales puede favorecer la presencia de potencias económicamente rentables. En la actualidad se explotan los yacimientos de caolín de Zamora para el sector de pavimentos y gres porcelánico, con el fin de mejorar la blancura del producto final.

3.- Caolines ligados a rocas volcánicas

Los caolines de Burela (Lugo) son los únicos de este tipo de yacimientos (Mesa 1992). Proceden de la alteración de rocas volcánicas de tipo félsico. Poseen un bajo contenido en hierro, lo que les confiere una gran pureza. Son utilizadas para la fabriación de loza y porcelana.

b) Otros yaciminetos de caolín

Existe un importante número de paises productores de caolín, si bien los más importantes son UK, EEUU, China, Alemania, Francia y Ucrania (Galán y Espinosa de los Monteros 1974).

En España se importan los caolines procedentes del Reino Unido y Francia, fundamentalmente en el sector de pavimentos y revestimientos cerámicos. Los caolines del Reino Unido se sitúan en la región de Devon, al SE de Inglaterra y se originaron por alteración hidrotermal y neumatolítica de rocas graníticas. Es un caolín de alta calidad y gran rentabilidad, que convierte al Reino Unido en el primer exportador mundial.

Los caolines franceses se localizan en el Macizo Central y en Bretaña y están generados por alteración hidrotermal de granitoides (Bretaña) y por meteorización de enas feldespáticas y laterización (Macizo Central).

3.2. Arcillas de cocción blanca.

Poseen contenidos altos en minerales del grupo de las Kanditas y contenidos inferiores al 3% en peso de óxidos de hierro. Entre el grupo de minerales de la arcilla destacan las illitas y montmorillonitas, que pueden estar en proporciones elevadas, acompañadas de cuarzo y micas. Puntualmente pueden aparecer pequeñas concentraciones de pirita o yeso que devalúan el producto.

Se utilizan para la fabricación de pavimentos, ladrillería de alta calidad, loza, porcelana sanitaria y materiales refractarios y resistentes a los ácidos.

3.2.1. Ball Clays

Este tipo de arcillas se caracterizan por presentar una elevada plasticidad y color blanco tras cocción. Están constituidas por caolinita de baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, illita, montmorillonitas y cuarzo con proporciones variables de materia orgánica (Jordán *et al.* 2000), bien en forma coloidal o como pequeñas impurezas carbonosas, que les confiere un aspecto más o menos oscuro en función de su cantidad. Su origen es sedimentario y no ha sufrido una diagénesis profunda o metamorfismo, que generaría pizarrosidad que limitaría la plasticidad de estos materiales, convirtiéndolas en otros tipos de arcillas de cocción blanca (fire o flint clays).

Yacimientos

a) Yacimientos de Ball Clays en España

La zona más importante de yacimientos de este tipo de arcillas está en el sector central de la Cordillera Ibérica, en la provincia de Teruel. Se trata de arenas y arcillas de las formaciones Escucha y Utrillas (Albiense), generadas por la meteorización y posterior erosión del basamento hercínico en un momento de reactivación tectónica y retirada del mar bajo un clima cálido y húmedo. En el sector oriental de la cordillera (Villar del Arzobispo, Valencia) se explotan arcillas de tipo Ball Clay en yacimientos similares a los de Teruel, algo más plásticas pero más arenosas y con una distribución de potencias más irregular y con presencia de sulfatos, que rebajan su interés económico cuando aparecen (Barba *et al.* 1997).

b) Otros yacimientos

Los yacimientos de Ball Clays *s.s.* en el mundo se reducen a UK, EEUU, la República Checa y Ukrania. Los yacimientos más importantes son los de UK. Se sitúan en las regiones de Devon y Dorset (SO de Inglaterra), representando la principal fuente de importación de este tipo de arcillas para el sector de pavimento y revestimiento cerámico español, debido al precio competitivo (por su

bajo coste de producción y transporte) y su alta calidad. Se originan por la caolinización de los feldespatos de los granitos hercínicos y posterior erosión y transporte. El depósito posterior, de edades Eoceno-Oligoceno, tuvo lugar en ambientes lacustres y palustres originando los actuales yacimientos, en los que las arcillas se intercalan con niveles arenosos y lignitos.

Estas arcillas presentan un amplio rango de variación en su composición, por lo que se hace necesario un proceso de mezclado que homogeneice el producto para su venta.

3.2.2. Fire Clays

Su característica definitoria es su carácter refractario, pudiendo soportar temperaturas superiores a 1500º. Este comportamiento responde a unos bajos contenidos en óxidos e hidróxidos de hierro, magnesio y álcalis. Se compone principalmente de caolinita, pudiendo contener pequeñas proporciones de silex, etc.

Su utilización se reduce a la industria de refractarios, notablemente reducida debido a los avances tecnológicos del sector.

Yacimientos

Estas arcillas se asocian en series límnicas y parálicas con el carbón en Europa y el Este de EEUU.

a) Yacimientos de Fire Clays en España

Los principales depósitos están en Valencia (Losa del Obispo), son arcillas de carácter refractario en los que la caolinita presenta una estructura ordenada que le resta plasticidad (y por tanto aplicaciones).

b) Otros yacimientos

En Europa, Francia es uno de los principales productores de Fire Clays, estando los centros productores más destacados en las cuencas de Provins y Charente.

La ausencia de componentes alcalinos de estas arcillas y el alto contenido en caolinita le confiere su fuerte carácter refractario, además, la presencia de montmorillonita favorece una alta plasticidad interesante desde el punto de vista industrial.

Los yacimientos franceses se originaron en depósitos de carácter fluvio-lacustre de edad Oligoceno procedentes de la erosión de los materiales paleozóicos del macizo central francés.

3.2.3. Flint-Clays

Estas arcillas tienen un marcado carácer refractario debido al bajo contenido en hierro y álcalis y una dureza destacable dado que la caolinita se presenta con un apreciable grado de cristalinidad.

Su utilización es casi exclusiva para la fabricación de chamota en la industria cerámica refractaria de alta calidad.

Yacimientos

En España existen arcillas de tipo Flint Clays en Asturias, en la Sierra de Pedroso, donde las arcillas ordovícicas de composición caolinítica sufrieron un metamorfismo regional que las convirtió en un material compacto y denso (Mesa 1992). En el yacimiento, las arcillas aparecen interestratificadas con la cuarcita armonicana, presentando una gran continuidad lateral.

3.3. Arcillas de cocción roja

Este tipo de arcillas presentan una composición illítica con contenidos variables en caolinita, clorita, cuarzo, micas y otros componentes como hematites, pirita y materia carbonosa.

Se utiliza en dos grandes sectores, el de ladrillería y tejas y el de pavimentos y revestimientos cerámicos. La principal diferencia entre las arcillas utilizadas en ambos sectores está en la calidad, las primeras no requieren demasiadas exigencias de calidad, tolerándose la presencia de impurezas como carbón, yeso o carbonatos.

Esta diferencia implica que los yacimientos de arcillas utilizadas en ladrillería se localizan en las proximidades de los centros de producción, siendo en España muy importantes las reservas de este tipo de materiales (González 1992).

En el sector del pavimento y revestimiento cerámico, las exigencias de calidad son mayores, el número de explotaciones es menor y pueden localizarse a mayores distancias de las áreas de producción. Dentro de este uso, las arcillas de cocción roja se subdividen en dos grupos en función de su comportamiento durante la cocción, arcillas refractarias y arcillas fundentes.

3.3.1. Arcillas refractarias

Poseen las mismas características que las arcillas refractarias de cocción blanca salvo que los contenidos superiores en óxidos de hierro y titanio les confieren una coloración rojiza tras cocción.

Las principales explotaciones de estos materiales se localizan en la Cordillera Ibérica Central, en la provincia de Teruel (Cañada de Verich y cuencas de Oliete-Ariño y Montalbán).

3.3.2. Arcillas fundentes

Se pueden subclasificar según el contenido en carbonatos en:

- Arcillas de bajo contenido en carbonatos (<5% en peso)
- Arcillas de contenido medio en carbonatos (5-15 % en peso)
- Arcillas de alto contenido en carbonatos (>15% en peso)

• *Arcillas de bajo contenido en carbonatos*

Son arcillas illíticas, bien puras o con contenidos variables en caolinita o clorita. Pueden tener tambien materia orgánica. Se utilizan en el sector cerámico valenciano para la fabricación de pavimentos gresificados. En este sector se distinguen 3 tipologías de arcillas, correspondientes a otros tantos yacimientos: tipo Moró, Galve o Villar, correspondientes a yacimientos situados en Castellón, Teruel y Valencia respectivamente.

Las arcillas del tipo Moró son arcillas del Buntsandstein de las proximidades de Castellón. Se caracterizan por tener una composición illítica predominante con caolinita, si bien pueden contener proporciones variables de clorita. Igualmente posee altos contenidos de hematites y cuarzo (Bastida *et al.* 1982, Martin *et al.* 1999).

Las arcillas de tipo Galve corresponden a la facies Weald de la cuenca minera turolense. Son arcillas illíticas con contenidos bajos en materia orgánica y moderados en hematites (Bastida *et al.* 1984), que hace que en general predomine el rojo en crudo.

Las arcillas de tipo Villar corresponden al Weald y a las facies Utrillas de la Cordillera Ibérica Oriental, en la provincia de Valencia. Son arcillas illítico-caoliníferas (Escardino *et al.* 1977). Los yacimientos más importantes son los de Villar del Arzobispo-Higueruelas, donde se alternan las arcillas con arenas caoliníferas.

• *Arcillas de contenido medio en carbonatos*

Corresponde a las facies Weald y Utrillas de Chulilla (Valencia). Son arcillas illíticas, con feldespatos y micas que le confiere un comportamiento fundente. Se utiliza en la industria cerámica para la fabricación de baldosas de revestimiento poroso, dado su bajo coeficiente de dilatación térmica.

• *Arcillas de alto contenido en carbonatos*

Son arcillas illíticas con clorita y/o montmorillonita, arcillas siempre muy degradadas, lo que les confiere una importante plasticidad. Se utilizan en la fabricación de baldosas de revestimientos porosos. Las arcillas de este tipo que más se explotan para la industria cerámica del azulejo están en las cuencas terciarias de la provincia de Castellón, depositadas en ambientes palustres-lacustres. Los yacimientos característicos y de importancia económica son los de Mas Vell, Sichar y Araya (Castellón), (Sanfeliu 1991).

4. Las arcillas cerámicas del registro sedimentario

4.1. Arcillas paleozóicas

Por sus características geológicas, el Paleozóico contiene escasas unidades susceptibles de ser explotadas para la industria cerámica. Las deformaciones Hercínica y Alpina han producido en muchos casos, un metamorfismo de intensidad variable en las unidades pelíticas reduciendo su número. En partes del interior del Macizo Ibérico existen algunas unidades arcillosas en Ciudad Real y Extremadura que pueden ser susceptibles de explotación.

4.2. Arcillas permotriásicas

Las Facies Buntsandstein corresponden a depósitos continentales desarrollados ampliamente en la Cordillera Ibérica. Los niveles arcillosos se localizan en las partes distales de la cuenca, provincias de Castellón y Valencia, siendo de interés económico en el sector del pavimento y revestimiento cerámico (arcilla tipo Moró). Su interés radica en las grandes potencias de la serie

permotriásica (hasta 700 m), y en la que, además, predomina la facies lutítica. Las unidades explotadas en la actualidad y susceptibles de explotación son la Fm. Alcotas y la Fm. Eslida, ambas separadas por una unidad de areniscas, Fm. Cañizar (López-Gómez y Arche 1992).

4.3. Arcillas Cretácicas

Las principales reservas y explotaciones de arcillas cretácicas se localizan en la cuenca Ibérica, desde Valencia hasta Cantabria. Las explotaciones y reservas se localizan en Valencia, Castellón, Teruel, Soria, Burgos, La Rioja y Cantabria. Los niveles explotados corresponden a sendos episodios de sedimentación continental en un periodo (Cretácico), en el que predominó la influencia marina, éstas son, las Facies Weald y las Facies Utrillas, correspondientes al Hauteriviense-Barremiense basal y Albiense, respectivamente.

4.3.1. Facies Weald

Corresponden a la implantación de medios fluviales sobre las amplias plataformas carbonatadas desarrolladas en el Jurásico de la Ibérica. El Weald, por su carácter de depósito sintectónico, muestra amplias variaciones de potencias en función del control tectónico de las cuencas, caso de la cuenca de Cameros (La Rioja), donde las potencias alcanzan varios miles de metros. Los principales yacimientos de arcillas se localizan en Teruel y Valencia y corresponden a la Fm. Camarillas y a la Fm. El Collado respectivamente, ambas unidades muestran en estos sectores potencias importantes y un predominio de la fracción fina en su litología.

4.3.2. Facies Utrillas

De predominio arenoso, en determinados puntos de la Cordillera Ibérica muestra una predominancia de la fracción fina. Tiene un importante carácter extensivo y se localiza en toda la orla mesozóica occidental del Macizo Ibérico. Está representada por la Fm. Utrillas y se explota en Teruel, Valencia y

Guadalajara para el beneficio de caolín y arcillas de pasta blanca para revestimientos cerámicos y sanitarios principalmente.

4.3.3. Otras unidades explotadas

En la provincia de Castellón se extraen de forma puntual pero intensiva la Fm. Morella (conocida como capas rojas de Morella), de edad Barremiense (Salas 1987), utilizándose en el sector de pavimentos y revestimientos cerámicos.

4.4. Arcillas Terciarias

Son, con mucho, las más importantes por su amplia distribución geográfica, variedad de propiedades fisico-químicas y mineralógicas y especialmente, de reservas. Suponen la mayor cantidad de reservas de este material.

Estas arcillas han sido y son explotadas de forma intensiva en la industria de ladrillería y tejas, existiendo explotaciones de este tipo en numerosas localidades de las grandes cuencas terciarias, siendo imposible detallar todos estos yacimientos y explotaciones. En general, su explotación se ve limitada por el coste del transporte, lo que hace que los yacimientos extracción lo sean en las proximidades de los centros productores de las poblaciones industriales. Las arcillas terciarias, empleadas mayoritariamente en la industria ladrillera requiere menores exigencias de calidad, con lo que la presencia de impurezas como las sales (yeso, fundamentalmente) o materia carbonosa, es un limitador de la calidad que puede hacer inservible una unidad litológica arcillosa.

Las unidades arcillosas del Terciario se asocian como es lógico a las grandes cuencas terciarias de la Península, Ebro, Tajo, Duero y Guadalquivir, si bien también existen importantes yacimientos en depresiones terciarias de menor entidad, como Calatayud-Teruel, Guadix-Baza, Cáceres, Alcoy, etc., a continuación se detallan las más importantes:

- La cuenca del Guadalquivir es un importante centro productor de arcillas destinadas a la producción de materiales de costrucción, en concreto las provincias de Sevilla, Jaen y Huelva. Las arcillas son de edad Mioceno-Plioceno y son de origen marino. El principal centro productor se localiza en Bailén, centrado en la industria del ladrillo.

- La cuenca del Tajo tiene una producción orientada al autoabastecimiento del centro de la Península. Las principales explotaciones se localizan en las provincias de Madrid y Toledo (esta última produce el 11% de la producción nacional de ladrillos) y se centran en productos de escasa elaboración (ladrillería). Se trata de unidades correspondientes al Mioceno, cuyas litologías varían desde las arcillosas a las evaporíticas con contenidos variables en carbonatos, corresponden a sedimentos continentales aluviales y lacustres del relleno miocénico.

- La cuenca del Duero, comprende materiales de gran variedad litológica siendo las unidades arcillosas y margosas abundantes en el Neógeno. Las arcillas proceden en gran medida de la meteorización y erosión del Macizo Hespérico, una alteración de carácter caolinizante. La industria cerámica se centra en la ladrillería, representando el 14% de la producción nacional en este sector, con centros productores en Burgos y Salamanca y Segovia.

- La cuenca del Ebro es un área de tradicional aprovechamiento de arcillas como fuente de materias primas para la construcción, empleándose mayoritariamente en la fabricación de ladrillos y tejas. Pequeñas proporciones se emplean en alfarería. Las unidades arcillosas corresponden al Oligoceno-Mioceno y se asocian lateralmente a los detríticos más gruesos procedentes de la erosión de ambos márgenes de la cuenca (Pirineos y Cordillera Ibérica) y a las facies lacustres carbonatado-evaporíticas del centro de la cuenca. Las principales áreas de explotación-producción están en Zaragoza, Navarra y La Rioja.

- Otras pequeñas cuencas de mucha menor importancia areal muestran, en cambio, una gran importancia económica por su proximidad a centros productores. Este es el caso de la provincia de Castellón. La cuenca de Alcora-Ribesalbes, generada durante el periodo distensivo que afectó la zona durante el Neógeno, contiene importantes reservas de arcillas que se explotan de manera intensiva (Araya, Mas Vell y Sitjar y Segorbe) para el sector del pavimento y revestimiento cerámico. Existen además otras cuencas terciarias de pequeño tamaño donde se explotan arcillas para su uso como materiales de construcción, se sitúan en Gerona (Ampurdán), Barcelona (Vallés-Penedés), Murcia y Almería.

5. Importancia económica del sector cerámico en España

La industria azulejera está concentrada en la provincia de Castellón, representando más del 94% de la producción nacional.

La producción del sector azulejero de Castellón en el año 2000 fue de 621 millón de m^2.

El valor de las exportaciones españolas, realizadas a 177 paises ascendió a 301.493 millones de pesetas, y las ventas nacionales alcanzaron la cifra de 237.750 millones de pesetas.

El empleo estimado en el sector supera los 23.000 trabajadores y existen más de 4.000 empleos indirectos.

Estos datos demuestran la importancia del sector en la economia castellonense y en el conjunto de la economia nacional.

Referencias

1. Barba A, Beltrán V, Feliu C, García J, Ginés F, Sánchez, E, Sanz V (1997) Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Castellón. Instituto de Tecnología Cerámica-AICE. 292 p.
2. Bastida J (1982) Significación geológica de la mineralogía de las rocas arcillosas de la provincia de Castellón. Bol Soc Esp Min 5: 209-219.
3. Escardino A, Enrique JE, Ramos E (1977) Arcillas cerámicas de la Región Valenciana. Estudio de algunas arcillas empleadas en la fabricación de azulejos en la provincia de Castellón y Valencia. Cerámica Información 37: 305-310.
4. Galán E, Espinosa de los Monteros J (1974) El caolín en España, características, identificación y ensayos cerámicos. Bol Soc Esp Ceram Vidrio. Madrid. 230p.
5. González I (1992) Arcillas comunes. En: Recursos minerales de España, J García Guinea, J Martinez Frías (eds). CSIC. Madrid: 95-82.
6. Guggenheim S, Martin RY (1995) Definition of Clay and Clay Minerals: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. Clays Clay Miner 43:255-256.
7. Jordán MM, Sanfeliu T, de la Fuente C, Queralt I (2000) Mineralogía de la fracción fina de sedimentos cretácicos de la Cuenca Ibérica. Cuad Lab Xeol Laxe 25: 215-217.
8. López-Gómez JL, Arche A (1992) Las unidades litoestratigráficas del Pérmico y del Triásico inferior y medio en el sector SE de la Cordillera Ibérica. Estudios Geológicos 48:123-143.
9. Martín JD, Sanfeliu T, de la Fuente C (1999) Mineralogía y ceramicidad de las arcillas triásicas (facies Buntsandstein) de la Sierra de Espadá (Castellón). Bol Soc Esp Miner 22-A: 77-99.
10. Mesa JM (1992) Caolín y arcillas caoliníferas. En: Recursos minerales de España, J García Guinea, J Martinez Frías (eds). CSIC. Madrid: 27-44.
11. Sanfeliu T (1991) Mineralogia de arcillas terciarias cerámicas de Castellón. Diputación de Castellón. 250 p.

ALTERACIÓN DE PIZARRAS: MINERALOGÍA, PROPIEDADES Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Parras J

Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

1. Introducción

Uno de los campos de aplicación más importante de las arcillas es la industria cerámica. La historia de esta industria ha transcurrido, a lo largo de los siglos, paralela a la propia historia del hombre. Cada época, cada cultura, se ha caracterizado bien por un tipo de cerámica, bien por una nueva aplicación, que constituyó en su momento un avance significativo.

Actualmente, la industria cerámica ocupa un amplio sector de la producción, tanto a escala mundial como en el ámbito nacional, donde destaca como una de las industrias de mayor auge. Presenta un gran abanico de aplicaciones, que abarca desde los productos más sencillos de arcilla cocida hasta los más innovadores.

Varios han sido los autores que han definido la mineralogía y propiedades de las arcillas usadas tradicionalmente en la industria cerámica (Barahona 1974, Konta 1980, Patterson y Murray 1983, Gomes 1990, Murray 1991, Galán 1992, González Díez 1992). En líneas generales, todos coinciden en definir las materias primas usadas en la fabricación de productos cerámicos como *"arcillas y pizarras, constituidas por una mezcla de minerales, esencialmente filosilicatos, cuarzo, feldespatos y carbonatos"*.

Los yacimientos de arcillas comunes se caracterizan por una amplia distribución geográfica, gran variabilidad en cuanto a los ambientes genéticos a los que aparecen asociados (depósitos marinos, continentales, lacustres,

aluviales y de alteración meteórica e hidrotermal), y un amplio rango en relación con la edad geológica (desde el Precámbrico superior-Cámbrico inferior hasta el Neógeno-Cuaternario).

En este capítulo se abordarán los yacimientos constituidos por pizarras de edad paleozoica que son explotados para la fabricación de productos cerámicos. Su mineralogía está formada por illita, clorita, caolinita y cuarzo, como minerales mayoritarios; el feldespato frecuentemente aparece como minoritario. El hierro aparece en forma de hematites, goethita e incluso como geles de hierro amorfos. En algunos de estos yacimientos se ha descrito la presencia de pirofilita (Galán 1972, Tirado 1982, Mesa y García Ramos 1980, Mesa 1986, Parras *et al.* 1995b). Geológicamente la mayoría de ellos se localizan en la Zona Centroibérica, distribuidos entre las provincias de Ciudad Real, Badajoz, Córdoba, Sevilla y Salamanca, utilizándose en artesanía, ladrillería y para la elaboración de pasta porosa y productos gresificados. También se ha documentado la existencia de pizarras en Teruel usadas para la fabricación de gres.

Los materiales cerámicos clásicos se clasifican en función de una serie de criterios que van a incidir directamente en su campo de aplicación: *grado de porosidad*, *presencia o no de esmalte* y *color del producto cocido* (Enrique y Amorós 1985).

Material poroso es aquel que presenta una capacidad de absorción de agua por lo general comprendida entre un 10-20%, mientras que el producto no poroso presenta valores inferiores al 10%. El término no poroso se puede utilizar como sinónimo de producto vitrificado o gresificado.

Un segundo criterio estriba en la presencia o no de esmalte en el producto cerámico, ya sea éste poroso o vitrificado. Según Enrique y Negré (1985), un esmalte es una capa delgada y continua, vítrea, formada a partir de mezclas fundidas sobre la superficie cerámica, de naturaleza insoluble, e impermeable a

líquidos y a gases. Estos esmaltes están compuestos por "fritas" (carbonatos alcalinos, nitratos, boratos, óxidos, etc.), otras sustancias que aportan determinadas propiedades como la opacidad, y aditivos (ligantes, defloculantes, suspensionantes, etc.). La función del esmalte, además de decorativa, radica en hacer que el producto cerámico sea impermeable y adquiera mayor resistencia y solidez.

El tercer y último criterio es el color que presenta la pasta cerámica con la cocción, pudiendo dividirse en cerámica de pasta blanca o de pasta coloreada. Este color es debido a la presencia de determinados elementos cromóforos (Fe, Mn, etc.).

En este capítulo se hará referencia a **pavimentos y revestimientos** incluyendo bajo esta denominación todo tipo de baldosas y azulejos. Estos materiales se pueden separar en dos grandes grupos: por un lado los productos porosos (absorción de agua >10%) y, por otro, los productos de baja porosidad (absorción de agua <6%). La materia prima utilizada en su fabricación puede estar formada por un solo tipo de arcillas o una mezcla de distintas arcillas a las que se les puede añadir o no, arenas, carbonatos, talco, chamota, etc., según sean los requerimientos del producto cerámico. Los productos del primer grupo generalmente se fabrican con esmalte, mientras que los del segundo grupo pueden ser o no esmaltados.

En el grupo de los productos porosos se incluyen cuatro tipos: **mayólica**, **cottoforte**, **pasta blanca** y **monoporosa**. Hay que tener en cuenta que el término monoporoso hace referencia al proceso de cocción, que se realiza en una única fase, por lo que el esmalte es aplicado directamente sobre el soporte en crudo. Los productos monoporosos a su vez se subdividen en dos grupos: cerámica monoporosa roja y blanca. Las materias primas para la monoporosa roja son idénticas a las usadas en la fabricación de productos de mayólica, por lo que tendrán unas características similares a éstos; igual ocurre con la

monoporosa blanca, formulada a partir de las materias primas usadas para pasta blanca. En la fabricación de productos no porosos, denominados también productos gresificados, se distinguen tres grupos: gres rojo, gres blanco y, por último, un producto de monococción con soporte rojo o blanco.

2. Aplicación de las pizarras en la industria cerámica de pavimento y revestimiento.

Los materiales arcillosos forman la materia prima básica para la fabricación de los productos cerámicos. La mayoría de estos productos están elaborados a partir de mezclas adecuadas de arcillas de tipo caolinítico, ilítico-caolinítico e ilítico-clorítico con arenas cuarcíticas, cuarzo-feldespáticas y/o feldespatos.

Las pizarras alteradas de la zona meridional Centroibérica han sido tradicionalmente usadas en la fabricación de productos cerámicos de construcción (cerámica estructural). Otra posible aplicación es en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos. Una óptima caracterización tecnológica de estos materiales permite determinar que tipo de aplicación es la más adecuada.

- *Composición mineralógica y química.*

Como hemos visto anteriormente en el grupo de las arcillas comunes se incluyen las pizarras, que se caracterizan por estar constituidas por filosilicatos, fundamentalmente illita, asociada en mayor o menor medida a caolinita y clorita. Otros minerales de la arcilla ligados a las pizarras son: pirofilita, paragonita, vermiculita, e interestratificados. Existen otros minerales presentes como son: cuarzo, feldespato, sulfuros, sulfatos, materia orgánica y carbón que condiciona su empleo en este sector.

De igual manera, es esencial conocer su composición química, puesto que si el contenido de Al_2O_3 es elevado (>30%) se podría utilizar como semirrefractario. Es fundamental conocer el contenido en óxidos alcalinos y alcalinotérreos puesto

que todos ellos son fundentes, dando el Na_2O más fluidez a la fase vítrea y aumentando la deformación de las piezas cerámicas (Ferrer y Ferrer 1991). En la fabricación de pavimento y revestimiento de pasta blanca el contenido en Fe_2O_3 es un requisito muy restrictivo, mientras que en la fabricación del pavimento de pasta roja el contenido está comprendido entre un 6-8% incluso valores superiores son aptos para la fabricación de estos productos (Parras *et al.* 1995a, 1996). El Fe_2O_3 es el responsable del proceso de hinchamiento (bloating), además de proporcionar colores rojos muy característicos durante la cocción e intensificar la generación de fase vítrea (Sánchez Soto *et al.* 1994). La sílice actúa reduciendo la contracción de la pieza durante el secado y la cocción.

- *Análisis granulométrico.*

La dispersión granulométrica favorece la compactación de la pieza cerámica durante el proceso de prensado, ya que como es lógico, los granos de tamaño más fino rellenan los espacios vacíos que dejan los más gruesos. En este proceso también es necesaria una buena distribución granulométrica, puesto que un exceso de material fino produce una escamación que dificulta la compactación del material. Si por el contrario existe un predominio del material grueso, origina una falta de uniformidad en la densidad del material, provocando un prensado desigual y por tanto una resistencia mecánica diferencial. Junto con una dispersión amplia del tamaño de partícula, es necesario que la granulometría sea lo más fina posible, ya que de esta manera aumentaría la superficie de contacto entre las partículas, favoreciendo el proceso de vitrificación y proporcionando una buena microestructura a la pasta cerámica. En general, se ha observado que el análisis granulométrico de pizarras muestra un predominio de las fracciones limo fino-medio y arcilla, estando representadas el resto de fracciones en menor proporción.

- *Plasticidad.*

La plasticidad es una propiedad que presentan los materiales arcillosos, de forma que al mezclarse con agua forman una suspensión coloidal y por lo tanto

aumenta su fluidez (capacidad de deformación), favoreciéndose así el moldeo. La plasticidad está íntimamente relacionada con la granulometría, puesto que, para una misma materia prima a menor tamaño de partícula presentará una mayor plasticidad. Este factor no es determinante en la formación de piezas cerámicas por prensado, pero es obvio que toda pasta cerámica debe tener una plasticidad adecuada para facilitar su moldeo. Este parámetro se puede modificar variando la composición de la pasta cerámica, mediante la adición de determinadas sustancias. La materia orgánica aumenta la plasticidad del material, mientras que otras sustancias como cenizas volantes, arenas silíceas y las propias arcillas calcinadas (chamota) la disminuye.

- *Análisis dilatométrico.*

El ensayo dilatométrico se realiza para obtener información sobre el comportamiento de la materia prima durante el proceso de cocción, así como, para determinar el rango de temperatura óptima para su cocción. Al someter la materia prima a un incremento de temperatura tienen lugar cambios volumétricos, tanto de expansión como de contracción, que son debidos principalmente a: pérdida de agua de los minerales de la arcilla a baja temperatura (agua de absorción), cambios alotrópicos en los minerales, desprendimiento de gases, y la formación de nuevas fases minerales. La adecuada interpretación de estos cambios, permite programar curvas óptimas en el proceso de cocción de las arcillas, evitando de esta manera la formación de fisuras, grietas y demás defectos que pueden aparecer como consecuencia de los cambios volumétricos.

- *Ensayos de cocción.*

Mediante los diagramas de gresificación se representan, en función de la temperatura de cocción, los siguientes parámetros físicos: absorción de agua (relacionada con la porosidad abierta), contracción lineal y densidad aparente. A partir de ellos, se pueden deducir las siguientes características:

- Intervalo de temperatura de cocción adecuado para cada tipo de pasta.

- Rango de temperatura donde la absorción de agua es nula.
- Determinación de la expansión o contracción a una temperatura determinada.

La morfología de los diagramas de gresificación va a ser diferente según sea el producto que se quiera obtener. Para la obtención de una pasta porosa para la fabricación de azulejos, la absorción de agua debe ser superior al 10% y la contracción por cocción mínima, mientras que en la formulación de pasta no porosa (productos gresificados), la absorción de agua debe ser mínima y la contracción no debe superar el 8%. La temperatura a la que se alcanza estas condiciones, para los productos gresificados, difiere tanto para el gres rojo como para el blanco.

Otro hecho que se desprende de la observación de estos diagramas es que el gres rojo presenta un intervalo de temperatura de cocción muy reducido, de manera que pequeñas oscilaciones en la temperatura de cocción pueden producir una sobrecocción que de lugar a una deformación, o una cocción insuficiente, que provocaría que el proceso de vitrificación no fuera completo. Una vez alcanzada la temperatura de vitrificación, los valores de absorción de agua y de porosidad abierta vuelven a incrementarse y la densidad aparente disminuye, fenómeno que está relacionado con el efecto de bloating. Sin embargo, en los materiales utilizados para la formulación de gres blanco el intervalo de cocción se mantiene durante un amplio rango de temperaturas, por lo que es poco probable que existan deformaciones de las piezas por sobrecocción o por cocción insuficiente.

- *Color de cocción.*

La determinación del color de los productos cerámicos es un parámetro importante, siendo uno de los factores que sirven para clasificar a los materiales

cerámicos. En las especificaciones de ciertos productos se requiere un color determinado. Las piezas cerámicas de pasta blanca son más apreciadas para los productos esmaltados, ya que el color blanco permite obtener efectos especiales en el esmaltado.

El color en las piezas cerámicas es debido a la existencia de elementos cromóforos sobre todo Fe, que procede de la destrucción de la clorita o incluso de la illita y de la recristalización de geles de hierro.

- *Estudio de la microestructura de la pasta cerámica.*

El interés de la aplicación de la microscopía electrónica de barrido al estudio de las pastas cerámicas consiste en conocer la microestructura de estos materiales y el desarrollo de la fase vítrea. En definitiva, se trata de determinar la forma, dimensión y distribución de los poros, los cambios morfológicos que acontecen en los minerales con el aumento de la temperatura (Segnit y Anderson 1972), así como el hábito de las nuevas fases cristalinas y su disposición en el seno de la fase vítrea. En el caso que nos ocupa el mineral neoformado por excelencia es la mullita (formas prismáticas) que favorece el aumento de la resistencia mecánica de las piezas cerámicas.

Referencias

Barahona Fernández E (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doct Univ Granada. 398 p.

Enrique Navarro JE, Amorós Albaro JL (1985) Tecnología Cerámica. Vol I. Introducción a la Tecnología Cerámica. Materias primas cerámicas. Instituto de Química Técnica. Univ Valencia. 155 p.

Enrique Navarro JE, Negré Medall F (1985) Tecnología Cerámica. Vol V. Esmaltes cerámicos. Instituto de Química Técnica. Univ Valencia. 1104 p.

Ferrer Franco L, Ferrer Olmos L (1991) Influencia de la finura del cuarzo en las porcelana feldespáticas. Bol Soc Esp Ceram Vidr 30-1: 23-27.

Galán Huertos E (1972) Caolines españoles: Geología, Mineralogía y Génesis. Tesis Doctoral. Public Soc Esp Ceram Vidrio.

Galán Huertos E (1992) Arcillas. En: Recursos Minerales de España (García Guinea J, Martínez Frías J, eds). Textos Universitarios. CSIC. Madrid: pp: 23-25.

Gomes SFC (1990) Minerais Industriais. Matérias primas cerâmicas. Instituto Nacional de Investigacao Cientifica: 125-240.

González Díez I (1992) Arcillas comunes. En: Recursos Minerales de España (García Guinea J, Martínez Frias J, eds). Textos Universitarios. CSIC. Madrid: 95-112.

Konta J (1980) Properties of Ceramic Raw Materials. Ceramic Monographs-Handbok of Ceramics. Verlag Schimid GmbH Greiburg: 32 p.

Mesa JM, García Ramos G (1980). Evaluación industrial de dos yacimientos de arcillas cerámicas de la provincia de Badajoz. VII Convención nacional de la industria química. Sevilla.

Mesa López-Colmenar JM (1986) Contribución al estudio mineralógico de las pizarras alumínicas (tierras blancas) del Paleozóico de la provincia de Badajoz. Tesis Doct Univ Sevilla. 318 p.

Murray HH (1991) Overview-clay mineral applications. Appl. Clay Science 5: 379-395.

Parras J, Rodas M, Luque FJ, Sánchez C (1995a) Ceramic applications of middle ordovician shales from Central Spain. Euroclay´95: 253-254.

Parras J, Sánchez C, Luque FJ, Rodas M,. Acosta A (1995b) Posibilidades cerámicas de las pizarras Paleozoicas de Almuradiel (Ciudad Real). Geogaceta 18: 153-154.

Parras J, Sánchez C, Rodas M, Luque FJ (1996) Ceramic applications of middle ordovician shales from Central Spain. Applied Clay Sci 11-1: 25-41.

Patterson SH, Murray HH (1983) Clays. In: Industrial Minerals and Rocks. 5th ed, Lefond (Ed) AIME, New York: 585-651.

Sánchez Soto PJ, Díaz Hernández JL, Raigón Pichardo M, Ruiz Conde A, García Ramos G (1994) Ceramic properties of a Spanish clay containing illite, chlorite, and quartz. British Cer Trans 93: 196-201.

Segnit ER, Anderson CA (1972) Scanning electron microscopy of fired illite. Trans Brit Ceram Soc 71: 85-88.

Tirado Coello JL (1982) Estudio de pizarras arcillosas devónicas de Córdoba (España). Tesis Doct Univ de Córdoba.

CAOLINES CERÁMICOS Y ARCILLAS CAOLINÍFERAS

Galán E

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

Introducción

El ***caolín comercial*** es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo del caolín (generalmente caolinita), que puede ser económicamente extraída y concentrada. El caolín bruto suele ser una arcosa, una pizarra, un granito, un gneiss o una riolita caolinizada, y rara vez una roca básica alterada, que es necesario procesar para enriquecerla en minerales del caolín, lo que resulta fácil por las diferencias granulométricas y de densidad entre éstos y los demás componentes (cuarzo, feldespatos, anfíboles, micas, minerales pesados).

Una ***arcilla caolinífera*** es también un caolín en sentido amplio porque está compuesto esencialmente por minerales del caolín, pero, al contrario que el caolín bruto, no se enriquece por lavado; se usa tal cual o tras un procesado sencillo, e inicialmente los porcentajes en caolinita son más altos (>50%) que en el caolín bruto comercial.

Las arcillas caoliníferas incluyen los términos ***ball-clays***, que son arcillas caoliníferas plásticas grises o negras, que cuecen blanco; ***fire-clays*** o arcillas refractarias propiamente dicha, y ***flint-clays*** o arcillas refractarias duras.

La producción actual de caolín (incluidas las arcillas refractarias) es de unos 40 millones de Tm/año (Dickson y Harben 2000), de las que aproximadamente 10 millones proceden de USA, 2,3 millones de Reino Unido y 1,3 millones de Brasil.

El caolín comercial es una arcilla con importantísimas propiedades para la industria del papel, caucho, pinturas, plásticos, fibras de vidrio, etc., pero también

para la cerámica, porque es una materia prima refractaria de fácil moldeo, que regula las propiedades reológicas de la pasta y el espesor de paredes en los moldes, que da alta resistencia mecánica en crudo y en cocido al cuerpo cerámico, que cuece blanco y desarrolla una porosidad cerrada durante su vitrificación, que le confiere un cierto grado de transparencia, etc.

El uso del caolín en cerámica es insustituible actualmente, oscilando entre el 10 y 40% de la pasta cerámica de sanitarios esmaltados, porcelana de mesa y artística, pavimentos y revestimientos, gres, etc. La blancura y transparencia que le imparte a la porcelana, así como la plasticidad para su moldeo, hace que el caolín sea la única materia prima posible para su formulación. También se añade a otros arcillas caoliníferas tipo ***ball*** o ***fire***, para mejorar la blancura de la loza, o sirve para mejorar las propiedades de moldeo de los sanitarios.

Usos cerámicos del caolín

El gran mercado para los caolines cerámicos es Europa porque tiene una gran industria cerámica y de gran prestigio internacional. Por el contrario, en USA el caolín cerámico no se produce en grandes cantidades en comparación con el caolín para otros usos (esencialmente la industria del papel). Así en 1995, para la industria cerámica (excluido refractarios) se utilizaron sólo 570.000 Tm (Seller y Kendall 1996), debido a la fuerte competencia del mercado europeo en la fabricación de azulejos, sanitarios, porcelana de mesa, etc. En cambio en Europa, sólo para sanitarios, porcelana de mesa y vidriados se utilizan 750,000 Tm (Bruce 2000). Pero no hay que olvidar el emergente mercado chino, especialmente de arcillas plásticas para sanitarios y azulejos, como se comentará después.

Porcelana de Mesa. Este sector puede dividirse en varios subsectores: loza, porcelana dura y porcelana fina (tipo china). El mercado está bastante consolidado y los principales productores están en Alemania, UK y Francia, y en menor proporción en Italia, Polonia y Rumania. El volumen de producción ha

disminuido en Europa Occidental pero se compensa con el aumento en Europa Oriental. Las vajillas pueden considerarse como una moda y a veces como un lujo, y la tendencia es hacia materiales más vulgares (plásticos). El caolín consumido para estas formulaciones sigue en aumento, especialmente los que cuecen más blanco (menor contaminación de Fe_2O_3 y Ti_2O) y aumentan la trabajabilidad/plasticidad y optimiza la producción. El consumo actual en Europa para este sector está en las 370000 Tm/año (Bruce 2000).

Sanitarios. La demanda de sanitarios depende de la industria de la construcción y normalmente cada país abastece su propia demanda. La producción mundial es del orden de los 220 millones de piezas por año, que necesitan alrededor de 1 millón de Tm de caolín, que debe ser cada vez de mayor calidad, según los requisitos técnicos de este sector.

Vidriados. La loza para sanitarios, vajillas y especialmente en cierta cerámica artística, se recubre de una capa vítrea fijada por cocción para darle lustre y para fijar los colores. Esta fina capa es transparente y está fabricada a base de caolín muy puro. Pero quizás, el principal mercado del caolín para fabricar vidriados es el de pavimentos y revestimientos, con un consumo de más de 20000 Tm/año entre Italia y España y con otras 35000 Tm para el resto de Europa. El caolín proporciona la refractariedad a la formulación (Al_2O_3) y mantienen es suspensión partículas densas. Además contribuye a que se adhiera con mayor facilidad al cuerpo cerámico que recubre. Los requisitos técnicos para este caolín son: a) buenas propiedades reológicas y estables; y b) alta blancura de cocción (bajo Fe_2O_3 y TiO_2).

En la tabla 1 se presentan dos típicas composiciones empleadas para losetas no vitrificadas y otra para sanitarios.

Tabla 1. Composiciones de cuerpos cerámicos

%	Losetas no vitrificadas		Sanitarios vitrificados
	Composición A	Composición B	
Arcilla	20	25	25
Caolín	32	10	20-25
Feldespato	46	65	0-30
Sílice	--	--	10-20
Pegmatitas	--	--	20-45
Talco	2	-	-

La mayor parte del caolín consumido en España een estos sectores es importado porque las industrias necesitan normalmente distintas clases de caolines, que mezclan para tener la formulación deseada. De los caolines españoles, se usan en la industria cerámica los de la Cordillera Ibérica (Valencia, Cuenca, Guadalajara, etc.) y algunos gallegos, como el de Burela (Lugo). Estas explotaciones apenas suponen 40-50000 Tm, mientras se importan más de 20000 Tm, especialmente del Reino Unido.

Arcillas caoliníferas

Las arcillas caoliníferas son materiales arcillosos ricos en caolinita, sedimentarios o residuales, que no admiten un fácil enriquecimiento por lavado, porque el tamaño de partícula de todos lo minerales y fases presentes son del tamaño de la micra. Por tanto, son básicamente usados tal cual, o tras molienda, tamizado, atomizado, etc., pero con un proceso en seco muy diferente al usado para obtener caolines comerciales.

Por su composición rica en alúmina, estas arcillas son refractarias, si bien su calidad variará en función de las impurezas presentes, que rebajan el punto de fusión. En la industria se usan los siguientes términos: *fire-clay, arcillas plásticas o semiplásticas, flint o semi-flint clays, caolines refractarios y chamotas*.

Las arcillas refractarias se usan en un gran variedad de aplicaciones: ladrillos y bloques refractarios, ladrillos aislantes, morteros refractarios, monolitos,

moldes, etc. Todas tienen en común su resistencia al calor (cono pirométrico PCE 33-35), pero pueden ser de inferior calidad en función del contenido en Fe y álcalis. A veces se exigen otras propiedades, como alta resistencia mecánica al choque térmico, a la abrasión, etc.

Fire-clays. Arcillas con punto de fusión superior a 1425ºC, que no cuecen blanco. Pueden contener cuarzo, illita y otros minerales accesorios.

Arcillas plásticas y semiplásticas. Son arcillas refractarias sedimentarias con plasticidad, refractariedad y capacidad de aglomeración. Las de mayor calidad tienen un PCE de 26-33 y suelen contener óxidos de hierro y alcalis.

Flint y semiflint clays. Son arcillas sedimentarias endurecidas por diagénesis, o bien niveles vulcano-sedimentarios ácidos caolinizados. Son densas, duras, de fractura concoidea, que no son plásticas con la adición de agua y tienen alta refractariedad (PCE 33-35). La caolinita de estas arcillas suelen ser de pequeño tamaño, bien ordenada y formando agregados gruesos de partícula, lo que le confiere la dureza, que puede ser extrema, cuando estos aglomerados están interconectados.

Chamotas. Término comercial indefinido, usado en Europa para la arcilla calcinada con 35-47% de Al_2O_3 (incluye fire-clay y flint-clay calcinadas).

Caolines refractarios. Caolines sedimentarios o residuales con PCE de 28-35, moderadamente plásticos, con baja resistencia mecánica en verde y alta contracción a la cocción, con impurezas de óxidos de hierro, titanio y alcalis, que dan cuerpos cerámicos cocidos densos. Se pueden considerar caolines de baja calidad. A veces tienen gibbsita.

Algunas arcillas refractarias pueden contener diasporo, y calcinadas pueden llegar a tener hasta 70-80% de alúmina.

En todas las arcillas refractarias la alta proporción de alúmina y la proporción de mullita, cristobalita y vidrio en el material calcinado es básico.

La producción de arcilla refractaria de todo tipo alcanza los 2 m Tm en USA, 4 m Tm en China, 0,5 m Tm en Francia, y 0,3 mTm en Alemania. En España se producen unas 100.000 Tm en Asturias (*flint-clays*) extraídas de un nivel de menos de 1m de potencia de entre cuarcitas armoricanas, y una producción indeterminada de *fire-clays* (confundida en gran parte como caolines) en Galicia (esencialmente en Pontevedra).

Ball clay y arcillas plásticas de cocción blanca

El nombre ***ball-clay*** proviene de Inglaterra, principios del siglo XVIII, y se refiere al método de cómo los mineros extraían la arcilla manualmente, con herramientas rudimentarias, haciendo cubos de 25 cm de arista. Como los bordes se redondeaban con los golpes al transportarlos, los cubos se convertían en bolas.

Estas arcillas se definen técnicamente como arcillas sedimentarias plásticas de grano muy fino en los que predomina la caolinita. Pueden ser grises o negras (por materia orgánica), pero son blancas después de cocerlas a 1200ºC. Se pueden considerar como una arcilla plástica semirefractaria adecuada para fabricar cerámica blanca. (Tabla 2).

Tabla 2.- Propiedades típicas de ball-clays

Arcilla	Origen/tipo	Uso típico	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	C	%<1μ	MoR MN/m^2
Sanblend 75	Devon-R	VSW	52,4	1,2	30,5	1,0	2,2	2,5	69	7,6
SanMix 55	Devon-S	VSW	2,8	1,1	31,0	1,0	2,3	1,6	73	6,6
SKD	Devon-S	TW	50,0	1,0	32,9	1,1	1,7	1,9	76	6,2
TA	Devon-S	EP	59,9	1,5	26,4	0,9	2,4	0,6	67	9,3
FT-PfM	Westerwald - S	PT	62,7	1,3	24,5	1,7	2,4	0,1	60	6,1
Mae San	Thailand -S	VSW	61,4	0,6	24,6	1,3	2,1	1,5	51	4,9
Rex	Tennessee –S	VSW	56,4	1,9	29,3	0,8	1,6	0,1	52	2,2
TBC-1	Texas -S	T (F&W)	63,0	1,4	24,0	1,5	0,8	0,2	53	10,0

R: procesado, S: molido; VSW: sanitario vitrificado; TW: porcelana de mesa; EP: cerámica electrotécnica; T: revestimientos (F: soleria, W: azulejos); PT: Gres porcelánico.

El término ***arcilla plástica*** se usa cada vez más en sustitución de ***ball-clay***, y se trata con este nombre de distinguir e identificar a estas arcillas cerámicas de los caolines y las arcillas comunes, porque los primeros no son típicamente plásticos y las segundas son coloreadas. Su distribución a escala mundial es escasa (Inglaterra, Alemania, USA y también España).

Estas arcillas cerámicas se usan en la producción anual de:
200-220 millones de piezas sanitarias
3.700-4.000 m2 de baldosas
5 millones de Tm de vajillas que llevan un 25% de estas arcillas

La industria de porcelana de mesa consume 0,5 mTm /año de arcillas plásticas. Una gran parte de estas arcillas va a los países asiáticos, importada esencialmente de Inglaterra, para fabricar vajillas de media a baja calidad.

También se consume aproximadamente unas 10000 Tm/año para porcelana electrotécnica.

En la tabla 3 se reseñan algunas composiciones de cuerpos cerámicos fabricados con arcillas europeas tipo ***ball-clay***.

Tabla 3. Composiciones típicas de cuerpo cerámico

Material	Sanitario vitrificado	Porcelana electrotécnica	Solería vitrificada
Sanblend 75	26	-	-
TA	-	31	-
FT-PfM	-	-	40
Caolín cerámico	27	12	10
Caolín porcelánico	-	8	-
Sienita nefelinica	19	-	-
Feldespatos	-	20	31
Cuarzo	28	29	19

Tabla 4. Especificaciones de arcillas para cerámica sanitaria. Euroarce.

Análisis químico (%)	Ariño 391	Ariño 691	Ariño 991
SiO_2	63,90	58,44	57,80
Al_2O_3	22,90	26,85	27,70
Fe_2O_3	1,65	1,86	1,50
TiO_2	0,90	0,90	0,85
MgO	0,55	0,50	0,50
CaO	0,30	0,35	0,30
Na_2O	0,30	0,35	0,30
K_2O	2,75	2,55	2,30
PPC	6,75	8,20	8,70
Análisis mineralógico (%)			
Caolinita	40	46	51
Illita	18	21	17
Cuarzo	30	22	20
Otros	12	11	12
Análisis granulométrico (%)			
>60µm	1,2	1,0	1,0
<10µm	66,1	84,7	81,3
<2µm	42,6	59,1	59,2
<5µm	29,8	42,8	45,6
Resistencia mecánica (Kg/cm^2)	70	120	105
Contracción lineal (%)			
Seco	5,3	5,3	5,3
Cocido a 1200°C	9,1	9,2	9,2
Cocido a 1240°C	9,7	9,8	9,8
Cocido a 1280°C	10,0	10,2	10,0
Absorción de agua (%)			
Cocido a 1200°C	2,0	1,4	1,6
Cocido a 1240°C	0,2	0	0,1
Cocido a 1280°C	0	0	0
Materia orgánica (%)	0,55	0,85	0,90
Humedad (%)	<10	<10	<10
Defloculación (densidad 1600 g/cm^3)			
Fluidez	354	346	346
Th 6’	10	10	10
% Defloculante (SiO_3Na_2/CO_3Na_2: 3:1)	0,50	0,50	0,50
Formación de pared (mm en 1 hora)	4,1	2,3	2,4

En España se consumen actualmente del orden de 700000 Tm/año de arcillas caoliníferas, en su mayor parte para pavimento, revestimiento, esmaltes, engobes, porcelana y cerámica sanitaria, de las que el 67% son de origen nacional. Se extraen estas arcillas de las canteras cretácicas de la cuenca de Montalban-Beceite (N. Teruel) y de las cuencas terciarias de Porriño-Tuy

(Pontevedra). Las arcillas contienen illita, además de caolinita, en proporciones a veces importante. En la tabla 4 se recogen datos de arcillas de este tipo procedentes de Teruel, para uso en sanitarios.

Las baldosas y azulejos producidos en España pueden ser: *pavimento gresificado* (se incluye aquí el semigres, las baldosas rústicas y el baldosín catalán), que se obtiene por prensado o extrusión, por encima de 1000ºC; *gres porcelánico*, que contiene más del 33% de feldespatos por lo que más parece una porcelana, cuece a 1230ºC y admite el pulido; y *revestimiento poroso*, cocido a 900ºC, de menor resistencia mecánica que los anteriores. La tabla 5 ofrece una clasificación de las baldosas cerámicas en España.

Tabla 5.- Clasificación de baldosas cerámicas españolas según la Norma ASTM

	Absorción de agua			
Conformado	Impermeable E<0,5%	Vítreo 0,5% < E <3%	Semi-vítreo 3% < E < 6%	Poroso E> 6%
Prensado	Gres porcelánico Esmaltado/sin esmaltar >39 cm^2	Gres natural esmaltado. Pavimento de gres <39 cm^2	Senigres Baldosín catalán	Azulejo esmaltado <18%
Extrusión	Gres porcelánico Esmaltado/sin esmaltar	Gres rústico Gres esmaltado y sin esmaltar Baldosa cerámica		

E= absorción de agua, según la norma EN99. Tomado de Regueiro y Lombardero (1997)

Halloysita

Este mineral del caolín de morfología típica tubular, se presenta muy pocas veces en yacimientos comerciales, pero es común como impureza de caolines, perjudicando sus propiedades de viscosidad (por su forma y agua de hidratación). Se explota en Nueva Zelanda, Corea y Japón y hay algunos afloramientos de escasa importancia en la República Checa, Francia, Filipinas y Marruecos.

Es un material de alto precio por sus especiales características cerámicas. Se puede fabricar porcelana “tipo china” translucida. Su producción global es de alrededor de 200000 Tm/año (incluida la halloysita japonesa de baja calidad).

En conclusión

La industria cerámica demanda cada día caolines de mejor calidad y de propiedades específicas para el uso al que va destinado. Esto conduce a investigaciones muy detalladas de la cantera, de la materia prima y del proceso de elaboración del caolín, lo que se traduce en precios cada vez más elevados, inclusive el aumento de precio del caolín cerámico supera en los últimos años al del papel (Tabla 6). Esta preferencia de los ceramistas a consumir caolines específicos para su industria particular, ya preparados en forma de barbotina o atomizado, o de preformulaciones va a continuar en el futuro, y debe ser algo a lo que los productores del sector deben adaptarse cuanto antes.

Tabla 6.- Evolución del precio ($/tonelada) durante los últimos 5 años para los distintos usos del caolín

Uso del caolín	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Carga	85.5	83.25	83.5	70	85	90
Estucado	130.5	131.5	131.5	131.5	127.4	134
Sanitarios	60	60	60	60	60	63
Porcelana	120	120	120	120	120	126
Calcinado	417	435	435	390	347.5	365

Referencias

Bertrand T (1996) Kaolin in ceramics. In: Industrial Clays (2nd Ed) Industrial Minerals, London: 65-66.

Bruce P (2000) Kaolin for European ceramics. In: Industrial Clays (3rd Ed) Industrial Minerals, London: 48-50.

Dickson T, Harben PW (2000) Global Kaolin. Supply and industry structure. In: Industrial Clays (3rd Ed). Industrial Minerals, London: 39-47.

Gomes CSF (1990) Minerais Industriais. Matérias primas cerâmicas. Instituto Nacional de Investigaçao Científica. Aveiro. Portugal. 247 p.

Harvey CC, Murray HH (1997) Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. App Clay Sci 11: 285-310.

Harvey CC (1996) Halloysite for quality ceramics. In: Industrial Clays (2nd Ed) Industrial Minerals, London: 71-73.

Leonard RS (2000) Plastic clays. In: Industrial Clays (3rd Ed) Industrial Minerals, London: 77-84.

Regeiro y González Barros M, Lombardero Barceló M (1997) Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos. Madrid. 78 p.

Seller S, Kendall T (1996) Non-paper kaolin markets. In: Industrial Clays (2nd Ed) Industrial Minerals, London: 61-62.

Skillen A (1996) Refractory clays. Dump and be clamned. In: Industrial Clays (2nd Ed) Industrial Minerals, London: 45-62.

Stentiford MJ (1996) Ball clays. Demand strong, but shifting. In: Industrial Clays (2nd Ed) Industrial Minerals, London: 39-44.

LE MATERIE PRIME DELL'INDUSTRIA CERAMICA ITALIANA

Dondi M, Fabbri B

Istituto di Ricerche Tecnologiche per la Cerámica. CNR. Faenza. Italia.

Introduzione

Il settore della ceramica è molto articolato perché comprende prodotti con destinazione d'uso, e quindi caratteristiche tecniche, estremamente diversi. Ne consegue che l'ottenimento di questi prodotti è possibile soltanto con l'impiego di materie prime adeguate, oltre che tramite un procedimento tecnologico, dalla formatura alla cottura, specificatamente messo a punto. Inoltre, la richiesta di qualità sempre maggiore, con i prodotti che devono superare determinati standard minimi di prestazioni, e la crescente automazione nella produzione, nonché l'accresciuta sensibilità verso le problematiche ambientali rendono sempre più necessario un rigoroso controllo delle condizioni di processo, a partire dalle materie prime.

Questo quadro generale della situazione dell'organizzazione della produzione, pur nella sua sinteticità e incompletezza, appare sufficiente a chiarire come sia inevitabile trattare le materie prime per ceramica esaminando i singoli settori produttivi, l'uno indipendentemente dall'altro.

In Italia tutti i settori ceramici sono ben rappresentati a livello di produzione industriale e artigianale. Almeno a livello quantitativo, tuttavia, è evidente come i settori dei laterizi e delle piastrelle siano quelli più caratterizzanti il panorama produttivo italiano. Il settore dei sanitari ha una discreta ampiezza, mentre il settore della stoviglieria è quello più debole. Pertanto, si è giustificati se per parlare delle materie prime dell'industria ceramica italiana ci si limiterà a prendere in considerazione i laterizi e le piastrelle.

Materie prime dell'industria delle piastrelle

Il settore delle piastrelle è più differenziato di quello dei laterizi, perché in ogni prodotto viene ottimizzato al massimo un determinato aspetto del prodotto stesso, e ciò richiede uno stretto controllo del processo di produzione, compresa la costanza dell'impasto e quindi delle materie prime che lo compongono. La possibilità di variazione delle materie prime in realtà è un po' più ampia, in quanto la miscelazione di un significativo numero di materiali diversi per ottenere l'impasto comporta un effetto di "diluizione" e quindi rende più tollerabili le suddette variazioni. Per raggiungere il più alto livello qualitativo possibile, infatti, è sempre necessario miscelare fra loro diverse materie prime (non solo argille), ognuna delle quali serve a correggere uno o più parametri dell'impasto.

E' noto che l'Italia è il primo produttore al mondo di piastrelle, con una quantità che negli ultimi anni ha richiesto, orientativamente, il consumo di circa un milione di tonnellate di materie prime. Sfortunatamente, l'Italia non dispone che di una piccola parte di tali materie prime, per cui la maggior parte di esse deve essere importata. Si tratta per lo più di argille caolinitiche e feldspati, che provengono da paesi diversi, con una importanza crescente negli ultimi anni da paesi dell'Est europeo e della Turchia.

L'industria italiana delle piastrelle ceramiche ha avuto, negli ultimi vent'anni, una crescita a tratti tumultuosa, passando dai circa 200 milioni di metri quadrati del 1975 agli oltre 600 milioni di metri quadrati del 2000. Le ragioni di questo successo sono in buona parte connesse con una costante innovazione tecnologica nel processo produttivo, che ha permesso, tra l'altro, di realizzare impasti sempre più complessi, con formulazioni assai flessibili, sia per quel che concerne la quantità dei singoli componenti che la natura delle materie prime[1]. Tale forte crescita del comparto delle piastrelle si è riflessa in un cospicuo incremento della domanda di materie prime, la quale è andata inoltre evolvendo man mano che cambiavano i rapporti tra le diverse tipologie di prodotto (bicottura

→ monocottura; pasta rossa → pasta chiara; grès smaltato → grès porcellanato). In effetti, nel settore dei materiali feldspatici si è passati da una produzione italiana di circa 200.000 tonnellate nel 1975 a circa 2.500.000 tonnellate nel 2000; parallelamente, la produzione nazionale di argille illitico-caolinitiche per impasti chiari è passata dalle 300.000 tonnellate dei primi anni '80 alle oltre 800.000 tonnellate del 2000.

Questo insieme di fattori ha concorso a determinare un quadro quanto mai complesso ed articolato delle fonti di approvvigionamento delle materie prime per l'industria delle piastrelle (Figura 1). Da questo punto di vista, l'Italia costituisce un caso unico nel panorama mondiale dei minerali industriali, principalmente per la notevole varietà di giacimenti minerari che sono stati sfruttati in contesti geologici assai differenziati[2]. Nelle tabelle 1 e 2 sono riportate le composizioni chimiche e mineralogiche delle principali materie prime italiane per ceramica.

Alpi centro-orientali: hanno rappresentato per decenni la principale area italiana di approvvigionamento di materiali feldspatici. I giacimenti sono costituiti da corpi aplitici e pegmatitici incassati nel basamento cristallino del Sudalpino o, più raramente, dell'Australpino, generalmente in prossimità di ortogneiss o masse granitoidi erciniche. Il deposito più importante è di gran lunga quello di Giustino in Val Rendena (Trento), dal quale sono stati estratti circa 5 milioni di tonnellate di aplite albitizzata[3]. Un altro giacimento da lungo tempo sfruttato è quello di Lentrée-Pernighera[4] in Val Varrone (Lecco), che ha fornito complessivamente quasi 2 milioni di tonnellate di pegmatite sodico-potassica. Altri filoni aplitico-pegmatitici, di ridotte dimensioni, erano in coltivazione nell'alto Lario, in Valtellina[5], in Valcamonicae in Valsugana[6].

Nelle Prealpi Vicentine sono ubicati alcuni giacimenti argillosi, di estensione modesta, connessi con l'alterazione di vulcaniti di età triassica e terziaria. Si tratta di argille ad interlaminati illite/smectite (Pozzani[7]), argille caolinitiche (Croce di

Popi[8]) e bentoniti (Val di Mogentale e Campotamaso[9]). Infine, in Valmalenco (SO) sono presenti alcune mineralizzazioni a talco[10].

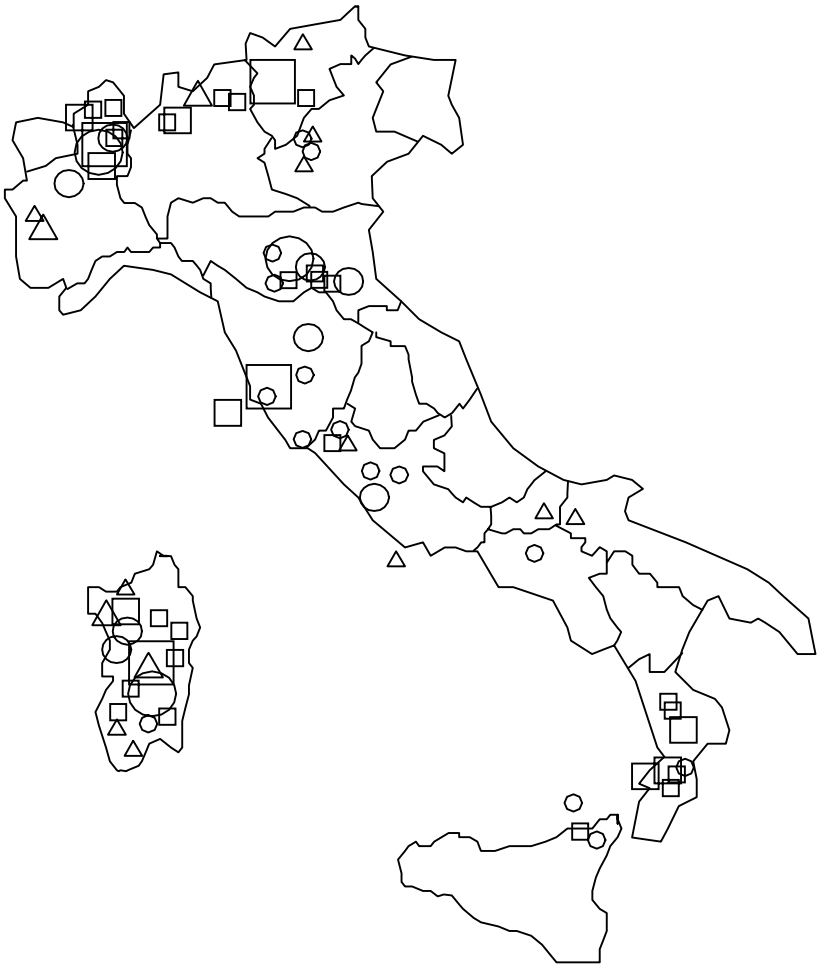


Figura 1. Distribuzione geografica dei principali giacimenti italiani di materie prime per piastrelle ceramiche. Cerchi: caolini e ball clays; quadrati: materiali feldspatici; triangoli: materiali complementari (talco, bentonite, ecc.). La dimensione del simbolo è proporzionale all'importanza del giacimento.

Tabella 1. Composizioni chimiche e mineralogiche medie delle principali tipologie di argille italiane per piastrelle ceramiche.

% peso	Argille Azzurre	Fm Ranzano	Fm Montepian	Argilliti Varicolori	Lozzolo-Gattinara	Piloni di Torniella	Santa Severa	Fm Sarcidano	Tresnu-raghes	Romana
media di n	12	33	20	7	96	17	19	156	45	13
SiO_2	49.57	49.20	58.15	56.09	69.69	66.71	68.61	60.68	74.45	69.37
TiO_2	0.60	0.62	0.77	0.79	0.52	0.30	0.30	1.15	0.11	0.67
Al_2O_3	13.21	13.93	17.86	18.36	17.05	22.07	21.71	24.71	15.89	19.77
Fe_2O_3	5.10	5.40	7.19	7.58	3.26	0.92	0.58	1.81	0.80	1.32
MgO	3.32	3.41	3.02	3.10	0.60	0.19	0.22	0.69	0.19	0.06
CaO	10.74	10.17	1.48	1.94	0.29	0.36	0.09	0.23	0.18	0.13
Na_2O	1.22	1.28	1.31	1.05	0.68	0.69	0.18	0.25	1.10	0.19
K_2O	2.40	2.59	3.30	2.93	3.00	3.15	0.44	2.88	2.73	0.32
P.F. 1000°C	13.70	12.84	6.65	8.04	4.80	4.82	7.66	7.53	4.53	7.03
Illite	23	24	32	30	15	17	assente	33	tracce	tracce
Clorite	10	9	8	7	2	assente	assente	tracce	0	0
Caolinite	4	3	4	7	20	30	50	36	35	48
Smectite	3	5	6	9	1	tracce	4	5	9	1
Quarzo	25	23	28	26	41	33	41	20	5	14
Cristobalite	assente	assente	assente	assente	assente	assente	assente	assente	48	30
Feldspati	10	10	10	7	16	17	3	4	0	4
Carbonati	20	20	5	6	assente	assente	assente	assente	assente	assente
Fe-ossidi	4	4	6	6	3	tracce	tracce	1	1	1
Accessori	2	2	1	2	2	3	2	1	2	2

Tabella 2. Composizioni chimiche indicative dei principali materiali feldspatici italiani per piastrelle ceramiche.

	Albitite				Aplite-Pegmatite			Granito		Riolite	
% peso	Giustino (Trento)	Ottana (Nuoro)	Vibo Valentia (Calabria)	Colle San Domenico (Cosenza)	Botro ai Marmi (Grosseto)	Buraccio (Elba)	Sanfront (Cuneo)	Cacciano (Biella)	Baveno (Verbania)	Boca (Novara)	Siurgius Donigala (Oristano)
SiO_2	70.9	69.1	66.1	75.4	71.0	73.4	72.0	75.6	78.3	77.0	78.1
TiO_2	<0.1	0.2	0.3	<0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1
Al_2O_3	17.2	18.3	20.0	14.9	16.0	15.5	17.0	12.3	12.3	12.5	13.5
Fe_2O_3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.7	0.5	0.8	1.1	0.1	0.9	0.5
MgO	0.1	0.4	1.5	0.1	0.8	0.2	0.4	0.5	0.1	0.1	0.3
CaO	0.6	2.0	0.5	0.4	1.2	0.4	0.1	0.7	0.7	0.1	0.2
Na_2O	9.8	9.2	10.0	5.5	1.4	5.0	0.6	3.2	3.2	0.5	2.0
K_2O	0.5	0.2	0.5	2.6	7.0	3.7	5.5	4.8	4.9	7.0	4.1
P.F.	0.7	0.7	0.8	0.7	1.5	1.1	3.5	1.8	0.3	1.8	1.8

Piemonte: i giacimenti, in gran parte concentrati in una fascia che va da Torino al Lago Maggiore, sono di notevole estensione e forniscono un'ampia gamma di materiali: da argille illitico-caolinitiche a feldspati. Le miniere sfruttano per lo più le unità magmatiche della "Serie dei Laghi" (vulcaniti e granitoidi ercinici) e i sedimenti del Pliocene-Pleistocene[11].

I materiali argillosi sono presenti in diverse giaciture, che vanno da sedimenti fluvio-lacustri a depositi di alterazione *in situ* di vulcaniti riolitiche. Le zone estrattive più importanti sono quelle di Lozzolo-Gattinara[12-14], Boca-Maggiora[15] e Castellamonte-Vespia[16], dove complessivamente sono stati escavati alcuni milioni di tonnellate di limi di composizione illitico-caolinitica, ricchi di quarzo.

Molto più vasto è il ventaglio di risorse di materiali feldspatici, che comprende unità della Serie dei Laghi: leucograniti ercinici, coltivati a Cacciano[17] e Baveno[18], per una produzione totale di oltre 2 milioni di tonnellate, e porfidi riolitici, estratti a Marè[19] e Barro e Lozzolo[20], per oltre un milione di tonnellate. Inoltre, apliti della zona Ivrea-Verbano[21] e della zona Sesia-Lanzo: circa 1 milione e mezzo di tonnellate scavate dal giacimento di Mud di Mezzo, Valsesia; sabbie arcosiche plioceniche di ambiente fluvio-lacustre (Curino), dalle quali il feldspato è separato mediante trattamenti mineralurgici; albititi e pegmatiti del basamento cristallino del massiccio Dora-Maira e dell'Ossola. In Piemonte sono presenti anche alcuni giacimenti di talco, localizzati principalmente nelle ofioliti giurassiche e nel massiccio cristallino Dora-Maira (Fontane in Val Germanasca, ecc.).

Emilia-Romagna: le tradizionali fonti di materie prime per l'industria emiliano-romagnola delle piastrelle sono localizzate entro le successioni sedimentarie marine "epi-liguridi" (Eocene-Miocene) e quelle del margine appenninico (Pliocene), affioranti in larga misura nelle province di Reggio Emilia, Modena e Bologna (Figura 2).

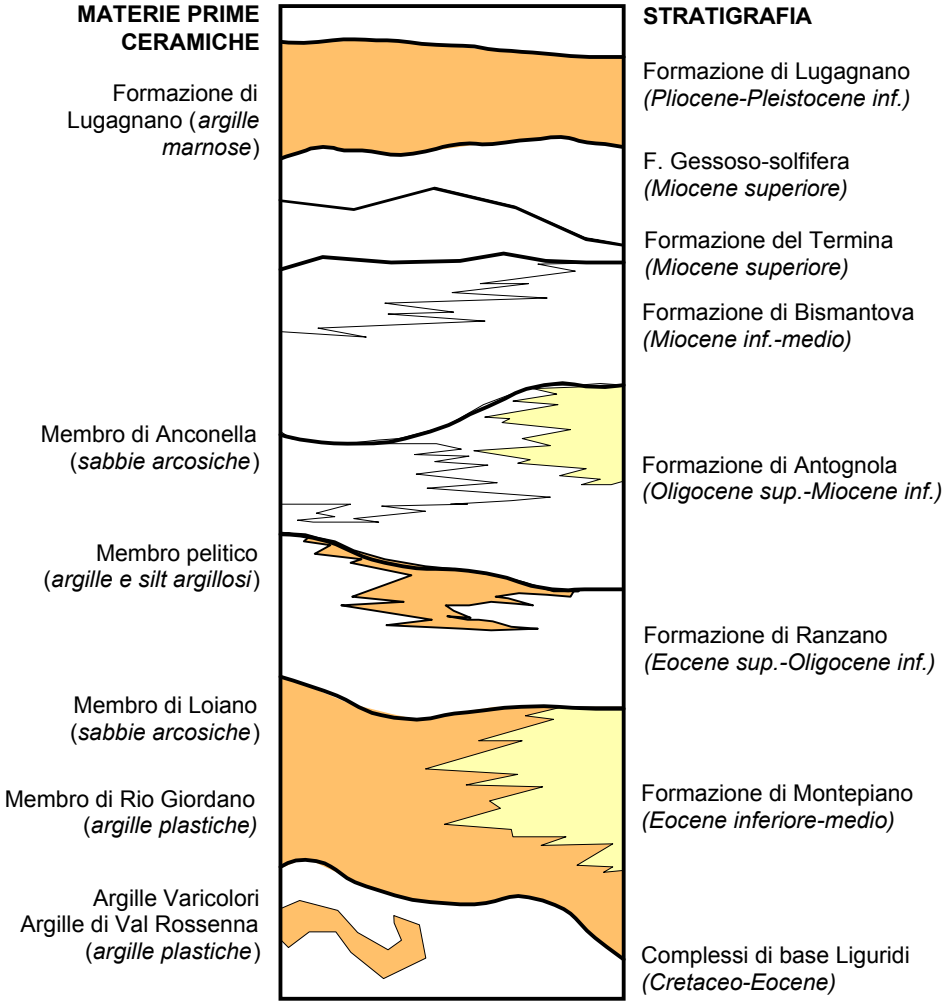


Figura 2. Schema stratigrafico delle sequenze sedimentarie “epi-liguridi” e di quelle del margine appenninico dell’Emilia-Romagna, con indicazione delle unità sfruttate come materie prime.

Le tipologie di materiali argillosi, utilizzate in grandi quantitativi, soprattutto in passato, nel distretto di Sassuolo, sono sostanzialmente tre[22]:

1) argille plastiche a illite+clorite±smectite, prive di carbonati o con scarsa dolomite e ricche di ferro, abitualmente definite “*red beds*”[23]. In effetti, si tratta di sedimenti di mare profondo, di età compresa fra il Cretaceo superiore e l’Eocene

medio, riferibili per lo più alla Formazione di Montepiano o, in alcuni casi, alle Argille Varicolori, alle Argille di Val Rossenna[24] e alla F. di Sillano (S. Leo[25] presso S. Marino).

2) argille siltose e silt argillosi, di composizione illitico-cloritica con un discreto contenuto di carbonati, tradizionalmente descritte come materie prime per "cottoforte". Si tratta dei sedimenti più fini delle sequenze torbiditiche della F. di Ranzano (Oligocene).

3) argille marnose e marne argillose illitico-cloritiche, tipicamente denominate argille "da maiolica". Esse costituiscono varie sequenze di mare profondo, litologicamente piuttosto uniformi, di età compresa fra il Pliocene inferiore ed il Pleistocene inferiore, distribuite essenzialmente lungo il margine appenninico Le cave in esercizio, oltre che nel Sassolese[26] (Formazioni di Marano, Torrente Tiepido e Rio del Petriolio)., sono presenti anche in Romagna[27] (Formazione del Santerno).

Per quanto attiene ai materiali feldspatici, una fonte d'approvvigionamento di rimarchevole interesse è rappresentata dalle arenarie arcosiche del membro di Loiano della F. di Montepiano (Eocene inferiore) e, secondariamente, del membro di Anconella della F. di Antognola (Miocene inferiore). Esse sono coltivate principalmente nel Bolognese[28] e nel Modenese[29] con una produzione complessiva che ammonta a vari milioni di tonnellate. Un piccolo giacimento di feldspato sodico esiste nell'Appennino parmense[30].

<u>Toscana e Lazio</u>: Nell'Italia centrale, i giacimenti di materie prime per piastrelle ceramiche sono ubicati sul versante tirrenico e sono, per la maggior parte, connessi con le manifestazioni del magmatismo terziario della Toscana o del vulcanismo quaternario del Lazio. Il giacimento di maggior rilievo è quello del Botro ai Marmi presso Campiglia Marittima, dal quale sono stati estratti circa 6 milioni di tonnellate di aplite leucogranitica[31]. Litotipi simili — costituiti da porfidi leucogranitici, parzialmente alterati, noti col termine di "eurite" — sono stati ampiamente sfruttati all'isola d'Elba[32] (complessivamente oltre 4 milioni di

tonnellate). In varie aree del Lazio e della Toscana meridionale si sono verificati dei fenomeni di alterazione idrotermale e/o esalativa a carico di vulcaniti quaternarie, che hanno portato alla formazione di depositi caolinitici, spesso accompagnati da alunite[33-34]: M. Sughereto presso Santa Severa[35-36] (Roma) e di Piloni di Torniella[37], entrambi impostati su ignimbriti riolitiche e/o quarzolatitiche. Un diverso tipo di alterazione esalativo-idrotermale ha generato, nell'area dei Monti Vulsini, delle concentrazioni di feldspato potassico (sanidiniti) e di halloysite-sanidino[38], che sono state sfruttate industrialmente nella località di Poggio S. Luce[39] presso Làtera. I sedimenti pliocenici e pleistocenici sono sfruttati, occasionalmente, come materie prime per piastrelle. Ciò avviene principalmente per le "Argille grigio-azzurre" di varie località dell'Italia centrale e per le sabbie arcosiche, estratte dalle dune litorali di Priverno (Latina), dalle quali il feldspato viene separato per trattamenti mineralurgici[2]. Il distretto dell'Impruneta (Firenze) che produce il "cotto toscano" utilizza fondamentalmente una materia prima locale, costituita da un mélange tettonico-sedimentario di Argille a Palombini frammiste a calcari marnosi, arenarie ed ofioliti (F. di Sillano[40] del Cretaceo-Eocene). Giacimenti analoghi, sempre afferenti ad unità Liguridi, sono coltivati anche in altre aree della Toscana (ad es. Selvena[41]).

Calabria e Sicilia: l'Arco calabro-peloritano costituisce una fonte di notevole interesse soprattutto per quanto concerne i materiali feldspatici. In quest'area sono sfruttati principalmente i differenziati acidi presenti negli estesissimi affioramenti di rocce granitoidi della Sila e delle Serre e, in minor misura, dell'Aspromonte e dei Peloritani. Si tratta essenzialmente di apliti e pegmatiti di composizione leucogranitica, con una più o meno accentuata sovraimpronta metasomatica, che in alcuni casi ha portato a vere e proprie albititi. Questi giacimenti sono ubicati entro diverse unità geologiche[42]: *Catena Ercinica* della zona di Capo Vaticano (Gabbrielli, Drapia e Petti dell'Arena, in totale circa 200.000 tonnellate di feldspato) e nell'area di Capo Calavà[43] nei Peloritani; *Unità di Stilo* con alcuni corpi feldspatici affioranti nelle Serre (Ciano, Fosso dell'Arena, M. Burilli[44], produzione complessiva dell'ordine del centinaio di migliaia di

tonnellate); *Catena Alpina*: filoni di aplite nella Sila Piccola (Colle S. Domenico e di Colle Serralta[45], con una produzione totale di circa due milioni di tonnellate); *Unità di M. Gariglione*: nella Sila Grande esistono alcuni corpi aplitici e pegmatitici in via di coltivazione: Luzzi, Acri e Castel S. Bruno. Oltre ai giacimenti di feldspato, sono noti anche alcuni modesti depositi di argille cloritico-sericitiche, formatesi per alterazione idrotermale e *weathering* di graniti e gneiss, spesso milonitizzati. Esse sono state estratte a Davoli[46] (Catanzaro) e a Pirgo[47] (Messina). Inoltre, nelle isole Eolie, è stata attiva in passato una miniera di caolino, originatosi per alterazione esalativa di vulcaniti riolitiche a Lipari[47].

Sardegna: è andata assumendo, nell'ultimo decennio, un'importanza sempre crescente nel panorama delle materie prime per ceramica, che vede attualmente concentrata nell'isola la maggior parte delle risorse nazionali, con cospicui giacimenti di argille caolinitiche, materiali feldspatici e complementari (talco, bentonite, wollastonite, ecc.)[48]. I depositi di caolino e di argille caolinitiche hanno una diversa origine[49]:

Argille illitico-caolinitiche del Sarcidano, deposte in ambiente lacustre nel Giurassico, sono distribuite in un'area compresa fra Laconi ed Escalaplano (province di Cagliari e Nuoro). I principali siti estrattivi, che complessivamente hanno fornito oltre un milione di tonnellate di argilla, sono quelli di Funtanamela, Pitzu Rubiu, Is Pillus e Funtana Piroi[50-52].

Caolini derivanti dall'alterazione idrotermale-esalativa di vulcaniti riolitico-riodacitiche del ciclo oligo-miocenico, ubicati in tre aree: Serrenti-Furtei[53-54], Tresnuraghes[55-56] e Romana-Cossoìne[57]. Si tratta, in realtà, di materiali caolinitici con abbondante presenza di quarzo e cristobalite e, talora, di alunite[58]. Nell'insieme, la produzione è stata dell'ordine di qualche centinaio di migliaia di tonnellate.

Argille caolinitiche recuperate come sottoprodotto della lavorazione di sabbie arcosiche parzialmente caolinizzate[59] (Florinas, Sassari).

Molto ricca e variegata è anche la casistica delle fonti di feldspato:

- Filoni aplitici, ampiamente albitizzati, intrusi entro il basamento cristallino ercinico del Gennargentu. I giacimenti di maggiore importanza sono localizzati fra Orani e Ottana[60]: Badu 'e Carru, Is Padduleddas, Pedras Biancas, ecc. Un altro deposito di una certa rilevanza è sfruttato a Serra Maiore[61] presso Galtellì (Nuoro).
- Masse leucogranitiche presenti all'interno del batolite ercinico della Sardegna nord-orientale, costituito in larga parte da tonaliti e granodioriti (giacimenti di Bitti[62] e Benetutti).
- Porfidi metariolitici e porfiroidi paleozoici, caratterizzati dalla prevalenza del potassio sul sodio, sono estratti in varie parti dell'isola[48,63]: Siurgus Donigala, S. Niccolò Gerrei e Arbus.
- Sabbie arcosiche mioceniche, di ambiente fluviale, derivanti dallo smantellamento del batolite sardo[64]. Depositi di questo tipo sono coltivati nel Sassarese (Florinas, Ossi, ecc.) con produzione di quarzo e di concentrati feldspatici e caolinitici[65].

Attualmente sono in corso di valorizzazione altre fonti d'approvvigionamento di feldspato:

- pegmatiti e apliti a caratterizzazione potassica, incassate nel basamento cristallino ercinico (ad es. Arzana[48]);
- graniti e granodioriti del batolite ercinico, recuperati come scarti della lavorazione di pietre ornamentali e trattati con processi mineralurgici (ad es. Sarule[66]).
- litotipi peculiari legati al vulcanismo oligo-miocenico della Sardegna occidentale:

a) comenditi e rioliti "ultrapotassiche" (ad es. Paringianus[67]);
b) alterazioni potassiche epitermali di rioliti (ad es. Montiferru[68]);
c) ignimbriti riolitiche parzialmente zeolitizzate (ad es. M. Ossoni[69]);

d) piroclastiti vetrose di chimismo riolitico e riodacitico (ad es. Paulilatino[70], ecc.).

e)

Nell'area di Orani (NU) è presente, inoltre, un giacimento di talco di discreta importanza (Sa Matta). Altri depositi di talco e di wollastonite sono in via di valorizzazione nel Sulcis (ad es. Monte Tamara[71] e Oridda[72]).

Materie prime dell'industria dei laterizi

L'Italia è uno dei maggiori produttori di laterizi in Europa, nonostante la recente tendenza alla diminuzione di quantità di materiale prodotto. Dai 21 milioni di tonnellate del 1992, ad esempio, si è passati ai 17 milioni nel 2000. La produzione comprende un'ampia gamma di prodotti diversi (circa una quindicina), tra cui i principali sono i mattoni, le tegole, diversi tipi di prodotti forati, tavelle e tavelloni, mattoni da pavimento[73-74]. Tuttavia queste differenze formali non sono tali da richiedere, per la loro produzione, materie prime estremamente diverse, come si è visto per le piastrelle, anche se è talvolta necessaria una accurata selezione per adeguare l'impasto alle esigenze del prodotto.

Le materie prime italiane da laterizi vengono estratte da sedimenti diversi dal punto di vista geologico, oltre che geografico, che possono essere però riuniti in 6 gruppi[75-76]:

a) argille grigio-azzurre: sedimenti di mare profondo del Plio-Pleistocene, che sono molto diffuse lungo tutta la penisola italiana ed hanno nomi diversi a livello locale[77-84];

b) depositi fluviali olocenici, distribuiti prevalentemente nella pianura padana e veneta[78-79,85-86];

c) depositi fluvio-glaciali del Pleistocene medio-superiore, ubicati nell'Italia settentrionale[77-78,87-88];

d) depositi lacustri del Pliocene superiore-Pleistocene inferiore[77,79,88-89], usati soprattutto in Toscana e Umbria;

e) sedimenti marini tortoniani e messiniani pre-evaporitici[77-78,80,84,88,90], che sono intensamente sfruttati solo in Piemonte e in Campania;

f) sequenze turbiditiche dell'Oligocene-Eocene, coltivate in Veneto[91], Friuli[92], Toscana[79] e Sardegna[93-94].

I consumi relativi di tali materie prime sono i seguenti: a) 40-45%; b) 20-25%; c) 20-25%; d) circa 5%; e) circa 4%; f) circa 4%.

Le caratteristiche delle suddette argille sono abbastanza diverse[75]. Per cui si prestano meglio alla fabbricazione di un prodotto piuttosto che un altro, per cui si prestano meglio alla fabbricazione di un prodotto piuttosto che un altro, per cui si possono dedurre i seguenti orientamenti generali:

1) i prodotti da muratura (mattoni comuni e facciavista, blocchi comuni e alleggeriti) sono fabbricati di preferenza con le argille dell'Olocene (b) e del Pleistocene-Pliocene (c);

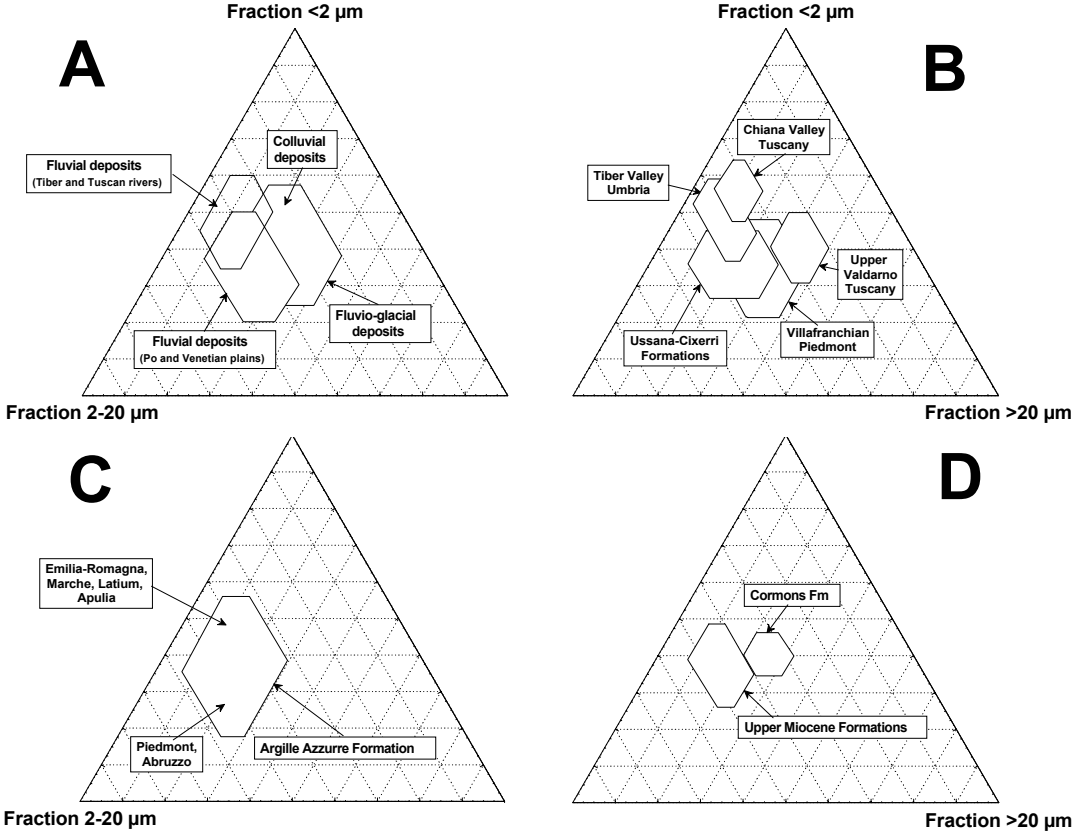
2) i mattoni forati, i blocchi forati da solaio e le tegole vengono in genere prodotti con le argille grigio-azzurre (a);

3) per tavelle e tavelloni si impiegano prevalentemente argille alluvionali recenti (b);

4) i mattoni da pavimentazione vengono prodotti con l'uso predominante di argille più antiche (f).

Le differenze fra i vari tipi di argilla si vedono sia dalla composizione chimica che da quella mineralogica, mentre minori differenze si apprezzano sulla base della granulometria[95]. Infatti, si tratta per lo più di argille siltose (Figura 3).

Figura 3. Diagramma granulometrico per le argille da laterizi. A) argille oloceniche e fluvio-glaciali; B) argille lacustri pleistoceniche; C) argille grigio-azzurre plio-pleistoceniche; D) argille del Miocene-Oligecene-Eocene.



Le composizioni chimiche e mineralogiche consentono di suddividere le argille in tre gruppi principali (Figura 4 e Tabella 3):

I – argille carbonatiche, con tenori di CaO per lo più fra 10 e 15% e quindi un tenore di calcite dal 20 al 30% circa; rientrano in questo gruppo tutte le materie prime che da un punto di vista geologico sono classificate nei precedenti punti a, b, ed e; tali materiali rappresentano quindi la maggioranza delle materie prime per laterizi in Italia, con un consumo relativo dell'ordine del 70%, e si possono definire le materie prime più tipiche usate in Italia per l'industria dei laterizi;

II – argille mediamente carbonatiche, con CaO per lo più fra 5 e 8% e calcite 10-15%; sono le argille meno frequenti e corrispondono solo al tipo f, con un consumo non superiore al 5% del totale;

III – argille non carbonatiche (CaO < 2%); sono piuttosto frequenti, in quanto corrispondono ad un consumo del 25-30% del totale e corrispondono ai sedimenti di tipi c e d.

Le differenze di composizione mineralogica fra le varie materie prime argillose non si esauriscono con la diversa quantità di carbonati, in particolare la calcite. Infatti la componente costituita dai minerali argillosi, che insieme al quarzo risultano i minerali più abbondanti in assoluto, mostra significative variazioni al suo interno (Figura 5) mentre il rapporto quarzo/minerali argillosi mostra variazioni poco interessanti.

Le grigio-azzurre Plio-Pleistoceniche (a) e quelle del Miocene e dell'Eocene (e-f) sono essenzialmente illitico-cloritiche, con un rapporto illite/clorite di circa 3:1 (Figura 5D). In questi materiali il contenuto di smectite è molto piccolo, mentre è abbondante in quelli fluvio glaciali (c) e lacustri pleistocenici (d), nei quali il rapporto illite/smectite è circa 2:1 (Figura 5B e 5C). Le argille oloceniche si situano in posizione intermedia (Figura 5A). La caolinite non è mai presente in quantità apprezzabili.

Tabella 3. Composizioni chimiche medie dei sei gruppi di argille da laterizi.

Unità geologica	numero argille	SiO_2 (%)		Al_2O_3 (%)		CaO (%)	
		media	d.s.	media	d.s.	media	d.s.
Depositi alluvionali (Olocene)	54	51.8	5.0	12.7	1.6	10.2	3.5
Depositi fluvio-glaciali dell'Italia nord-occidentale (Pleistocene)	31	65.9	3.5	15.6	1.3	1.5	1.2
Depositi lacustri della Toscana (Pleistocene)	13	63.1	3.1	16.1	1.1	1.0	0.5
Argille grigio-azzurre (Plio-Pleistocene)	115	49.1	5.5	12.2	1.8	12.8	4.4
Sedimenti marini (Miocene)	17	50.0	5.4	11.9	1.3	12.7	3.6
Formazione di Sillano (Eocene)	8	53.0	4.0	16.5	1.8	6.6	1.8

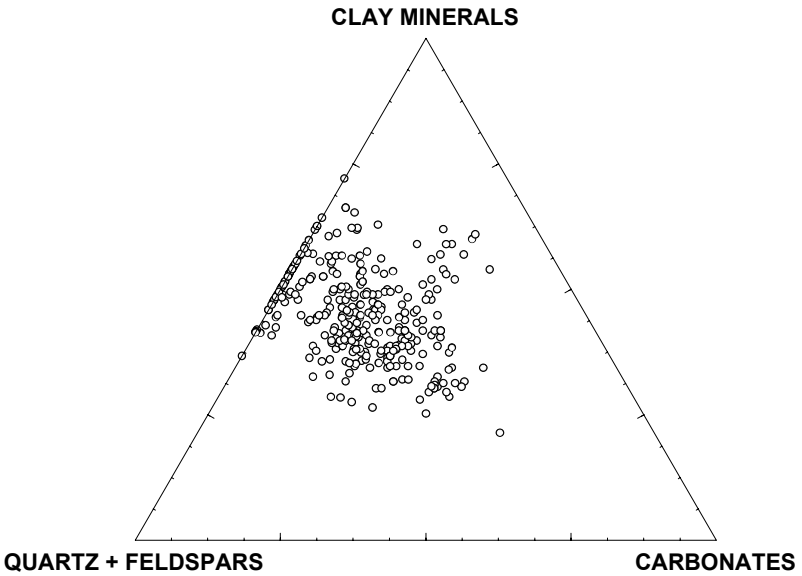
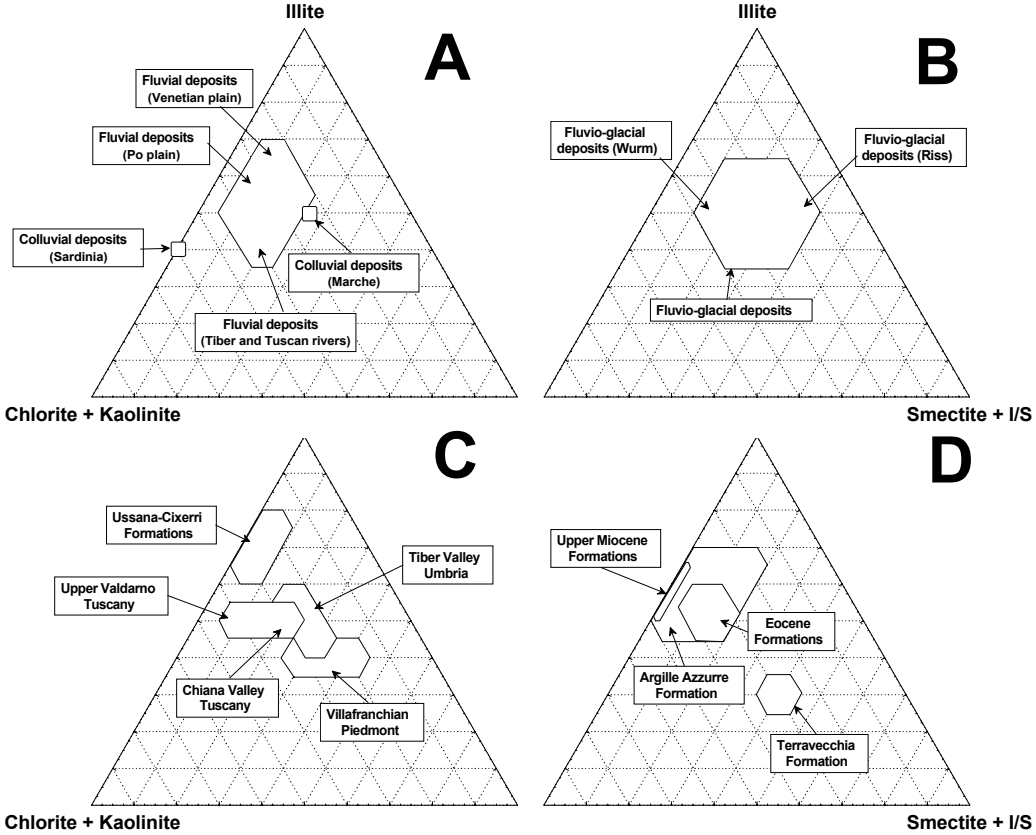


Figura 4. Diagramma ternario quarzo e feldspati/minerali argillosi/carbonati per le argille da laterizi.

Figura 5. Diagramma ternario illite/clorite/smectite per le argille da laterizi. A) argille oloceniche e fluvio-glaciali; B) argille lacustri pleistoceniche; C) argille grigio-azzurre plio-pleistoceniche; D) argille del Miocene-Oligecene-Eocene.



Queste differenze di composizione nell'ambito dei minerali argillosi sono le principali cause del diverso comportamento delle materie prime durante il ciclo di lavorazione ceramica. In particolare, le maggiori conseguenze si hanno durante la prelavorazione delle materie prime, nella fase di formatura[96] e durante l'essiccamento[97], con ricadute pure sulla cottura[98], a causa della diversa plasticità dei materiali in lavorazione.

La diversa plasticità delle argille giustifica la loro utilizzazione per l'ottenimento di prodotti diversi, ma giustifica anche il ricorso alla miscelazione di materie prime diverse fra loro. Infatti, si deve tenere conto che esiste l'opportunità di utilizzare materie prime estratte in luoghi non troppo distanti dallo stabilimento di produzione, anche per prodotti per i quali non sarebbero sufficientemente idonee. Si rende così necessaria la miscelazione fra argille diverse, ed anche di argilla e sabbia, per regolare in più o in meno la plasticità[96]. Infatti, specie i prodotti più qualificati come le tavelle e i tavelloni, vengono usualmente prodotti con un impasto formato da almeno due argille. Viceversa, i cosiddetti mattoni facciavista usualmente prevedono un impasto formato da argilla e sabbia[73-75].

Riferimenti

1. Bertolani M, Fabbri B, Fiori C, Loschi Ghittoni AG (1986), Influenza dell'evoluzione impiantistica sull'uso delle materie prime per la fabbricazione di piastrelle. Ceramica Inf 243: 333-336.
2. Dondi M (1995) Il mercato dei feldspati in Italia: situazione e prospettive. GEAM 32/6: 239-246.
3. Anselmi B, Cordera M, Milone D, Zandonella D (1995) The recent quality improvement of the Giustino albite: mineralogical and processing aspects. Ceramics: Charting the Future 3A: 157-166. Techna.
4. Cordera G (1978) Il giacimento di feldspato di Lentrée. Ceramica Inf 141: 152-161.
5. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1982) Il feldspato di Sondalo in Valtellina. La Ceramica 35/6: 24-27.

6. Perna G, Murara G (1966) Feldspato. Atti I Simp. Int. Giacimenti Minerari delle Alpi 4: 37-53, Trento.
7. Dondi M, Morandi N, Zuffi P (1995) Possibile impiego ceramico di vulcaniti acide ladiniche (Prealpi vicentine) e dei loro prodotti argillosi di alterazione. Miner Petrogr Acta 38: 201-218.
8. David M, Dondi M, Ludergnani R, Padalino G, Tamanini M (1994) La caolinite di Croce di Popi (Vicenza) e la sua caratterizzazione industriale. Giornata di Studio “In ricordo del prof. Stefano Zucchetti”, Torino 111-117.
9. Morandi N, Nannetti M.C, Battistin S (1982) Il giacimento bentonitico di Campotamaso (Vicenza). Miner Petrogr Acta 26: 27-38.
10. Gorga R (1991) Talc bearing Mesozoic formations at the edge of the "Lanzada window" south of Mount Bernina. Contribution to the knowledge of the minerographic and chemical properties of the rock-types found in the "Brusada-Largone" deposit. Boll Serv Geol d'It 110: 181-214.
11. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1994) I giacimenti piemontesi di materie prime ceramiche. Giornata di Studio “In ricordo del prof. Stefano Zucchetti”, Torino 67-72.
12. Fabbri B, Fiori C, Venturi I (1981) Materie prime per ceramica della zona di Gattinara (Vercelli). I: Caratterizzazione di laboratorio. Ceramurgia 11/4: 131-139.
13. Fabbri B, Fiori C, Sanavia M, Vanetta A (1982) Materie prime per ceramica della zona di Gattinara (Vercelli). II. Impasti da gres rosso per cottura rapida. Ceramurgia 12/1: 18-22.
14. Fabbri B (1991) Impieghi tradizionali e innovativi delle argille di Lozzolo (VC). Ceramica Inf 300: 151-156.
15. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1986) La serie sedimentaria caolinizzata della miniera Bocciole (Boca - Novara): caratteristiche e impieghi nel settore ceramico. La Ceramica 39/4: 1-10.
16. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1990) Aree caolinizzate nel Canavese presso Castellamonte (Torino). Boll Ass Min Subalpina 27/1-2: 63-71.
17. Grisoni R, Boriani A (1990) Le rocce granitiche quali materie prime per ceramica. Ceramica Inf 293: 476-478.

18. Bozzola G, Garrone L, Ramon L, Savoca D (1995) Un esempio concreto di riutilizzo di prodotti di scarto: da granito da discarica a materia prima per ceramica e vetreria. GEAM 32/1: 17-19.
19. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1988) Manifestazioni filoniane di porfido granitico nella Bassa Valsesia. Caratteristiche e possibilità di utilizzazione. Boll Ass Min Subalpina 25/1: 13-24.
20. Loschi Ghittoni AG, Galli G (1993) Il porfido presso Lozzolo (Vercelli) come materia prima nella monocottura chiara. Ceramurgia, 23 6-10.
21. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1987) Le pegmatiti della zona Ivrea-Verbano nel bacino del Torrente Bagnone in Valle Strona (Novara). Boll Ass Min Subalpina 24/1-2: 32-47.
22. Dondi M (1999) Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties. Applied Clay Science 15: 337-366.
23. Fiori C, Guarini G (1990) Italian red clays for stoneware tile production: statistical study of the mineralogical composition. Industrial Ceramics 10/4: 151-157.
24. Capelli R, Bertolani M (1991) Caratterizzazione delle materie prime argillose del bacino estrattivo Secchia-Dorgola, in comune di Carpineti (prov. RE). Ceramurgia 21: 3-14.
25. Biffi G, Emo G, Fabbri B, Fiori C (1979) Le argille dei "red beds" a ovest di S. Marino. Ceramugia 9/6: 293-300.
26. Bertolani M, Biondini R, Giliberti T, Loschi AG, Rabitti D (1982) Caratteristiche chimiche e mineralogiche di campioni di argille per ceramica dell'area Sassolese. La Ceramica 35/1: 16-33.
27. Billi F, Dondi M, Fabbri B, Morandi N (1992) Carbonatic clays for the production of porous ceramic tiles by fast single firing. Geologica Carpathica - Clays 2: 91-95.
28. Bertolani M, Lei M, Loschi Ghittoni AG (1984) La molassa di Loiano. Studio petrografico e possibilità applicative nel settore ceramico. La Ceramica 37/6: 6-11.

29. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1983) La sabbia quarzoso feldspatica di Gaianello presso Pavullo nel Frignano (Modena). Nuova materia prima nazionale per impasti ceramici in pasta bianca. La Ceramica 36/1: 7-11.
30. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1982) Un giacimento di feldspato sodico nell'Appennino Parmense. L'albite di Santa Maria del Taro. La Ceramica 35/3: 6-10.
31. Martini M (1988) La miniera di Campiglia: storia e realtà di oggi. Ceramica Inf, 271 596-598.
32. Borin A (1980) L'Eurite dell'isola d'Elba. Ceramica Inf 177: 775-777.
33. Lombardi G, Mattias P (1987) The kaolin deposits of Italy. L'Industria Mineraria 38/6: 1-34.
34. Bertolani M (1991) Metodologia di ricerca in giacimenti italiani d'interesse ceramico legati al vulcanismo. Ceramica Inf 305: 465-467.
35. Mattias P, Caneva C (1979) Mineralogia del giacimento di caolino di Monte Sughereto-Santa Severa (Roma). Rend Soc It Miner Petrol 35: 721-753.
36. Costa V, Danasino P, Di Primio S, Peco G (1996) Caolini tradizionali e prodotti innovativi di S. Severa. Ceramica Inf 365: 499-506.
37. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1989) Il caolino di Piloni di Torniella (Roccastrada, Grosseto) e la sua possibilità di impiego nell'industria ceramica delle piastrelle in pasta bianca. Ceramica Inf 281: 442-444.
38. Gualtieri A, Bertolani M (1991) Le materie prime di interesse ceramico nella provincia di Viterbo (alto Lazio): genesi e applicazioni. Ceramurgia 21/2: 63-69.
39. Bertolani M, Loschi Ghittoni AG (1983) Feldspato potassico tra i prodotti di alterazione delle vulcaniti della Caldera di Latera (Viterbo). Atti Soc Toscana Sci Nat A 90: 15-23.
40. Malesani P (1992) Cotto dell'Impruneta: distribuzione areale della risorsa e caratteristiche mineralogico-petrografiche, chimiche e fisiche della materia prima. Ceramica Inf 313: 223-225.
41. Vasconi M, Vasconi L, Venturi V, Fiori C (1993) L'argillite di Selvena ed il suo utilizzo nella produzione di supporti ceramici da pavimento. Ceramurgia 23 1-: 5.

42. Dondi M (1992) I giacimenti italiani di materie prime feldspatiche. L'Industria Mineraria 43/1: 18-26, 43/2: 7-15.
43. Alaimo R, Ferla P (1975) Rocce feldspatiche siciliane. La Ceramica 28/5: 29-36.
44. Casanova S, Bertolani M (1990) Materiali quarzoso-feldspatici di interesse ceramico al Monte Burilli (Catanzaro). Ceramica Inf 296: 661-663.
45. Colonna V, Compagnoni R, Crisci GM (1994) I leucograniti di Colle S. Domenico e Colle Serralta (Sila Piccola Meridionale). Ceramica Inf 341: 471.
46. Bertolani M, Gualtieri A, David MG (1992) Mineralogical characterization of sericite-chlorite clays from Davoli (Calabria, South Italy): a proposal for ceramic products. Miner Petrogr Acta 35-A: 331-343.
47. Alaimo R, Anzalone S, Calderone S, Ferla P, Vianelli G (1974) Giacimenti di argille ceramiche in Italia: Sicilia. Gruppo Italiano AIPEA 235-300, CLUEB, Bologna.
48. Bornioli R, Cau P, Marini C, Medici C(1995) Raw ceramic materials in Sardinia (Italy). Ceramics: Charting the Future 3A: 135-145, Techna.
49. Uras I (1974) Notizie sui caolini e le argille della Sardegna. La Ceramica 27/1 17-26.
50. Marini C, Mattias P, Medici C, Sistu G, Uras I (1991) The claystone deposits in the mining district of Sarcidano (Central Sardinia): ore and technological aspects. Boll Ass Min Subalpina 28/1-2: 89-105.
51. Marini C, Sistu G, Fiori C (1991) I giacimenti di argille caolinitico-illitiche del Sarcidano (Sardegna centrale). Ceramurgia 21/5: 187-192.
52. Mattias P, Crocetti G, Barrese E, Falco F, Bergamaschi G, Le argille refrattarie di Escalaplano (Nuoro-Sardegna). Studi Geol. Camerti, 13 (1995) 149-160.
53. Asunis MI, Marini C, Medici C, Porcu R (1983) Uras I Il distretto caolinifero di Serrenti-Furtei. Nota I: il giacimento di M.te Porceddu. Res Ass Min Sarda 88: 31-47.
54. Marini C, Palomba M, Porcu R, Uras I (1992) Il distretto caolinifero di Serrenti-Furtei (Sar-degna meridionale). Nota II: I giacimenti di M.te Coronas Arrubias e S'Allumini. Boll Soc Geol It 111: 423-435.

55. Garbarino G, Padalino G, Palomba M, Tamanini M, Uras I (1991) Studio geogiacimentologico e prospezione geomineraria dei giacimenti di caolino dell'area di Tresnuraghes (Sardegna centro-occidentale). I giacimenti di "Salamura" e "Su Fongarazzu". Boll Ass Min Subalpina 28/1-2: 69-88.
56. Dondi M, Guarini G, Ligas P, Palomba M, Raimondo M (2001) Chemical, mineralogical and ceramic properties of kaolinitic materials from the Tresnuraghes mining district (Western Sardinia, Italy). Applied Clay Science 18: 145-155.

MATERIAS PRIMAS DEL ÁREA DE BAILÉN. IMPACTO AMBIENTAL DE EXPLOTACIONES

González I

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla.

1. Introducción

La industria cerámica española se ha convertido en uno de los sectores industriales más dinámicos del país. Engloba un amplio conjunto de subsectores: pavimento y revestimiento, esmaltes, porcelana artística, sanitarios, loza y artesanía, ladrillería, materiales refractarios y cerámica técnica. Su nivel tecnológico y de competitividad es lógicamente heterogéneo. La facturación del sector es de alrededor de 663.000 millones de pesetas, lo que representa casi el 1% del PIB nacional. La industria de pavimentos cerámicos, que produce anualmente más de 400 millones de m^2, es el sector más relevante tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, seguido de la producción de ladrillos y tejas (15 millones de toneladas año)

En los últimos años, el sector ladrillero ha iniciado a nivel nacional un proceso de modernización, mejorando las mezclas que se realizan en las galleteras con objeto de obtener productos de mayor valor añadido, ya que las propiedades de las denominadas " arcillas comunes" no les permiten aplicaciones más específicas.

En la Comunidad Andaluza, existen depósitos terciarios con características apropiadas para la fabricación productos de construcción y reservas elevadas, pero no se ha iniciado todavía un estudio integrado que lleve a un buen conocimiento de las materias primas, lo que se refleja en un comportamiento diferencial de los núcleos cerámicos existentes (Huelva, Jaén, Granada, etc) . Este hecho influye en gran manera en la calidad del producto acabado, y sólo se obtendrán óptimos resultados cuando se tenga un buen conocimiento de las

materias primas y de su comportamiento cerámico en relación con los productos que se deseen obtener, ya que el mercado es cada vez más exigente y es necesario optimizar el uso de las materias primas para que los puedan ser competitivos con el mercado nacional (Toledo, Castellón, etc) e internacional (Italia, Paises Asiáticos, etc)

La zona de Bailén es uno de los núcleos cerámicos con mayor producción de Andalucía que representa el 18% del total nacional. Actualmente existen alrededor de 50 fábricas de ladrillos, aunque en temporada baja sólo permanecen en actividad de 12 a 15 empresas que son las que disponen de secaderos tipo túnel. En la temporada de mayor actividad (Marzo a Octubre, ambos inclusive) se consumen como promedio 6000 Tm/día de materias primas, que se reducen a unas 3000Tm/día en temporada baja. La producción de ladrillos es de 5100 Tm/día (algo menos de la mitad en temporada baja) teniendo en cuenta la disminución de peso y las pérdidas de material en los distintos procesos. Estos datos, extrapolados a ladrillos triples (perforados o huecos) que son las piezas más comunes y que pesan alrededor de 2Kg, equivalen a una media de 2,5 millones de piezas/ía

La mayoría de estas empresas (unas 40), están agrupadas en dos grandes cooperativas, Arcillas de Bailén S.A. y Comercial Cerámicas de Bailén S.A, con objeto de gestionar de forma conjunta la extracción y tratamiento de las materias primas. El 90% de las industrias ladrilleras utilizan hornos tipo Hoffman que trabajan a temperaturas máximas de alrededor de los 850ºC. Los ciclos de cocción son variables dependiendo de las mezclas (galleteras) y el producto a elaborar. Los combustibles más comunes son coque mezclado con orujo, fuel, propano o mezclas de estos dos últimos. Los procesos de carga y descarga del horno no son continuos ni están automatizados como ocurre en los hornos tipo túnel.

2. Geología

Los materiales arcillosos que se explotan en el área de Bailén pertenecen a sedimentos del Neógeno (Mioceno-Plioceno) marino que rellenan la Cuenca del Guadalquivir. Esta cuenca separa el Macizo Ibérico de las Cordilleras Béticas. En concreto el área de Bailén está en el borde NE de la Cuenca.

En zonas próximas afloran materiales triásicos, constituidos por margas abigarradas hacia techo y en la base margas y arcillas rojas utilizadas también en las industrias ladrilleras. En ocasiones aparecen niveles de areniscas, de hasta 0.5 m de espesor que hace inviable avanzar en profundidad en las cortas de las canteras. Por encima del Trías, y mediante discordancia erosiva evidenciada por la existencia de brechas, conglomerados y microconglomerados arenoso-carbonatados, que pasan a areniscas con cemento carbonatado hacia techo (20-40 m de potencia), se depositaron los sedimentos terciarios miocenos.

En la serie terciaria se puede diferenciar de muro a techo:

a) Formación arcillo-margosa del Tortoniense-Messiniense, constituidas por arcillas de color gris azulado (denominados localmente barros negros) con restos fósiles de cangrejos. Suelen tener abundante materia orgánica y presentan problemas de explotación con bulldozers, necesitando retroexcavadoras potentes, especialmente cuando aparecen más arenosas y compactas (“tosca”). La potencia media es de 200 m aunque localmente pueden alcanzar los 500 m.

b) Margas amarillas con pasadas arenosas (barro rubio corto y macho) y margas blancas (barro blanco). En general se observan cambios verticales y laterales de facies entre estos barros. Las margas blancas pueden tener intercalaciones más compactas y arenosas que reciben la denominación local de "pizarras", pero en general son muy plásticas (se agrietan incluso en las cortas) y tienen altos contenidos en carbonatos.

c) Unidad superior de areniscas, calizas arenosas, y arenas con margas intercaladas, datadas como Messinienses.

Discordantes sobre las unidades anteriores se depositan unos conglomerados hetereométricos silíceos con matriz arcillosa de color marrón rojizo, atribuidos al Plioceno. En las zonas de montera se suelen desarrollar caliches de hasta 1.5 m de espesor.

Los materiales de los tramos a) y b) junto con las arcillas triásicas son los que, en distintas proporciones, se utilizan para la elaboración de las pastas cerámicas (galleteras) en la totalidad de las industrias de Bailén.

Las arcillas de la zona de Almuradiel se usan por alguna empresa de forma más selectiva. Pertenecen a materiales paleozoicos y constituyen una facies pizarrosa silúrica de la Serie de Virtudes (Hernández Enrile y Capote 1969), de escasa potencia en este sector. Se encuentran en una estructura hercínica anticlinoria de dirección WNW-ESE y E-W con vergencia Sur, y están afectados por numerosas fallas y diaclasas.

Esta Serie de Virtudes (Llandoveriense Superior-Silúrico Medio) consta de tres tramos. En la base aparece un paquete de calizas arenosas y calizas grises marmóreas, cuya potencia no supera los 5 m; el tramo intermedio está constituido por pizarras sericíticas a veces caoliníticas (unos 80 m de potencia), negras, grises o azuladas, que se explotan actualmente para su uso en cerámica. La parte superior está formada por cuarcitas grises (10-15 m) alternantes con pizarras grises (flysh).

2.1. Localización y descripción de las canteras

Las materias primas arcillosas que se utilizan actualmente en el área de Bailén son bastante homogéneas y se van a describir solamente cuatro como canteras tipo, ya que aunque existen pequeñas fábricas que explotan sus propias canteras, la mayoría de las industrias se abastecen de barros procedentes del stock de Comercial Cerámica de Bailén S.A. Los barros utilizados son básicamente cuatro, conocidas como barro negro, barro rubio, barro blanco y barro rojo y pertenecen a materiales triásicos y terciarios.

Materiales Terciarios

Cantera de Cerro del Ahorcado: se extraen fundamentalmente dos tipos de barros: negro (variedades plástica y arenosa) cuya potencia en cantera es del orden de 30 m; y rubio (variedades “macho” y “corto”) con una potencia de 10-15m. Se explota por Comercial Cerámicas de Bailén (CCB).

Canteras El Portichuelo y El Realejo: tienen barro negro en el muro y, a techo, rubio y blanco. Se explota preferentemente el barro blanco por Comercial Cerámicas de Bailén, El Portichuelo y Hermanos Durango

Materiales Triásicos

Cantera Los Lentiscares : situada a 6 Km de Bailén en la carretera a Linares y de la que se extraen un barro rojo plástico en la zona superior y un barro rojo más arenoso y con nódulos en la zona de muro.

Cantera de Carboneros: en la localidad del mismo nombre situada a 22 Km de Bailén en dirección a Madrid, donde se explotan también arcillas rojas.

3. Caracterización de las Materias Prima utilizadas en la industria cerámica

En los barros de canteras y/o stock se ha realizado un estudio sistemático, dado que son las materias primas básicas que se utilizan en distintas proporciones para la elaboración de las pastas cerámicas de las fábricas de Bailén. También se han caracterizado muestras de galletera de distintas empresas hasta cubrir más del 60% de la producción total de Bailén.

Estos estudios han consistido en:

- Caracterización mineralógica de todas las muestras, global y de la fracción menor de 2 µm.
- Análisis químico de elementos mayoritarios y minoritarios, y pérdida por calcinación.
- Determinación de sales solubles
- Determinación del contenido en carbonatos (calcimetría)
- Análisis granulométrico con objeto de disponer de información sobre la distribución del tamaño de partícula
- Propiedades de moldeo, secado y cocción

En algunas fábricas se han tomado muestras de ladrillos y se ha identificado también las fases de alta temperatura por DRX.

3.1 Barros

En general las materias primas utilizadas en las industrias de Bailén son arcillas margosas con porcentajes importantes de cuarzo, especialmente el barro negro (40-45%). La composición mineralógica varía entre los siguientes valores:

Cuarzo	12-45%
Feldespatos	≤5%
Calcita	0-42%
Dolomita	0-10%
Filosilicatos	27-62%

En el barro rojo destaca además la presencia de hematites (~5%). El barro blanco es el más rico en carbonatos, mientras el rojo sólo presenta dolomita (≤10%).

Los filosilicatos son esencialmente illita, esmectitas e interestratificados de tipo illita-esmectita, con pequeñas proporciones de clorita y/o caolinita. Los barros rojos contienen sólo illita, con <5% de clorita; los restantes barros son ricos en esmectitas e interestratificados (>50% de media sobre el total de filosilicatos y ~40% de illita).

Entre las variedades observadas macroscópicamente (barro negro plástico y arenoso, barro rubio macho y corto, barro rojo noduloso y plástico) hay algunas diferencias mineralógicas puestas de manifiesto en mayores contenidos en filosilicatos para las variedades negro plástico y rubio macho, y un mayor contenido en carbonatos para las variedades negro arenoso y rubio corto. Sin embargo no existen diferencias apreciables entre las dos variedades de rojo, sólo un mayor contenido de cuarzo en el rojo noduloso.

La composición química de los barros oscila aproximadamente entre los siguientes valores:

SiO_2	42-60%
Al_2O_3	6-20%
Fe_2O_3	3.5-8.5%
CaO	1-20%
MgO	1.5-3%
Na_2O+K_2O	2-6%
Pérd. 1000°C	6.5-21%

En general los barros blancos son los más pobres en sílice (42-49%) y más ricos en CaO. Los barros rojos son por el contrario los más ricos en Al_2O_3, Fe_2O_3 y K_2O y pobres en CaO.

Entre las sales solubles analizadas, destaca únicamente los altos valores de los sulfatos en los barros negros. Esto indica la existencia de yeso que no ha sido detectado por DRX, además, dado que los valores de $SO_4^{=}$ son inferiores a los deducidos del SO_3 determinado en los análisis químicos generales, hay que suponer también la presencia de otros compuestos de azufre insolubles, posiblemente pirita. Merece la pena además llamar la atención de que los contenidos en cloruros estaban por debajo de la sensibilidad del método (<0.05 meq/100g).

3.2. Tipos de productos fabricados por las industrias ladrilleras.

En las industrias cerámicas de Bailén se pueden diferenciar los siguientes tipos de empresas:

a) Empresas que trabajan con una mezcla de barros cuya composición es representativa del 90% de la producción de la zona y que además fabrican mayoritariamente *ladrillos huecos y perforados* por extrusión. Utilizan mayoritariamente “barros” proporcionados por Comercial Cerámicas de Bailén (CCB).

b) Empresas que no mantienen la mezcla antes citada y que usan “barros” de sus propias canteras y/o en ocasiones mezclados con los de CCB. Fabrican ladrillos o bovedillas.

c) Empresas que se dedican a la fabricación de otros productos y en algunos casos disponen de tecnología avanzada para los distintos procesos de producción, con independencia de la procedencia de los “barros” utilizados.

Del **primer grupo** se han estudiado cinco fábricas: La Andaluza (LA), La Portada (LP), Santo Rostro (SR), Juan del Reino (JR) y Virgen de los Dolores (VD) que consumen en conjunto del orden de 400.000 Tm de materia prima al año. Se fabrican ladrillos a partir de una mezcla de barros cuya composición varía entre:

45-50% de negro; 10-25% de blanco; 25-35% de rubio y 5-20% de rojo

Esta mezcla se considera como la más representativa, con ligeras variaciones, y es la que se emplea en el 90% de las industrias de Bailén. Utilizan hornos tipo Hoffman o túnel y en general cuecen los productos a una temperatura máxima de 850ºC.

En el **segundo grupo** las fábricas seleccionadas son: El Portichuelo (PO), Hnos. Durango (DU), Márquez Villar (MV) y La Unión (LU), que consumen unas 150.000 Tm/año. En la primera, la mezcla está constituida por barro rubio (85%) y no lleva barro blanco; en la segunda fábrica el negro es el barro mayoritario y contiene rubio y blanco en igual proporción (20%). Márquez Villar es la única que utiliza el barro rojo en su composición (8%), el barro rubio es el más abundante (55%) y el barro blanco se usa en pequeñas proporciones (10%). Todas disponen de horno Hoffman y en todos los casos cuecen entre 850ºC y 900ºC.

En el **tercer grupo** se incluyen las empresas El Carro (EC), Hermanos Pérez García (TG) y Malpesa (MP).

En la primera el producto fabricado es una termoarcilla denominada *porotón o bloque aligerado*. La composición de la galletera es:

26% barro negro, 26% barro blanco, 35% barro rubio y 13% barro rojo

La producción se estima en 100-120 T/día de producto acabado. Para obtener menor densidad del producto acabado se añade a veces bolas de poliuretano. La cocción se realiza en un horno Hoffman alcanzando una temperatura teórica de 830ºC.

En la empresa Hermanos Pérez García la cocción de las piezas se realiza en horno túnel y se fabrican fundamentalmente dos tipos de tejas:

Teja roja: con un 75% de barro rubio un 25% de barro rojo. La temperatura de cocción es de 800-850ºC

Teja blanca: 70% de barro rubio y un 30% de barro blanco. Se cuece a 1000ºC.

La empresa Malpesa elabora una gran variedad de productos que pueden agruparse en: ladrillos "caravista" (huecos y perforados), ladrillos tipo "klinker" y ladrillos prensados.

- **Ladrillos huecos y perforados**: Constituyen el 80% de la producción y en función de la composición de la galletera se distinguen tres variedades que se clasifican según el color del producto final:

- *Salmón*: 65% del total, con una composición que oscila entre 35-60% de barro rubio, 20-30% barro blanco y 15-40% de barro rojo “Lentiscares”.

- *Rojo*: 25% del total, con una composición que varía entre el 50-70% de barro rojo “Carboneros”, 25% de barro rubio, y 10-25% de barro blanco. Existe también el denominado “Rojo Granada” con un 50% de barro rubio y 50% de barro rojo.

- *Blanco o “caña”*: 10% del total, con una composición de 65% de barro blanco, 30% de barro rubio y 5% de arcilla de “Almuradiel”.

- **Ladrillos tipo “Klinker”**: Suponen el 15% de la producción y se utilizan en fachadas y como adoquines. La composición es la siguiente: 65% barro rojo, 15% barro rubio, y 20% de arcilla de Almuradiel para la variedad “Rojo Bilbao” y 70-75% barro rojo, 5% barro rubio y 20% de arcilla de Almuradiel para los adoquines.

- Ladrillos prensados: 5% de la producción, con variedades rojo y salmón y una composición que oscila entre 40-60% de barro rubio, 20-40% de barro rojo y 20% de barro blanco.

El secado y cocción se lleva a cabo en horno túnel y la producción es de unas 200.000 piezas/día. Las temperaturas de cocción están en el intervalo de 850 a 1050ºC.

3.2.1. Composición mineralógica y química de las muestras de galleteras

En general las galleteras son también arcillas limosas o limos arcillosos en todos los casos como ocurría con los barros. Puede destacarse que las muestras con mayores porcentajes en tamaño arcillas (menores de 2 micras) son las de Malpesa y Tejas Hermanos Pérez García.

La composición mineralógica de las muestras estudiadas (Tabla 1) es la siguiente:

Tabla 1. Composición mineralógica de muestras de galletera (%)

Muestras	Q	Fil	Cal	Do	Fd	Hm	Sm	I	Cl/K	Pi	Sm	I	Cl/K	Pi
											Fracción <2µm			
LAG1	40	34	17	4	5	0	2	28	4	0	5	85	10	0
LAG2	35	34	25	3	3	0	9	21	4	0	25	63	12	0
LPG1	27	48	14	7	4	0	29	17	2	0	60	36	4	0
LPG2	30	43	20	3	4	0	25	15	3	0	59	35	6	0
SRG1	25	39	29	4	3	0	8	27	4	0	21	70	9	0
SRG2	34	39	18	3	6	0	17	20	3	0	43	50	7	0
JRG1	33	36	21	4	6	0	20	14	3	0	55	38	7	0
VDG1	37	38	15	5	5	0	15	20	3	0	41	52	7	0
DUG1	27	46	23	2	2	0	24	17	5	0	53	37	10	0
MVG1	29	39	22	3	7	0	19	17	3	0	47	44	9	0
MVG2	30	41	20	4	5	0	21	17	3	0	50	42	8	0
MVG3	26	40	24	5	5	0	16	20	4	0	40	51	9	0
LUG1	24	50	17	3	6	0	14	30	6	0	28	60	12	0
LUG2	27	48	13	5	5	0	12	29	8	0	24	60	16	0
ECG1	36	34	24	4	2	0	7	23	4	0	22	68	10	0
ECG2	30	44	19	4	3	0	8	30	6	0	20	70	10	0
TRG1	25	56	10	4	5	0	1	55	0	0	4	96	0	0
MPG1	20	55	18	4	3	0	17	36	3	0	30	65	5	0
MPG2	37	51	3	3	6	0	0	45	3	3	0	89	5	6
MPG3	27	38	30	4	1	0	17	15	3	2	46	40	8	6
MPG4	27	53	16	2	2	0	3	42	8	0	5	80	15	0
MPG5	34	57	3	3	3	0	2	32	14	9	3	56	25	16
MPG6	38	46	10	3	3	0	0	43	3	0	1	93	6	0

Q: cuarzo; Fil: filosilicatos; Cal: calcita; Do: dolomita; Fd: feldespatos; Hm: hematites; Sm: esmectitas; I: illita; Cl/K: clorita/caolinita; Pi: pirofilita;

Las columnas sombreadas representan el % absoluto de los distintos filosilicatos respecto de la mineralogía total.

- En las muestras tomadas de las fábricas del ***primer grupo*** (Juan del Reino, La Andaluza, La Portada, Santo Rostro y Virgen de los Dolores) el porcentaje de cuarzo oscila entre un 25-40%, los filosilicatos entre un 35-50%, calcita entre un 15-30%, y dolomita y feldespatos están en porcentajes menores del 7%. Los minerales de la arcilla son illlita (35-70%), esmectitas e interestratificados illita-esmectita (5-60), y clorita y caolinita en porcentajes minoritarios.

Se puede observar la gran variación existente en la composición mineralógica a pesar de que todas las muestras corresponden a la "mezcla mayoritaria" que se utiliza en Bailén y que con ellas se fabrican siempre ladrillos huecos y perforados. Estas variaciones están en función de cambios en las proporciones de los barros que mezclan, porque en ocasiones no incluyen alguno de los barros por problemas de abastecimiento. A pesar de lo comentado siempre mantienen la galletera con una plasticidad adecuada para la elaboración de los productos, jugando con mezclas apropiadas de los barros disponibles.

De este grupo se ha realizado análisis químico (Tabla 2)de dos muestras representativas (LAG1 y SRG1) cuyos resultados están dentro de los límites señalados para las materias primas en el apartado 3.1. A destacar los altos porcentajes de $S0_3$ (1-1.5%) (Tabla 3), lo que indica la alta proporción de barro negro utilizado (50%).

- En el ***segundo grupo*** (Hermanos Durango, La Unión, El Portichuelo y Márquez Villar) la composición mineralógica es de cuarzo (25-30%), filosilicatos (40-50%), calcita (15-25%) y dolomita y feldespatos como minoritarios. La fracción arcilla está constituida por esmectitas (25-50%), illita (35-60%) y clorita/caolinita (10-15%).

Tabla 2. Composición química de muestras de galletera (%)

Muestras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P.C.	SO_3	TOTAL
LAG1	54,00	10,20	4,84	12,09	2,07	1,06	3,17	11,20	1,54	100,16
SRG1	52,90	9,30	4,26	13,18	2,20	0,80	2,63	13,65	1,10	100,02
ECG1	56,50	10,10	4,21	10,30	1,63	0,71	2,72	12,97	0,90	100,05
MPG1	58,20	12,20	5,47	10,41	2,22	0,81	3,39	7,08	0,16	99,94
MPG2	57,90	17,10	7,48	3,59	1,82	0,50	3,95	7,42	0,46	100,21
MPG3	52,20	10,90	4,54	14,28	1,63	0,62	2,20	13,49	0,25	100,11
MPG4	53,60	12,80	5,40	11,52	1,73	0,70	2,90	11,16	0,15	99,96
MPG5	56,00	19,40	6,79	5,31	1,35	0,56	3,72	6,60	0,46	100,19
MPG6	57,20	14,50	5,73	7,83	1,69	0,71	3,34	8,88	0,14	100,02
TRG1	57,10	11,00	5,65	8,88	2,35	0,84	3,76	10,15	0,17	99,90

Se puede observar que los rangos de variación son menores que en el primer grupo debido a que mezclan menor número de barros a pesar de utilizar distintas canteras.

- En el ***tercer grupo*** se encuentran empresas que fabrican gran variedad de productos (El Carro, Malpesa y Hermanos Pérez García). La mineralogía es cuarzo (20-40%), filosilicatos (35- 55%), calcita (<5-30%) y dolomita y feldespatos como minoritarios. La mineralogía de arcillas es de esmectitas e interestratificados (0-45%), illita (40-95%), clorita/caolinita (0-25%) y pirofilita esporádica y en porcentajes de hasta el 25%. En este caso la gran variación de la mineralogía es debida a los distintos productos con que se fabrican, ya que tanto los barros como los porcentajes de las mezclas se mantienen muy constantes en todas las fábricas.

Tabla 3. Análisis químico de sales solubles en muestras de galletera*

Muestras	$SO_4^{=}$	SO_3(%)	Na^+	K^+	Ca^{++}
LAG1	20,90	0,84	0,50	0,70	35,00
SRG1	18,80	0,75	0,50	0,70	29,80
TRG1	0,00	0,00	0,70	0,60	6,00
MPG2	1,20	0,05	0,60	0,50	6,80
MPG3	1,70	0,07	0,30	0,70	5,60
MPG4	0,70	0,03	0,50	0,60	4,90

*Todas las variables están expresadas en (meq/100g), excepto SO_3 .

Los resultados de los análisis químicos de estas muestras también están en concordancia con los de la composición mineralógica, mostrando mayor homogeneidad química que mineralógica.

En general las sales solubles en las muestras de galleteras son muy escasas, excepto los sulfatos cuando interviene gran cantidad de barro negro.

4. Propiedades tecnológicas de los barros y galleteras

Desde el punto de vista granulométrico las materias primas de Bailén se pueden considerar limos arcillosos o arcillas limosas (Tablas 4 y 5). Si se representan en el diagrama de Winkler solo dos de los barros el blanco y el rojo y una de las muestras de galletera , no cumplen los requisitos necesarios para la fabricación de productos cerámicos por sus altos procentajes en fracción < 2 μm. El resto de las muestras son idóneas para fabricar tejas (SRG, TRG, MPG2, MPG3) o bloques de gran formato (barros negro y rubio, LAG y ECG).

Los resultados de plasticidad expresados en límites Atterberg y representados en la Clay Workability Chart indican que las mezclas realizadas en las galleteras, tienen buenas propiedades de moldeo, sólo algunos barros de forma individual pueden dar problemas de moldeo por tener baja plasticidad y presentar una pobre cohesión.

Los datos obtenidos para contracción lineal, densidad, porosidad abierta y capacidad de absorción de agua, se han representado en los diagramas de gresificación. Su estudio ha permitido concluir que en los barros o las mezclas realizadas en las fábricas actualmente (barro negro, barro rubio, SRG, LAG, MPG1, MPG2 y MPG3) la temperatura más adecuada para la fabricación de ladrillos perforados o caravista es de 850ºC. Para la fabricación de tejas (TRG) es necesario cocer a más temperatura (1000°C).

Tabla 4.-Análisis granulométrico de los barros de Bailén (%)

Muestras	Barro Negro	Barro negro	Barro Rubio Macho	Barro Rubio Corto	Barro Blanco	Barro Rojo Carbonero s	Barro Rojo Lentiscares
>100µ	3,61	0,30	9,03	0,27	2,02	0,04	1,07
80µ	2,31	0,50	0,82	1,80	0,59	1,30	0,69
60µ	1,74	1,40	1,46	1,30	0,39	0,40	0,40
50µ	2,02	1,89	1,18	2,69	0,49	0,00	0,59
40µ	3,57	4,09	1,46	5,98	1,27	0,20	1,39
30µ	5,30	7,78	2,82	9,77	2,45	0,90	3,17
25µ	3,37	4,89	2,82	5,19	1,47	1,20	2,47
20µ	4,14	4,09	4,46	5,88	1,67	2,60	3,26
15µ	5,88	4,39	5,91	5,98	2,35	3,50	4,65
10µ	7,33	9,67	6,55	5,19	4,12	5,60	6,83
8µ	3,57	3,59	2,82	2,69	2,35	2,70	4,16
6µ	3,66	4,39	5,37	3,49	3,43	2,90	4,95
5µ	2,12	2,69	3,37	1,70	2,35	2,20	2,97
4µ	3,18	2,89	3,00	1,60	2,74	3,80	3,66
3µ	4,14	3,69	3,64	2,59	4,31	6,80	4,75
2µ	5,11	4,69	2,91	4,39	5,88	7,30	5,74
1,5µ	2,80	1,69	3,18	1,80	3,63	4,30	3,56
1µ	4,34	3,89	7,37	1,70	7,74	6,00	4,45
0,8µ	1,83	1,89	1,55	1,10	2,84	4,50	2,37
0,6µ	2,12	1,40	0,09	0,50	5,68	5,10	2,97
0,5µ	1,74	0,90	0,00	0,00	5,39	2,00	2,08
<0,5µ	26,12	29,31	30,20	34,41	36,84	36,69	33,83

En algunas muestras representativas de los productos fabricados (ladrillos, tejas, etc), JR, LA, LP, PO, EC, SR, MP y MV se han identificado las fases de alta temperatura. Los resultados han sido muy semejantes en todos los casos, encontrándose una mineralogía de:

Cuarzo > Plagioclasas > Wollastonita ($CaSi0_3$)> Gehelenita ($Ca_2Al(Al\ Si)0_7$)

En otros tipos de productos (algunas muestras tipo TR y MP) se ha obtenido una composición ligeramente diferente debido a la mineralogía de la muestra de galletera.

Tabla 5.- Análisis granulométrico de muestras de galletera (%)

Muestras	LAG1	LAG2	SRG1	SRG2	ECG1	ECG2	TRG1	MPG1	MPG2	MPG3	MPG4	MPG5	MPG6
>100µ	6,63	5,50	1,59	1,84	9,42	6,37	1,49	2,56	1,62	8,94	2,82	2,13	3,00
80µ	2,61	1,13	0,69	1,18	0,45	0,28	2,07	3,22	0,00	3,00	0,39	0,00	0,10
60µ	1,40	1,23	1,38	1,57	1,09	0,75	1,18	1,66	1,97	1,18	1,07	0,10	0,58
50µ	1,21	1,42	2,07	1,87	1,54	1,12	2,07	1,27	1,77	1,64	0,87	0,39	0,97
40µ	2,52	2,46	4,53	3,63	3,17	2,53	3,94	1,36	1,87	2,28	0,87	1,17	1,94
30µ	4,67	4,54	6,30	6,18	5,34	4,21	5,52	1,95	2,95	2,82	1,17	2,74	3,49
25µ	3,45	3,50	2,85	4,32	3,71	2,90	2,36	2,34	2,85	2,28	1,55	2,54	2,62
20µ	4,30	4,35	2,76	5,01	4,44	3,56	1,48	3,12	3,74	3,19	2,72	3,52	3,30
15µ	4,86	5,86	4,53	5,99	5,25	4,59	2,56	2,63	3,64	3,55	3,60	4,50	3,98
10µ	6,16	7,37	5,41	8,15	7,70	5,90	6,99	3,61	4,82	4,64	5,64	6,66	5,53
8µ	3,45	4,06	2,56	4,12	3,99	3,37	2,36	2,44	2,95	2,91	2,92	4,11	3,10
6µ	4,11	5,20	3,44	5,01	4,80	4,40	2,76	2,63	3,15	4,01	3,89	5,38	3,88
5µ	2,80	3,50	2,26	3,53	3,17	2,62	1,38	1,66	2,36	1,82	2,92	3,03	2,52
4µ	3,83	4,44	2,36	4,42	3,99	3,46	1,58	2,92	3,25	2,46	4,08	3,91	3,49
3µ	4,58	5,58	3,25	5,10	5,34	4,78	3,25	4,00	3,74	3,28	5,05	5,19	4,37
2µ	6,07	6,05	5,41	5,50	6,16	5,90	4,43	4,29	3,74	6,19	5,54	6,46	4,85
1,5µ	3,73	4,06	3,15	3,73	3,80	3,93	1,48	1,66	2,56	3,19	3,30	3,43	3,10
1µ	5,51	4,91	3,54	4,42	4,62	4,96	4,24	3,80	3,44	4,19	5,93	4,31	4,37
0,8µ	2,05	2,17	2,95	1,96	1,99	2,53	1,18	2,24	1,87	2,19	3,89	2,74	2,04
0,6µ	2,80	2,27	4,92	2,55	2,72	3,18	2,46	1,75	2,56	2,73	2,53	3,43	2,33
0,5µ	1,68	1,13	3,64	1,87	1,81	1,78	2,86	0,58	1,57	1,73	0,10	1,76	1,26
<0,5µ	21,57	19,28	30,41	18,06	15,49	26,87	42,36	48,33	43,58	31,78	39,16	32,49	39,19

En concreto:

Cuarzo > Illita > Plagioclasas (TRC1)
Cuarzo > Plagioclasas (anortita) > mullita ($Al_6Si_20_{13}$) >Wollastonita (MP3)
Cuarzo > Plagioclasas (albita y anortita) > Wollastonita = Gehelenita (MP4)

Consideraciones

- Las arcillas utilizadas, salvo excepciones que no suponen partidas importantes, son los barros miocenos del entorno (barros negro, rubio y blanco) y los del Trías (barro rojo), que presentan distintas variedades.

- Estos barros se mezclan en proporciones variables, predominando las siguientes: barro negro 45-50%, barro rubio 25-35%, barro blanco 10-25% y barro rojo 5-20%, con las que se fabrican ladrillos huecos y perforados por extrusión, y que representan cerca del 90% de la producción cerámica de Bailén (~2.5 millones de piezas/día de media)

.

- Estas materias primas son margosas con 10-40% de calcita, excepto el barro rojo que apenas tiene carbonatos (<10%) y son de carácter dolomítico. Se trata de arcillas illíticas (barros rojos) o illítico-esmectíticas (barros miocenos)

- En función de los resultados obtenidos de composición mineralógica, análisis químico, análisis granulométrico, plasticidad y comportamiento a la cocción las arcillas de Bailén , se pueden utilizar para**: a) ladrillos perforados, ladrillos cara vista y tejas** sin modificar las mezclas que actualmente se están usando b) **ladrillos débilmente coloreados** las mezclas más idóneas son las que tienen porcentajes en carbonatos del 20-25%, y bajos contenidos en óxidos de hierro, c) para la fabricación de productos más específicos como **Clinker y pavimentos gresificados** es necesario la realización de mezclas con otras materias primas como pizarras seríciticas y caolín.

5. Impacto ambiental provocado por la extracción de arcillas en Bailén

Aunque han existido etapas en las que los problemas ambientales derivados de la explotación de recursos naturales se han planteado puntualmente, es en los comienzos de los años sesenta cuando se empieza a tomar conciencia de que el desarrollo industrial va acompañado de secuelas no deseadas para la naturaleza y que son difícilmente aceptables por la población.

Es evidente que la humanidad no puede prescindir de la explotación de rocas y minerales utilizados como materias primas en distintas industrias, e incluso está previsto que esta actividad se intensifique en el futuro. Por lo tanto es necesario conseguir planes racionales de explotación interdisciplinares que minimicen el impacto ambiental, teniendo en cuenta unos criterios generales que permiten "utilizar" de forma más eficiente el medio natural como son: aprovechamiento integral de las materias primas, reciclado de materiales de deshecho, utilización eficiente de la energía, planificación en el abastecimiento de minerales, y tener en cuenta la legislación ambiental vigente. Para conseguir todo esto se necesita realizar estudios de Impacto Ambiental y Proyectos de restauración de las explotaciones actuales y futuras que se pretendan realizar en cualquier zona con intensa actividad minera.

En el área de Bailén, uno de los centros de mayor producción cerámica de Andalucía, los volúmenes extraídos de materias primas suelen ser considerables (se consumen como promedio 6000 Tm/día de arcillas en temporada alta). Como consecuencia de esta fuerte demanda las explotaciones son de gran tamaño y tienen asociados problemas medioambientales que es necesario identificar y corregir. La extracción de estos recursos minerales se hace mediante minería a cielo abierto siguiendo criterios tales como la rentabilidad económica, y la viabilidad de la extracción en función del emplazamiento del yacimiento.

Los **impactos** se derivan tanto de las labores de extracción como de acumulación de estériles o las actividades de las plantas de tratamiento, en este caso las fábricas de ladrillos, además debe añadirse los relacionados con el transporte. Los factores de índole socioeconómica como usos de suelos, o hidrológicos, son aspectos que también se contemplan como impactos.

La **tipología** es muy variada e incluye: a) impactos visuales y destrucción del paisaje, b) impactos morfológicos y posible generación de riesgos, c) impactos hidrológicos o de contaminación de aguas, d) impactos sociales y e) impactos en la atmósfera, ruidos vibraciones, etc. En la zona de Bailén los más a acusados son estos últimos, tanto por partículas debido la cantidad de polvo que se genera especialmente en la etapa de mayor producción (primavera-verano), como por gases (F y S) producidos durante la cocción de las arcillas en las fábricas de la zona. En segundo lugar en importancia es el impacto en el paisaje y la modificación del drenaje superficial, debido al tamaño de los frentes de cantera explotados. La correcta identificación y determinación de las características de los impactos se debe realizar mediante la elaboración de matrices de impacto.

La **minimización de impactos** está condicionada por los dispositivos de control y prevención de las causas que los provocan, hay que partir de la base de que siempre es mejor no producir alteración que eliminarla, ya que esto lleva consigo un coste adicional y además no siempre se consigue una restauración completa.

Normalmente son procedimientos sencillos (pavimentando o humedeciendo las pistas para aminorar el polvo, construcción de pantallas acústicas o visuales) y en la mayoría de los casos lo que si se requiere es una programación racionalizada de la explotación. Dicha racionalización comporta generalmente un efecto combinado de mayor eficacia en la extracción y disminución del impacto

(diseño de ángulos de talud adecuados, disposición ordenada de los vertidos estériles, red de comunicaciones internas, etc).

Todos estos aspectos deben quedar recogidos en los Planes de labores y de Restauración de explotación. La evaluación del impacto ambiental (E.I.A) , junto con los planes anteriormente citados es un requisito señalado por la legislación actual en materia de medio ambiente. Son varias las disposiciones legales relativas a la minería que tienen incidencia muy directa en la extracción de minerales y rocas industriales con decretos ley publicados en 1982, 1984, 1986, y 1988. Estos dos últimos suponen la homologación en esta temática con la normativa CEE.

La **restauración de las áreas sometidas a extracción** puede entenderse desde varios puntos de vista según se dirija a la ordenación en condiciones similares a las existentes antes de la explotación, a la rehabilitación natural de la zona con una desaparición acusada de las causas de impacto, o bien a la transformación del área para nuevos usos.

Cada una de estas propuestas puede exigir soluciones muy distintos, pero en general aspectos como la remodelación geomorfológica y la revegetación son elementos casi omnipresentes en cualquier tarea de restauración. El correcto panorama queda en la realidad desfigurado por la incapacidad de resolver adecuadamente todos los proyectos planteados, de hecho en la situación actual son pocos (aunque cada vez más frecuentes) los ejemplos de restauración en el ámbito de la extracción de sustancias minerales.

La metodología para una correcta Evaluación de Impacto Ambiental tiene que estar dirigida a predecir las consecuencias de la ejecución y desarrollo de la actividad humana en el entorno, con objeto de dictaminar y establecer medidas preventivas que hagan posible que se realice la actividad sin perjudicar o perjudicando lo menos posible al medio ambiente. En función de las distintas

etapas se debe realizar, en los casos que sea posible como canteras de arcilla, la selección idónea de nuevas áreas de explotación, con un estudio previo que incluya todos los apartados necesarios para una correcta explotación de los materiales.

Referencias

Bain JA, Highly DE (1978) Regional appraisal of clay resources challenge to the clay mineralogist. Proc Int Clay Conf: 437-446.

Barahona *et al.*(Grupo de Trabajo y Normalización de Métodos Analíticos del CSIC) (1985) Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de Métodos IV: Determinación de carbonatos. I Congreso Nacional de Suelos, Madrid 1.

Biscaye PE (1965) Mineralogy and sedimentation of recent deepsea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Geol Soc Am Bull 76 803-832.

Fabbri B, Fiori C (1985) Clays and complementary raw materials for stoneware tile. Miner Petrogr Acta 29-A: 535-545.

Fiori C, Fabbri B, Donati G, Venturi I (1989) Mineralogical composition of the clays bodies used in the Italian tile industry. Applied Clay Science 4: 461-474.

Galán E, Fabbri B, González I, Forteza M, Miras A, Carretero I, Aparicio P (1999) Emisiones producidas por la cocción de arcillas en la industria ladrillera de Bailén. Investigación y Desarrollo Mediambiental en Andalucía. OTRI Univ Sevilla: 45-50.

Galán E, Fabbri B, González I, Forteza M, Miras A, Carretero I (1999) Estimation and control of F, Cl, and S emissions from structural ceramic industries of Bailén area (Southern Spain). Euroclay'99 Books of Abstracts: 86.

González I, Renedo E, Galán E (1985) Clay materials for structural clay products from the Bailen area, Southern Spain. Symposium Clay Minerals in the Modern Society: 77-90. Uppsala.

González I, Leon M, Galán E (1992) Assessment of the ceramic uses of clays from southern from compositional, drying and forming data. Geologica Carphatica Series Clays 2: 97-100

González Garcia F, Romero Acosta V, Garcia Ramos G, Gonzalez Rodriguez M (1990) Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. Applied Clay Science 5: 361-375.

Huertas J, Huertas F, Linares J (1991) Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX. Bol Soc Esp Miner 14: 71-78.

IGME (1977) Mapa Geológico de España E: 1:50.000,. Hoja nº 905 (Linares). Servicio de publicaciones del Ministerio de Industria. Madrid.

Kolkmeier H (1990) Reliable test methods for the evaluation of brickmaking raw materials. Wurzburg Bricx and Tile Training Course: 282-290.

Martin Pozas JM (1975) Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. In: (De J Saja).Metodo de debye-Scherree. ICF Universidad de Valladolid.

Schmith-Reinolz CH, Essen-Kray F (1986) Typical raw materials for the manufactof heavy clay products. Interbrick 2: 11-15.

Schultz LG (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale. Geol Survey Prof Paper 391-C.

ESMALTES Y PIGMENTOS CERÁMICOS

Carda Castelló JB

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón.

1. Introducción

Cabe mencionar que el sector de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos es muy dinámico, y es en el que más inversiones en el campo de investigación y desarrollo de nuevos productos se realiza.

La evolución económica que ha sufrido este sector es todavía, si cabe, más espectacular que la que ha tenido el sector productivo de pavimentos y revestimientos cerámicos.

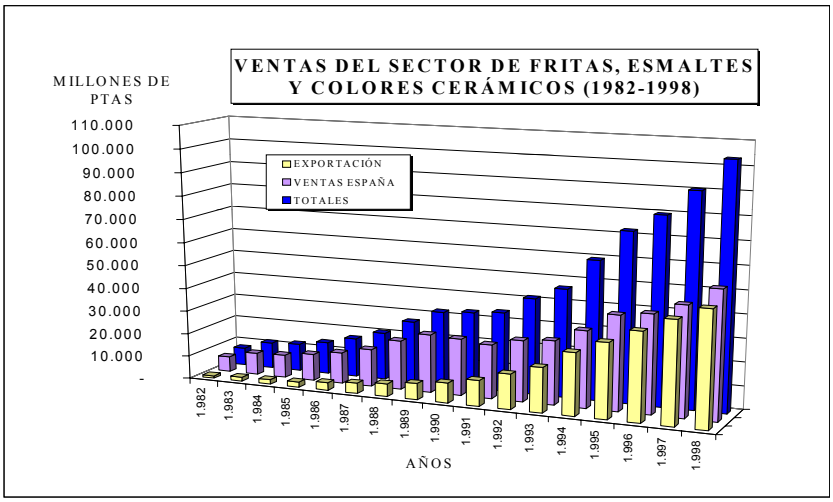


Figura 1. Evolución del sector de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos.

A continuación se definirán los esmaltes y pigmentos cerámicos, así como su proceso productivo y diferentes tipologías dentro del mercado.

Esmaltes y Fritas Cerámicas.

- *Fritas cerámicas.*

Las fritas son compuestos vítreos, insolubles en agua, que se obtienen por fusión y posterior enfriamiento rápido de mezclas controladas de materias primas. También se puede definir una frita, como la conversión de los compuestos solubles en agua de una determinada composición, en un vidrio insoluble mediante la fusión con otros componentes.

Todos los esmaltes utilizados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos tiene una parte de frita, en mayor o menor proporción, dentro de su composición. La proporción de la parte fritada en el esmalte depende del tipo de producto y del ciclo de cocción al que, posteriormente, dicho producto será sometido.

La razón fundamental de la utilización de fritas es, como ya se ha comentado anteriormente, la de convertir los componentes solubles en agua presentes en las materias primas, en un vidrio insoluble. A parte de esta gran ventaja, las fritas presentan una serie de razones que hacen que su utilización dentro de las composiciones de los esmaltes sea necesaria:

- Permite el empleo de materias primas tóxicas, como el PbO, ya que se disminuye su solubilidad, y por lo tanto su toxicidad.
- La utilización de materias primas fritadas reduce la temperatura y tiempo de cocción de los esmaltes.
- Se reduce la tendencia a la sedimentación que presentan las suspensiones de materias primas usadas para obtener esmaltes, las cuales contienen materiales de tamaños de partícula y densidades muy diferentes.
- Reducen la aparición de defectos superficiales.

Al igual que ocurre con los esmaltes, existen multitud de criterios para la clasificación de fritas, y prácticamente cada empresa fabricante adopta uno

a la hora de clasificar sus productos (temperatura de maduración, soporte sobre el que se aplica, efecto del esmalte fundido, contenido en óxidos, etc.)

El proceso de obtención de una frita, es el que se muestra en la figura 2.

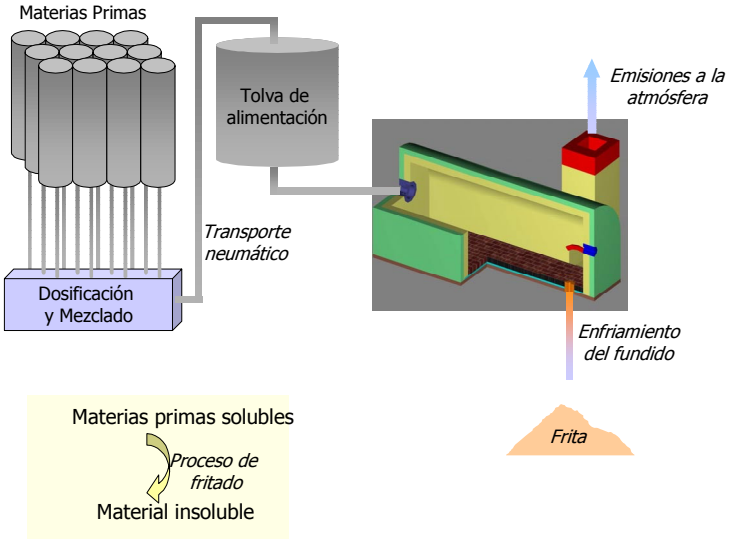


Figura 2. Esquema de producción industrial de una frita cerámica.

- *Esmaltes cerámicos.*

El término esmalte se aplica a la delgada capa de vidrio sobre un cuerpo cerámico que resulta del proceso de aplicación y posterior fusión a alta temperatura de una masa especial de materiales, con la finalidad de protección o decoración del producto cerámico final.

Esencialmente, un esmalte es un vidrio con composición mayoritaria de silicatos revistiendo un cuerpo cerámico. La principal diferencia entre un esmalte cerámico y un vidrio industrial, es que el esmalte funde para formar una delgada capa con una unión muy fuerte al soporte cerámico, lo que le influirá en el

desarrollo de sus propiedades, mientras que la fusión del vidrio no está unida a ningún soporte.

Las principales características que debe reunir un esmalte, son:

- Insoluble en agua y en aquellos ácidos y bases con los que se pueden poner en contacto con el uso corriente.
- Difícil de ser rayados o desgastados por el uso.
- Impermeables.
- De resistencia mecánica adecuada al uso.
- Que pueda fundir dentro de los límites de temperatura establecidos.
- Adecuado para producir ciertos efectos decorativos, tales como variedad de colores, aplicación serigráfica, etc.
- La aplicación al soporte debe ser la correcta.
- La ausencia de defectos cuando son aplicados sobre soportes cerámicos.

La producción de esmaltes cerámicos es un proceso bastante sencillo, ya que se trata del acondicionamiento reológico de una serie de materias primas (frita, arcillas, materias primas cristalinas, pigmentos, aditivos, etc) dispersadas en un medio de aplicación, que generalmente es agua.

En cuanto al tipo de esmaltes que existen, no existe una clasificación sistemática en cuanto a una estructura concreta del esmalte. Se han propuesto diferentes clasificaciones, como en función del soporte sobre el que se aplican, el efecto producido sobre el artículo acabado, o según la temperatura de maduración del esmalte (clasificación más extendida en el sector cerámico).

- *Esmaltes vitrocristalinos y vitrocerámicos.*

Hoy en día se requiere que los pavimentos cerámicos posean unas propiedades mecánicas de superficie lo suficientemente aptas como para adecuar este tipo de material alto tráfico (aeropuertos, estaciones, grandes superficies, etc.). Los esmaltes convencionales (constituidos por una fase vítrea)

no poseen estas características, por lo que el empleo de este tipo de materiales cerámicos en zonas de tránsito elevado, ha sido muy escaso.

La mayoría de propiedades que puede presentar un esmalte, son debidas principalmente a la presencia de fases cristalinas en su interior. Así, en el caso de las propiedades mecánicas, el desarrollo de determinadas fases cristalinas (tipo circón, mullita, corindón, espinela, etc.), es el que proporciona a un esmalte una elevada resistencia a la abrasión, gran resistencia al rayado y que no se vea atacado por ácidos o bases.

Así, se han desarrollado esmaltes de naturaleza vitrocristalina y vitrocerámica, adaptados a los ciclos de producción industriales de pavimentos cerámicos. La diferencia existente entre los esmaltes vitrocristalinos y vitrocerámicos radica en el origen de la fase cristalina que contienen. En el primer caso, se adiciona una fase cristalina (p.ej. circón o mullita) ya formada en el proceso de elaboración del esmalte; mientras que en el segundo caso, la cristalización de esta fase ocurre durante el proceso de maduración del esmalte en el interior del horno (proceso de desvitrificación). Este segundo caso es un tanto más complejo, ya que hay que diseñar composiciones compatibles con el proceso de fritado, y que a su vez puedan nuclear y desarrollar estas fases cristalinas en un ciclo de cocción industrial.

Los esmaltes vitrocristalinos y vitrocerámicos, no se emplean únicamente para incrementar las propiedades mecánicas de superficie de las piezas cerámicas, sino que también se emplean para conseguir otros efectos en la superficie, tales como la opacificación, propiedades eléctricas, propiedades ópticas o propiedades bactericidas, entre otras.

Pigmentos cerámicos

Un pigmento cerámico se puede definir como un compuesto cristalino que aporta las propiedades ópticas que la cerámica por sí sola no posee.

Estos pigmentos, sirven tanto para colorear el cuerpo cerámico (lo que se denomina técnicamente coloración en masa), o para colorear un esmalte cerámico (esmalte vitrocristalino con propiedades ópticas).

Una primera clasificación que podemos hacer de los pigmentos es dependiendo de la temperatura de aplicación del esmalte que colorean, así se pueden clasificar en:

- Pigmentos de alta temperatura (T>1250ºC). Aplicados en la decoración de porcelanas.
- Pigmentos de temperaturas intermedias (1000ºC<T<1250ºC). Son los aplicados en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos.
- Pigmentos de baja temperatura o de tercer fuego (T<1000ºC). Empleados para decoraciones especiales en superficies cerámicas, y que pueden cocerse en diferentes tipos de atmósfera.

Si bien, existen numerosas clasificaciones de pigmentos, al igual que ocurría en el caso de los esmaltes y fritas cerámicas.

Los requisitos que debe presentar un material para ser considerado pigmento cerámico, son:

- *Propiedades físicas.* Deben poseer una temperatura de fusión más elevada que la temperatura de maduración del esmalte, y no debe presentar ningún tipo de transformación hasta dicha temperatura.
- *Propiedades cristalográficas:* Deben presentar una estructura cristalina bien definida.
- *Propiedades químicas:* Deben ser inertes a procesos redox que se puedan producir durante la cocción del esmalte.
- *Propiedades ópticas:* Las diferencias energéticas entre las bandas GAP deben estar dentro del rango visible, para poder apreciar el color.

Los tipos de pigmentos cerámicos, se pueden clasificar en diferentes grupos:

i) Pigmento estructural. El agente cromóforo (responsable de aportar el color al pigmento) forma parte de una estructura cristalina bien definida. Un ejemplo puede ser el azul de cobalto (espinela de cobalto $CoAl_2O_4$).

ii) Disolución sólida. El ion cromóforo se encuentra formando una disolución sólida con la red cristalina huésped. Un ejemplo lo encontramos en el azul de vanadio y circón, donde el V(IV), sustituye al Zr(IV) en la red $ZrSiO_4$, y es el responsable del color azul.

iii) Pigmento encapsulado. El agente cromóforo se ocluye en el interior de una partícula cristalina protectora. El ejemplo más típico es el rojo de sulfoselniuro de cadmio, dentro de la estructura circón (Figura 3)

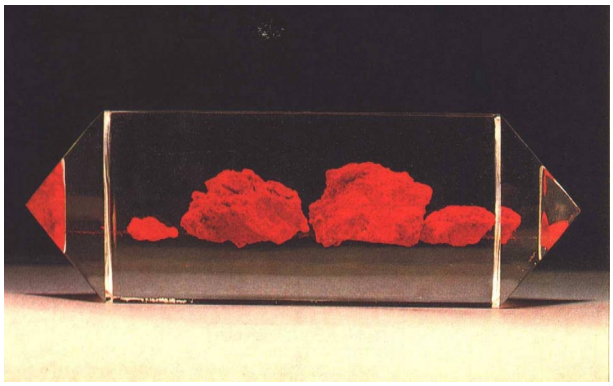


Figura 3. Modelo idealizado del pigmento encapsulado de sulfoseleniuro de Cd en circón

El problema de los dos últimos tipos de pigmentos, disolución sólida y encapsulados, es el rendimiento del proceso de síntesis, es decir grado de alcance de la disolución sólida y de encapsulamiento del cromóforo. Si este rendimiento no es lo suficientemente alto y homogéneo, el color que desarrolle el pigmento durante el proceso de calcinación con el esmalte no será adecuado. Para que estos rendimientos sean aceptables a escala industrial es necesario recurrir a la introducción de agentes mineralizadores (tipo fluoruros o cloruros) muy perjudiciales para el medio ambiente.

EL PROCESADO CERAMICO

Sánchez CJ

Lab. de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

I. Introduccion

El término *material arcilloso* define a un material natural de grano muy fino y terroso, incluyendo en esta expresión a las arcillas s.s., arcillitas, pizarras y suelos arcillosos (Grim,1962).

Las arcillas usadas tradicionalmente en la industria cerámica presentan una gran variabilidad composicional, tanto mineralógica como química, siendo denominadas frecuentemente como: arcillas comunes, arcillas cerámicas, arcillas estructurales, arcillas misceláneas, materiales arcillosos para la construcción, etc.

Atendiendo a diversos criterios (mineralógicos, genéticos, etc), la bibliografía recoge numerosas definiciones empleadas para referirse a las arcillas comunes o cerámicas (Barahona 1974, Konta 1980, Murray 1983, Gomes 1990, Galán 1992, González 1992, Mannig 1995) entre otros. En definitiva, todos coinciden en definir a los materiales utilizados en la fabricación de productos cerámicos como *"arcillas y pizarras constituidas esencialmente por filosilicatos junto a otros minerales y fragmentos de roca"*.

Los comités científicos de la Asociación Internancional para el estudio de las Arcillas (AIPEA) y de la Sociedad Mineralógica de Arcillas (CMS) se han esforzado en unificar los criterios para definir los términos *arcilla* y *mineral de la arcilla*.

Así, el término arcilla se emplea para referirse a un material natural compuesto por minerales de grano fino ($\varnothing<2\mu m$), principalmente filosilicatos, que presentan comportamiento plástico, adquiere consistencia al secarse y una

determinada resistencia al cocer. Por su parte, el término mineral de la arcilla es usado para referirse a los filosilicatos y a los minerales que proporcionan plasticidad a la arcilla (Guggenheim y Martín 1995).

Además de los filosilicatos, existen otras fases minerales asociadas (fracciones más gruesas), tanto cristalinas (cuarzo, carbonatos, feldespatos, óxidos e hidróxidos, sulfuros, sulfatos, etc) como no cristalinas (sílice coloidal, o geles de Fe u orgánicos).

El empleo de la arcilla en la industria, concretamente en la industria cerámica depende, además de su composición (mineralógica y química) de sus propiedades físico-químicas, que en el caso de este tipo de industrias, se pueden considerar como potenciales, ya que tan sólo se ponen de manifiesto cuando se mezcla la arcilla con una cierta cantidad de agua, manifestándose asimismo en las pastas en las que intervienen.

En primer lugar, las arcillas poseen la propiedad de ser plásticas, lo que permite moldear la arcilla con las formas más diversas. La determinación de la plasticidad ha sido durante mucho tiempo un importante complemento del análisis composicional, siendo a veces un sustitutivo de este, llegando a validar una materia prima en función de los valores de plasticidad obtenidos. Esta propiedad guarda una íntima relación con otras propiedades físico-químicas, como la contracción o la resistencia en seco, sirviendo la determinación de la plasticidad como un método indirecto para prever el comportamiento de una materia prima durante las etapas posteriores.

Otras propiedades de las arcillas son la contracción y la resistencia. La pérdida de agua de una pieza cerámica (arcilla húmeda) da lugar a la aproximación de las partículas de arcilla con una disminución del volumen de la pieza (contracción) proporcionando una mayor cohesión y rigidez (resistencia mecánica), siendo ésta más alta cuanto mayor es la contracción. Tanto la

contracción como la resistencia están condicionadas por la composición mineralógica, mostrando valores más altos con contenidos elevados de arcilla.

La viscosidad, es otra propiedad inherente a las arcillas, de interés en ciertas industrias cerámicas (coladas). Tiene especial incidencia en las etapas de molienda, bombeo de atomizados y agitación, pero sobre todo en la descarga de los molinos, donde la viscosidad, cuando es alta o mal estabilizada, da lugar a fenómenos de floculación que impide una descarga óptima de los molinos.

Los distintos tipos de materias primas usadas en la industria cerámica pueden presentar comportamientos diferentes en las sucesivas etapas del proceso de fabricación, condicionados por las características físico-químicas de la materia prima, incidiendo el papel de éstas en la formulación de las pastas cerámicas.

II. Procesado de las materias primas ceramicas

El proceso de fabricación de materiales cerámicos puede esquematizarse en las siguientes etapas:

Preparación de la pasta ➡ Moldeo ➡ Secado ➡ Cocción

En cada una de estas etapas existen propiedades tecnológicas específicas que condicionan el comportamiento de la pasta o la pieza cerámica durante el procesado de la misma.

Preparación de las pastas cerámicas

La calidad de un producto cerámico depende en gran medida del grado de preparación de la materia prima utilizada en su elaboración. El proceso puede dividirse en dos fases complementarias:

- Una preparación indirecta, previa a la entrada de la materia prima en planta, que consiste en un desmenuzado y homogeneización de la materia prima.

- Una preparación directa, en planta, consistente en la molienda de la materia prima.

La preparación de la arcilla antes de entrar en al planta se realiza en los llamados lechos de homogeneización, que consiste en el depósito del material en capas horizontales (50-80 cm) con una altura de 5-8 metros y anchura de 5-25 m. La preparación de estos lechos de homogeneización tiene por objeto:

- Homogeneizar la arcilla compensando las posibles variaciones de la materia prima en cantera, asegurando el suministro a planta de una materia prima de características constantes (plasticidad y grado de humedad).
- Promover el envejecimiento y maduración de la arcilla, aprovechando la acción física y mecánica de las condiciones ambientales (lluvia, hielo, sol, viento,...) que produce una disgregación de la materia prima, así como la fermentación por la acción de microorganismos (bacterias) cuyas secreciones modifican ciertas propiedades físico-químicas de la mezcla agua-arcilla (plasticidad).
- Disponer de una reserva de material a pie de planta.

La segunda fase de preparación (preparación directa) tiene lugar en la planta, y consiste en el desmenuzado, dosificación, molienda y amasado de la arcilla.

Con el desmenuzado (machacadoras, desmenuzadores, molinos lanzadores) se persigue una división de la materia prima que permita una buena dosificación y molienda; mientras que con la dosificación (mediante silos o cajones alimentadores) se busca establecer una alimentación continua y constante, así como posibilitar la mezcla de distintas proporciones de arcillas y desgrasantes.

La molturación (molienda) se puede realizar por vía seca o húmeda, utilizando en éste último caso molinos de bolas para la preparación de

barbotinas para atomizado y colado. Sin embargo, el método más utilizado es la molienda por vía semi-húmeda (desintegradores y laminadores).

Moldeo

La preparación de la pasta y su conformado suponen en torno al 5% del coste total de la producción de materiales cerámicos destinados a la construcción, sin embargo, si estas operaciones no se desarrollan de forma adecuada pueden representar un notable incremento en los costes de las fases posteriores (secado y cocción), ya caras de por si. Frecuentemente, los efectos de una preparación y moldeo defectuosos no se aprecian hasta que el material sale del secadero o del horno, e incluso a veces, hasta después de un tiempo puesto en obra.

Son varios los factores que inciden en un moldeo óptimo:

- Relacionados con la materia prima
- Relacionados con el propio proceso (maquinaria)

Para obtener buenos resultados en el moldeo la materia prima debe presentar las mínimas variaciones composicionales posibles (buena homogeneización), así como unas adecuadas características (plasticidad y grado de humedad) idóneas para el moldeo.

De forma simplificada, el moldeo consiste en proporcionar a la pasta arcillosa una forma concreta, para lo cual habrá que aportar a la masa de arcilla la cantidad de agua necesaria para facilitar su moldeo, en función del tipo de moldeo a seguir y del tipo de material a fabricar :

Moldeo en Seco	Prensado	4-8 % de agua de moldeo	Pavimentos y Revestimientos Cerámicos
Moldeo en Plástico	Extrusión	25-35 % de agua de moldeo	Ladrillos, Tejas, bovedillas, etc
Moldeo en Húmedo	Colado	> 35 % de agua de moldeo	Piezas especiales

En un principio, el agua es absorbida por la superficie de las partículas de arcilla formando una película más o menos constante a su alrededor (agua ligada) debida a fuerzas electrostáticas entre la superficie de la partícula de arcilla y el agua. A medida que aumenta el contenido en agua comienzan a aparecer moléculas libres de agua entre las partículas (agua libre) que se localizan en capilares. La atracción capilar entre ambos tipos de agua determina un rápido incremento de la cohesión o fuerza de unión entre las partículas hasta alcanzar un máximo de consistencia. Un aporte en exceso de agua origina un aumento de la sección de estos capilares, disminuyendo la atracción capilar del agua ligada y libre, pudiendo apreciar un descenso en la consistencia de la pasta.

En la mezcla existen componentes minerales exentos de plasticidad (por ejemplo cuarzo) donde la carga eléctrica superficial es ínfima frente a la de las arcillas. El porcentaje de agua ligada en superficie es mínima por lo que con bajos contenidos de humedad ya existen moléculas de agua libre que pueden desarrollar un incipiente consistencia con mínimas fuerzas de atracción capilar que la mantienen dentro de un amplio intervalo de humedades, hasta que se llenan totalmente los poros.

Existen pues numerosos factores a tener en cuenta en el moldeo: composición, humedad, orientación de las partículas, flujo de partículas, temperatura, etc, que influyen en el comportamiento de la materia prima y en sus propiedades: plasticidad y compacidad.

Secado

Constituye una de las etapas de mayor interés en el procesado cerámico. Si secamos una arcilla plástica pueden aparecer contracciones en el material, si además el secado es muy rápido y/o desigual, la contracción puede provocar la aparición de grietas o fisuras.

De forma concisa el secado consiste en eliminar el agua presente en la pasta arcillosa que constituye la pieza cerámica moldeada, proveniente en su mayor parte de la adición para su moldeo. Al proceder al secado de una masa arcillosa plástica y húmeda, el agua se evapora a partir de la superficie. Las partículas de arcilla, separadas por la película de agua, tiende a acercarse progresivamente hasta entrar en contacto originando un empaquetamiento abierto. Cuando se llega a este estado no es posible mayor disminución de volumen y cesa la contracción. El agua que queda por eliminar representa el contenido crítico de humedad y a partir de este punto (punto crítico) el agua asciende a la superficie por capilaridad.

Durante el secado se debe recorrer el camino contrario al seguido en el amasado. La primera humedad que se pierde es la última adicionada que ocupa los capilares (agua libre o de plasticidad). En esta primera fase del secado, el aire arrastra las moléculas de agua libre situadas en superficie, provocando un movimiento ascendente (flujo de agua) hacia la superficie de la pieza. Hasta aquí, la cantidad de agua evaporada por unidad de tiempo es constante, mientras que exista flujo de agua con la misma velocidad con que se evapora, lo que sucederá tan sólo mientras que exista agua libre en lo capilares.

Durante la segunda fase de secado, el agua no se evapora en la superficie sino en el interior de los capilares, en el mismo punto donde se encuentra unida a las partículas. A partir del punto crítico el rendimiento desciende rápidamente, lo que indica un cambio sustancial en los mecanismos del proceso. En este punto, el agua deja de fluir a la superficie (ya no hay agua libre), comenzando la evaporación del agua ligada (unida eléctricamente a la superficie de las partículas de arcilla), siendo tanto más difícil su evaporación cuanto más próxima esté el agua a las partículas, de lo que se deduce que a medida que avanza el secado, el rendimiento se reducirá exponencialmente.

La cantidad de agua libre puede variar para una misma arcilla en función de la mayor o menor consistencia con que se realice el moldeo, en cambio el agua ligada es constante para cada arcilla, dependiendo de su naturaleza y granulometría.

La humedad del punto crítico coincide con el agua ligada, por lo que a medida que aumenta la concentración de arcilla, cuanto más rica y pura sea una arcilla, más alta será la humedad correspondiente al punto crítico. Otro parámetro de interés en el secado es la humedad de equilibrio, constante para cada tipo de arcilla en condiciones ambientales determinadas, que representa el punto de equilibrio entre la humedad residual contenida en la arcilla y la humedad relativa del aire, lo cual guarda cierta relación con el fenómeno de revenido o capacidad de rehidratación una vez finalizado el secado. Al descender la temperatura aumenta la energía de enlace arcilla-agua y la humedad de equilibrio se incrementa, iniciándose un proceso de reabsorción de agua ambiental. Esta rehidratación no es uniforme en la pieza y suele ir acompañada de un ligero aumento de volumen, generando tensiones en la pieza cerámica que en casos extremos puede dar lugar a la rotura del material.

Todo ello presenta una clara incidencia en las propiedades del secado, tales como la contracción y resistencia mecánica en seco.

Un secado defectuoso puede dar lugar a la aparición de tensiones en el material que se traducen en la aparición de defectos, principalmente contracciones, roturas y reducción de resistencia.

Cocción

Esta fase constituye la etapa más importante, delicada y costosa del proceso de fabricación de materiales cerámicos. Proporciona a la pieza cerámica las propiedades deseadas, al tiempo que pone de manifiesto si las etapas precedentes (preparación, moldeo y secado) se han realizado de forma

conveniente. Para alcanzar la optimización del proceso de cocción y evitar los defectos que durante el mismo o con posterioridad pudieran aparecer, es conveniente conocer las reacciones que tienen lugar en la pieza o material cerámico durante la cocción, que se ponen de manifiesto mediante distintos fenómenos:

- Reacciones de descomposición: pérdida del agua de cristalización, descomposición de oxisales, procesos de oxidación y reducción.
- Reacciones de recomposición: recombinaciones, formación de nuevos minerales y de vidrio.
- Absorción y desprendimiento de calor
- Desprendimiento de gases
- Dilataciones y contracciones
- Cambios de color
- Cambios que tienen lugar durante el enfriamiento: recristalización de nuevas fases minerales.

Estas reacciones y cambios durante la cocción dependen de diversos factores:

- Composición mineralógica y química de la materia prima.
- Distribución del tamaño de partícula
- Velocidad de calentamiento y temperatura máxima a alcanzar
- Atmósfera del horno

Tomando como ejemplo una arcilla común empleada en la fabricación de materiales cerámicos de construcción, podemos reconstruir su *historia térmica* siguiendo el esquema hipotético siguiente:

Composición hipotética de la materia prima:	50% filosilicatos (caolinita, illita) 20% Calcita 15% Cuarzo 15% Feldespatos
Temperatura (ºC)	Reacción
30 - 120	Pérdida de agua higroscópica
120 – 300	Pérdida de agua ligada e interlaminar de las arcillas
250 – 650	Pérdida del agua de cristalización – Deshidroxilación
400 – 600	Posible oxidación de la materia orgánica y piritas
573	Modificación de la estructura del cuarzo
400 – 900	Descomposición de los carbonatos
700	Se inicia la formación de silicatos y ferritas
980	Formación de espinelas e inicio de la contracción. Disminuye la porosidad
1000	Formación de mullita primaria (amorfa)
1050 – 1100	Formación de vidrio a partir de feldespatos y crecimiento de la mullita
1200	Continua la contracción. Cierre de poros y disolución parcial del cuarzo
1250	Cristalización de mullita secundaria. Mínima porosidad y vitrificación

III. Comportamiento de la materia prima (propiedades)

Las materias primas cerámicas presentan un comportamiento diferencial en las distintas etapas del procesado cerámico. En cada una de estas etapas existen propiedades tecnológicas específicas que condicionan el comportamiento de la pasta y/o pieza cerámica.

Propiedades Reológicas : De interés tan sólo en el caso de molienda por vía húmeda	
Propiedades de Moldeo	Plasticidad Compacidad
Propiedades de Secado	Humedad de equilibrio Contracción de Secado Resistencia Mecánica en Seco Sensibilidad al Secado
Propiedades de Cocción	Diagramas de Cocción Color de Cocción

III.1. Propiedades de Moldeo

Plasticidad

Un material plástico puede considerarse como intermedio entre un líquido viscoso y un sólido elástico. Si ejercemos una presión a un líquido, este comenzará a fluir con una velocidad proporcional a la presión, recuperando su forma original al dejar de aplicar la presión. Un sólido elástico no sufre cambio apreciable hasta que su estructura se rompe bajo la presión.

El material plástico posee un comportamiento intermedio. Bajo la acción de la presión permanece inalterado hasta que al alcanzar un determinado valor (punto de fluencia) se comporta como un líquido, pero al cesar la presión el material deja de fluir sin recobrar su forma original.

Las arcillas muestran plasticidad cuando se mezclan con agua. Cuando se añade agua de forma gradual, la arcilla se irá haciendo más trabajable (más moldeable) sin llegar a la rotura. Para que una arcilla pueda deformarse debe existir flujo de partículas y para conservar la forma debe mostrar una cierta resistencia a fluir. La propiedad de flujo plástico se debe a la cohesión entre los constituyentes, sólido y líquido, que forman una masa uniforme en la que el líquido (agua) actúa como lubricante, facilitando el movimiento de las partículas a

la vez que evita que éstas se separen. Esta cohesión será más o menos intensa dependiendo de la afinidad entre las partículas sólidas y el líquido.

Cuando en una suspensión se separan los componentes líquido y sólido (dispersante y dispersable) ésta no flocula ya que se ha alcanzado un equilibrio entre las fuerzas internas que tienden a la dispersión de las partículas y la gravedad (suspensiones coloidales). La formación de estas suspensiones implica la presencia de cargas superficiales del mismo signo en las partículas que propicia la repulsión entre ellas evitando su concentración y aglomeración.

La plasticidad está íntimamente relacionada con la estructura físico-química de la masa arcillosa, la cual puede definirse por las siguientes características:

- Distribución del tamaño del partícula
- Capacidad de cambio iónico
- Naturaleza de los iones del agua de amasado
- Contenido en materia orgánica activa

Existen diversos métodos para estudiar la plasticidad de una masa arcillosa (Pfeferkon, Indentación, etc), si bien la determinación de los límites de Atterberg y el análisis del diagrama de Casagrande se han revelado como unas herramientas muy adecuadas, aportando una información de gran interés.

A partir de una masa de arcilla con agua que se seca progresivamente, pasando del estado líquido al plástico y al semisólido, es fácil intuir unos puntos de paso de uno a otro estado, definidos por Atterberg como *límite líquido* y *plástico*. La diferencia entre ambos límites corresponde al *índice plástico*.

Atterberg definió un tercer límite a partir del cual, las pérdidas de agua no afectaban dimensionalmente al sólido, denominado *límite de retracción*, a partir del cual cesa la disminución de volumen que acompaña a la desecación.

A partir del diagrama de Casagrande se puede obtener una interesante información para poder predecir el comportamiento de la materia prima arcillosa durante los procesos de moldeo y secado. Así se puede determinar el porcentaje de agua de amasado (máximo y mínimo), límite de retracción (contracción) y las zonas óptimas para el moldeo (de utilidad en el caso de moldeo por extrusión).

Compacidad

Es una propiedad singular que muestra una marcada incidencia en el comportamiento de las pastas cerámicas en las etapas de secado (permeabilidad, resistencia en seco, etc) y sobre las propiedades del producto cocido (tamaño de la pieza, capacidad de absorción de agua, Resistencia mecánica en cocido, etc).

Un incremento de la compacidad conlleva una mayor resistencia mecánica, disminuyendo el riesgo de roturas durante el secado. La velocidad de secado, descomposición y oxidación de compuestos durante el prehorno disminuyen con el aumento de la compacidad. Igual sucede con la contracción lineal y la capacidad de absorción de agua.

La compacidad se puede definir como la relación entre el volumen ocupado por el sólido (Vs) y del producto moldeado (Vm), que queda relacionado con la porosidad mediante la expresión:

$$\varsigma = Vs / Vm = 1 - \varepsilon$$

En la práctica se suele emplear como parámetro de control la densidad aparente (ρ = M / V), que podemos relacionar con la compacidad mediante la expresión:

$$\varsigma = \rho_a / \rho_r$$

III.2. Propiedades de secado

Contracción de Secado

Fenómeno que se manifiesta cuando una masa de arcilla húmeda pierde el agua (de moldeo), experimentando una reducción en sus dimensiones. Esta propiedad depende de las características de la materia prima empleada: composición mineralógica, grado de cristalinidad, tamaño y forma de las partículas, cationes de cambio, plasticidad, etc.

Las arcillas esmectíticas presentan contracciones elevadas (15-23 %) mientras que arcillas caoliníticas e illíticas muestran los valores más bajos. Arcillas con un bajo grado de cristalinidad muestran los valores de contracción más elevados durante el secado.

Por otra parte, a medida que disminuye el tamaño de partícula, o mayor es la concentración de minerales arcillosos ($\varnothing < 2\mu m$) mayor será la contracción de secado. En este sentido, la presencia de minerales no arcillosos (cuarzo, carbonatos, etc) tienden a reducir la contracción por secado, en parte dependiendo de la distribución del tamaño de partícula y de la forma que presentan.

Resistencia mecánica en seco

Cuando una masa de arcilla con agua se seca, las partículas de arcilla tienden a mantenerse unidas y la pieza se mantendrá rígida, propiedad que se conoce como resistencia en seco, de gran interés y significado práctico, ya que una elevada resistencia en seco permite que las piezas secas resistan las tensiones de manipulación.

La resistencia en seco se expresa determinando la resistencia mecánica a flexión, con unos valores óptimos entre los 0.14 a 10.5 Mpa.

Existe una íntima relación entre la Resistencia en seco y la Contracción en seco de una arcilla, a medida que aumenta una lo hace la otra. Por ello, características como: composición mineralógica, grado de cristalinidad, tamaño y forma de las partículas, cationes de cambio, plasticidad, etc, ejercen una influencia similar en ambos casos.

Sensibilidad al secado

Puede definirse como la tendencia o posibilidad de producción de roturas en la pieza cerámica durante el secado, que depende de la naturaleza del sólido (materia prima) así como de las condiciones del secado. No existe un método apropiado para dar un índice numérico a ésta propiedad, sino una serie de campos o grados que se obtienen aplicando la metodología propuesta por Piltz a partir de valores obtenidos empíricamente, mediante de la expresión:

$$Ss = Cs / t$$

Ss	Grado
> 2.0	Extremadamente sensible
2.0 – 1.4	Muy sensible
1.4 – 0.9	Bastante sensible
0.9 – 0.5	Algo sensible
0.5 – 0.2	Apenas sensible
< 0.2	Insensible

III.3. Propiedades de cocción

Diagramas de cocción

En la cocción de materiales cerámicos es importante conocer el intervalo de cocción, margen de temperatura en el que la contracción y la porosidad del material no varían considerablemente. Este intervalo de cocción depende de las características de la pasta cerámica y debe ser lo más amplio posible. En caso

contrario, pequeñas variaciones de temperatura pueden originar deformaciones irreversibles o una cocción insuficiente.

Los diagramas de cocción, donde se representan la contracción lineal y la capacidad de absorción de agua frente a la temperatura) constituyen una herramienta de gran utilidad para estudiar el comportamiento de las materias primas durante la cocción.

La capacidad de absorción de agua queda determinada por el tipo y proporción de los minerales que presenta la materia prima, mientras que la contracción lineal depende, tanto de la composición mineralógica como de la compacidad obtenida durante el moldeo.

Un aspecto a tener en cuenta es el efecto que ejerce sobre estos parámetros, la presencia de minerales no arcillosos, en muchos casos fundentes, que modifican sustancialmente el comportamiento de las pastas arcillosas durante la cocción. Estas materias primas pueden actuar de formas diversas:

Formadoras de fase cristalina	Calcita, dolomita	Eleva la porosidad Reduce la contracción
Formadoras de fase líquida	Feldespatos	Mejora la compacidad bajas Tª: reduce la AA y CL altas Tª: aumenta la CL
Como inertes	Cuarzo	Mejora la compacidad bajas Tª: reduce la AA y CL altas Tª: aumenta AA y reduce la CL

Coeficiente de dilatación térmica

La dilatación térmica es un fenómeno generalizado en los materiales cerámicos, que se pone de manifiesto por un incremento de volumen, hecho que guarda relación con la estructura reticular de los minerales. Este aumento de

dimensiones se suele expresar como Coeficiente de Dilatación Térmica (CDT), referido a una dimensión (CDL: α), a una superficie (CDS: β) o al volumen (CDC: γ).

Entre los factores que influyen sobre la dilatación térmica destacan:

- Naturaleza y proporción de las fases: cristalina, vítrea y amorfa.
- La temperatura y porosidad

Las fases amorfas generadas proporcionan coeficientes bajos, mientras que la formación de fases vítreas y cristalinas presentan un comportamiento distinto, en función de la temperatura y velocidad de cocción. Así, minerales silicatados (Mg y Ca) presentarán CDT elevados (Cuarzo, Forsterita, Pseudowollastonita). Los CDT mas bajos suele presentarlos las fases ricas en cordierita, mientras que diópsido, mullita o anortira suelen mostrar CDTs intermedios.

El mineral arcilloso con mayor capacidad de generar mullita es la caolinita, dando lugar a un CDT intermedio; sin embargo, la presencia de fases vítreas alcalinas generadas a partir de illita y esmectitas incrementan dicho coeficiente.

Color de Cocción

El color en cocido es una propiedad a tener en cuenta al clasificar los materiales cocidos, estando condicionada por el mercado, el cual marca las tendencias en cada momento según la demanda. Si las materias primas dan lugar a productos cocidos con coloraciones adecuadas no existirá mayor problema, pero en caso de no ser así, será preciso modificar adecuadamente las condiciones de fabricación, en particular de la cocción.

El color se puede definir como una sensación visual que se origina por la estimulación de la retina del ojo, por lo que es una respuesta psicológica a un estímulo físico. Los métodos empleados para definir el color suelen ser sistemas de ordenación basados en la:

- Comparación con patrones establecidos (Munsell, Ostwald, ...)
- Medición de la reflectancia espectral (Sistemas CIE)

El color en cocido depende fundamentalmente del contenido en minerales de hierro. Otros aspectos que influyen en el color final, están relacionados con la presencia de iones cromóforos (titanio), con las condiciones de cocción y atmósfera del horno (oxidante o reductora) o bien, con el tipo de fases generadas (vítreas o cristalinas) y la presencia de compuestos solubles.

IV. Aplicación de materias primas residuales en la industria ceramica

Tradicionalmente y de forma sistemática las materias primas cerámicas han sido consideradas como “materias primas naturales”, atendiendo a la naturaleza geológica de las mismas, constituyendo un recurso natural no renovable. Sin embargo es frecuente la adición a la mezcla de sustancias con un origen muy distinto. Esta adición tiene en principio la finalidad de modificar alguna de las propiedades de las pastas cerámicas.

En primer lugar podemos clasificar las materias primas cerámicas en función al papel que representan en la mezcla cerámica, clasificándolas como materias primas *inertes* (o desgrasantes), *fundentes*, *plásticas* y *refractarias*. También podemos clasificarlas, atendiendo a su origen, en dos categorías: *naturales* o *sintéticas*.

Entre las materias primas naturales podremos distinguir aquellas de naturaleza silicatada y las no silicatadas, además de los residuos mineros. Entre las principales materias primas de síntesis podemos destacar las sintéticas s.s. (alúmina, cálcicas y magnésicas, titanatos, ferritas, etc) y los residuos industriales. La adición de estas sustancias residuales obedecerá en principio a la utilización de un producto de difícil almacenaje o eliminación.

Sin embargo, la actual conciencia ambiental ha propiciado la utilización de estas sustancias residuales, llegando incluso a primar sobre la intención original. Entramos así en el contexto de la “mineralogía ambiental”, entendido como el aprovechamiento de un “recurso” que, en origen, podría significar un impacto ambiental considerable.

Residuos de Industrias Extractivas	• Gangas de explotaciones mineras • Esquistos y pizarras entre capas de carbón • LEM granítico • Residuos de serrería y telares: calizas, granitos, etc • Residuos “finos” de gravera
Residuos Industriales	• Escorias y Cenizas Volantes de Centrales Térmicas • Pasta de papel • Coke de petróleo • Orujo de aceituna • Escorias de alto horno • Escorias de metalurgia del Cu, Pb, Ni, Fe ..... • Chamota de la propia industria cerámica
Otros	• Generados por Obra Pública • Generados por desescombro

La adición de estas materias primas residuales debe hacerse con precaución y el efecto que produzca sobre las pastas cerámicas debe contemplar los siguientes aspectos:

• En ocasiones, la utilización de materias primas residuales supone un tratamiento mecánico de las mismas (molienda). Introducir esta fase, muy costosa, en el proceso de producción puede suponer un incremento en los costes finales, pudiendo hacer inviable su utilización.

• Debe modificar alguna de las propiedades de la pasta cerámica, bien mejorándola (contracción, resistencia mecánica, porosidad, densidad, etc), o bien realizando cambios de naturaleza estética (color). Sin embargo esta adición, o

adición en exceso, no debe llevar aparejado un efecto negativo en otras propiedades.

- Debe suponer una disminución de costes mediante ahorro energético (adición de combustibles sólidos) que suponga el ahorro del combustible habitual (gas, fuel). A la vez supone aligerar la pasta y proporciona una cocción homogénea. Su exceso puede significar la aparición de defectos, como el corazón negro.
- Eliminación o minimización de defectos, como las eflorescencias o expansión por humedad. Para ello se suele adicionar carbonatos de bario o cálcico. Sin embargo, un exceso de adición puede dar lugar a efectos contrarios al deseado.

En definitiva, la adición de materias primas residuales en la industria cerámica supone un doble beneficio. Por una parte elimina un residuo industrial con las ventajas que ello implica y por otra, conlleva una mejora en las propiedades del producto cerámico o reduce sus costes, lo que redunda en la fabricación de productos más competitivos.

Por último, hay que tener en cuenta que uno de los constituyentes esenciales de la pasta cerámica es el agua, el cual puede representar un consumo importante. El aprovechamiento de aguas residuales, convenientemente tratadas, o la reutilización de aguas sobrantes de la propia industria, podría significar un ahorro en su consumo, lo que implicaría un mejor aprovechamiento de este recurso, cada vez más preciado.

LA COCCIÓN
- LA ÚLTIMA ETAPA DEL PROCESO CERÁMICO-

Amorós JL, Orts MJ

Instituto de Técnologia Cerámica.Universidad Jaume I. Castellón.

1. Introducción

Las propiedades de cualquier producto cerámico son una manifestación de sus características microestructurales, las cuales dependen a su vez de las características físico-qímicas de las materias primas de partida y del desarrollo de cada una de las etapas que comprende su procesado. Así pues, la fabricación de cualquier producto cerámico debe considerarse como un conjunto de etapas interconectadas que, progresivamente y de forma deliberada, van transformando unas materias primas de partida, a través de diferentes productos intermedios, en un producto final o acabado. En consecuencia, el desarrollo de cualquier etapa del proceso no solo afectará al material resultante de dicha etapa, sino que además alterará en mayor o menor medida el desarrollo de las estapas posteriores y muy probablemente las características y propiedades del producto final. Según este concepto de proceso global, la cocción, la última etapa del procesado, transforma , por aplicación de un ciclo térmico adecuado a una pieza cerámica conformada y cruda, su microestructura provisional o intermedia en definitiva o final. Además, tanto la microestructura final de la pieza, que determina sus propiedades, como el desarrollo de las tranformaciones físicas y químicas que tienen lugar en la fase de cocción dependen en mayor o menor medida de la microestructura intermedia o provisional de la pieza en crudo. Esto es así hasta el extremo de considerar el examen de las características y propiedades del producto final como uno de los métodos más idóneos para evaluar la calidad del procesado cerámico anterior a la cocción. En efecto, durante la cocción, por lo general se exageran considerablemente hasta hacerse facilmente visibles o medibles, defectos puntuales , microgrietas o falta de uniformidad (a escala tanto microscopica como macroscopica) que ya estaban presentes en la pieza en crudo. En este sentido, también conviene resaltar que todos los avances que han

conducido a la mejora de alguna o algunas propiedades del producto acabado y/o a una reducción del ciclo de cocción, tanto en lo que se refiere a los productos más tradicionales como a los más novedosos, han necesitado una mejora del procesado cerámico anterior a la cocción y/o una optimización de las variables de operación con vistas a obtener la microestructura intermedia mas apropiada a cada caso.

A continuación en este resumen se analiza con cierto detalle uno de los ejemplos que se tratará en el curso, que viene a confirmar lo anteriormente expuesto.

2. Efecto de la microestructura en crudo sobre las propiedades del gres porcelánico.

El gres porcelánico es un producto con unas excelentes características técnicas (porosidad abierta nula, elevada resistencia mecánica y a la helada, elevada dureza, resistencia al ataque químico, a las manchas, etc..) (1) a las que, desde hace algún tiempo, se unen numerosas posibilidades estéticas (coloreado en masa, con colorantes solubles, con relieves de prensas, pulido, esmaltado, etc..). El conjunto de características técnicas y estéticas hace que este producto sea de gran demanda en el mercado y que su producción vaya aumentando cada año. La formulación del gres porcelánico se basa en tres materias primas que aportan, por una parte, la plasticidad necesaria para su procesado en crudo y, por otra, el grado de fundencia requerido para que el producto final tenga las propiedades deseadas. Estas materias primas básicas son arcillas de cocción blanca, feldespatos sódicos y arenas feldespáticas.

Las características técnicas del gres porcelánico están íntimamente relacionadas con la con la textura porosa del producto cocido. Así, su alta resistencia mecánica es consecuencia de una baja porosidad total, la resistencia a la helada de la nula, o casi nula, porosidad abierta, y la resistencia a las manchas es consecuencia también de la baja porosidad y de que los poros

cerrados que tiene el producto, que afloran a la superficie cuando éste se pule, son de pequeño tamaño y están individualizados, lo que dificulta que se introduzca suciedad en los mismos (2).

La textura porosa del gres porcelánico cocido es consecuencia de la microestructura del producto crudo y del tratamiento térmico al que éste se somete. En la figura 1 se ha representado, de forma esquemática, la evolución que experimenta la porosidad del gres porcelánico durante la cocción, separando los dos términos en que puede desglosarse: porosidad abierta (poros interconectados) y porosidad cerrada (poros ocluidos). La temperatura óptima de cocción es aquella a la que no queda porosidad abierta y todavía no ha comenzado a incrementarse la porosidad cerrada y es del orden de 1200-1210°C. La textura porosa de la pieza a esta temperatura va a determinar sus propiedades técnicas.

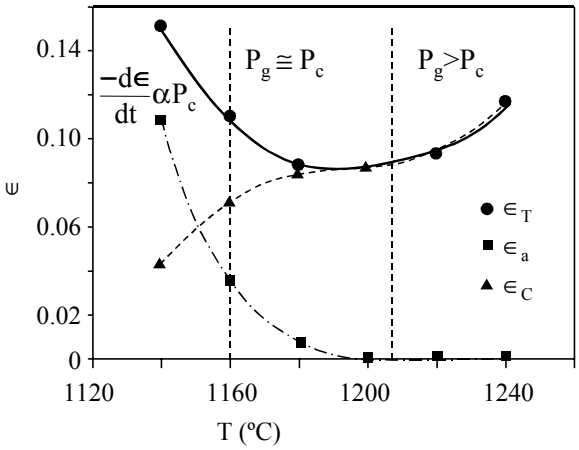


Figura 1. Evolución de la porosidad durante la cocción, en piezas de gres porcelánico.

En efecto, la densificación del gres porcelánico es un proceso de sinterización en presencia de fase líquida. Durante la cocción, a temperaturas del orden de 900-1000°C se empieza a formar una proporción importante de fase líquida que rodea a las partículas generando una presión capilar (P_c) en los puntos de contacto, que es la fuerza impulsora del proceso. Como consecuencia de esta presión capilar las partículas se acercan, aumentando la contracción de la pieza y disminuyendo su porosidad, al tiempo que se modifica el tamaño y forma de los poros (3). Conforme aumenta la temperatura se incrementa la cantidad de fase líquida, disminuyendo la porosidad de la pieza. En estados intermedios, temperaturas del orden de 1180°C, comienza a formarse porosidad cerrada, debido a que se va eliminando la interconexión entre los poros, como consecuencia de la reducción de porosidad. Estos poros ocluidos contienen aire en el interior, que ejerce una presión (P_g) sobre sus paredes, oponiéndose a la densificación. En estados avanzado del proceso, temperaturas superiores a 1200°C, cuando la presión del gas ocluido en el interior de los poros es elevada y contrarresta la presión capilar, se produce la expansión de la pieza. La velocidad de sinterización para este tipo de materiales (4) viene dada por la siguiente expresión:

$$-\frac{d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s}(P_c - P_g) \qquad [1]$$

Donde ε es la porosidad, η_s la viscosidad efectiva del sistema, Pg la presión del gas ocluido en los poros y Pc la presión capilar, que viene dada por $Pc=-2\gamma/r$, donde γ es la tensión superficial y r el radio de poro.

En este trabajo se pretende estudiar el efecto de la microestructura de las piezas crudas de gres porcelánico sobre el proceso de sinterización y sobre las propiedades del producto cocido. Para ello se han preparado cuatro suspensiones (R1 a R4) por molienda de una única composición en un molino

planetario de bolas durante diferentes tiempos, determinando en cada caso el valor del residuo sobre tamiz de 40µm de luz de malla.

2.1. Microestructura de las piezas crudas

En la figura 2 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula de estas suspensiones, obtenidas por difracción de láser.

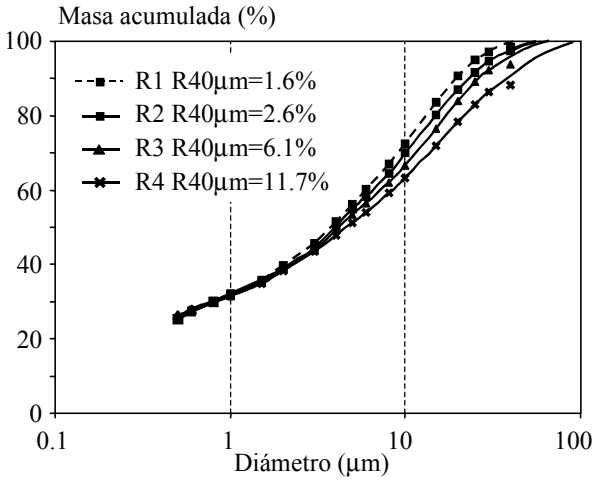


Figura 2. Distribución de tamaños de partícula de las mezclas preparadas.

En la tabla 1 se detalla los valores del resido sobre tamiz de 40µm de las suspensiones, junto con los valores de la densidad aparente en seco de las piezas prensadas (ρ_s), obtenidas a partir de estas.

Tabla 1. Valores del residuo a 40μm de las mezclas y densidad aparente en seco (ρ_s) de las probetas prensadas.

Mezcla	Residuo a 40μm (% en peso)	ρ_s (kg/m3)
R1	1.6	1885
R2	2.6	1903
R3	6.1	1934
R4	11.7	1962

En la figura 3 se han representado las distribuciones de tamaño de poro de las piezas crudas de las cuatro mezclas preparadas. Se aprecia que las curvas correspondientes a las probetas R3 y R4 se encuentran desplazadas hacia la derecha, es decir, las piezas tienen poros de mayor tamaño que las conformadas con las composiciones más finas (R1 y R2). Estos resultados son consistentes con los valores de densidad aparente obtenidos.

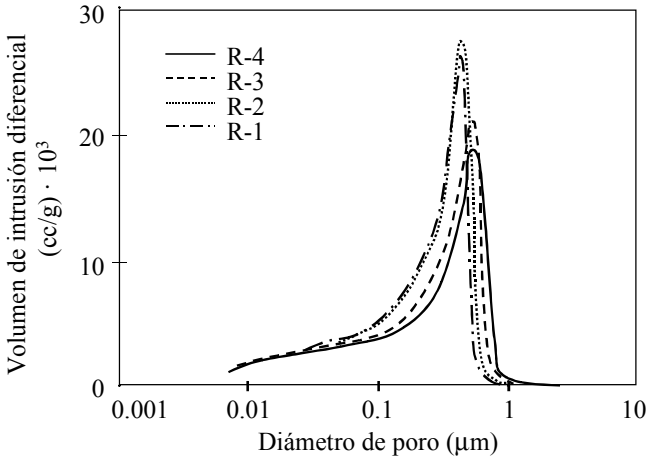


Figura 3. Distribución de tamaños de poro de las piezas crudas.

Del examen de las curvas de la figura 3 y de los valores de la densidad aparente (tabla 1) se desprende que, a igualdad de variables de prensado, cuanto mayor es la fracción de partículas gruesas en la composición (mayor valor

del residuo a 40µm o menor grado de molienda), se obtienen piezas menos porosas (mayor densidad aparente) pero que contienen poros más grandes. En cambio, para moliendas más enérgicas (R1 y R2) las piezas que se obtienen son más porosas (menor densidad aparente en seco) pero los poros son de menor tamaño.

Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía (7) y confirman que el tamaño de partícula está directamente relacionado con el tamaño de poro del empaquetamiento en crudo.

2.2. Evolución de la microestructura de las piezas con la temperatura de cocción.

En la figura 4 se han representado las distribuciones de tamaño de poro de las piezas de la serie R1 cruda y cocidas a diferentes temperaturas. La porosidad abierta (ε_A) y total (ε) de las piezas se presenta en la tabla 2.

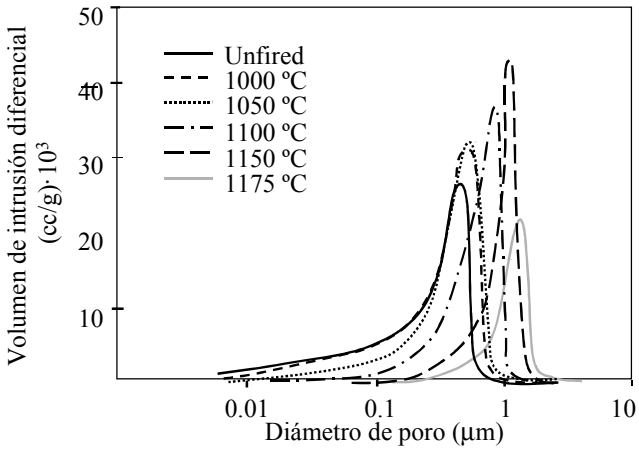


Figura 4. Distribución de tamaños de poro de las piezas de la serie R1.

Tabla 2. Serie R1. Porosidad total (ε) y porosidad abierta (ε_A).

T(°C)	Crudo	1000	1050	1100	1150	1175	1200	1220	1240
ε	0.289	0.302	0.297	0.281	0.226	0.153	0.103	0.100	0.111
ε_A	0.289	0.280	0.267	0.249	0.198	0.147	0.009	0	0

En la tabla 2 y figura 4 se aprecia que al aumentar la temperatura de cocción se reduce la porosidad y que las curvas se desplazan progresivamente hacia tamaños de poro más grandes, es decir, se produce un crecimiento de poro como resultado de la eliminación, también progresiva, de los poros más pequeños. Se observa asimismo que la porosidad de las piezas cocidas a 1000 y 1050°C es mayor que la de la pieza cruda, debido a la pérdida de masa que experimenta la pieza como consecuencia de la descomposición del mineral arcilloso.

El crecimiento de poro con la temperatura que se produce en las etapas inicial e intermedia de la sinterización en presencia de fase líquida ha sido observado en composiciones arcillosas (3) y materiales vítreos (8) (9). Este fenómeno se debe a que la eliminación de los poros de menor tamaño provoca contracciones diferenciales del material, lo que se traduce un crecimiento de los poros de mayor tamaño. Este crecimiento se debe a la desuniformidad de tamaños de poro del empaquetamiento en crudo.

El aumento de temperatura supone un incremento en la proporción de fase líquida y una disminución de su viscosidad, lo que permite que puedan eliminarse poros de mayor tamaño, aumentando la contracción de la pieza y disminuyendo su porosidad, tanto abierta como total, al tiempo que crecen los poros que quedan en la pieza. El sistema poroso, inicialmente intercomunicado, va perdiendo conectividad con el avance de la sinterización y comienza a formarse porosidad cerrada.

A 1200°C la porosidad abierta se anula y la evolución de la textura porosa debe seguirse por observación de secciones pulidas de las piezas. En la figura 5 se aprecia que, para temperaturas del orden de 1200°C, al aumentar la temperatura disminuye la porosidad de la pieza hasta que se alcanza la máxima densificación (T_{max}) que en este caso es de 1220°C. Un incremento posterior de temperatura provoca una disminución de la viscosidad efectiva de la pieza haciéndola más deformable y que la presión de los gases ocluidos en los poros supere la presión capilar, por lo que la pieza expande. La temperatura óptima de cocción de este tipo de productos es precisamente la temperatura de máxima densificación (T_{max}) y la composición de partida debe ser tal que dicha temperatura sea superior a la que se anula la porosidad abierta. En caso contrario, en el producto cocido quedarían poros abiertos, como es el caso de las piezas de pavimento gresificado en las que se utilizan arcillas rojas como materias primas (10).

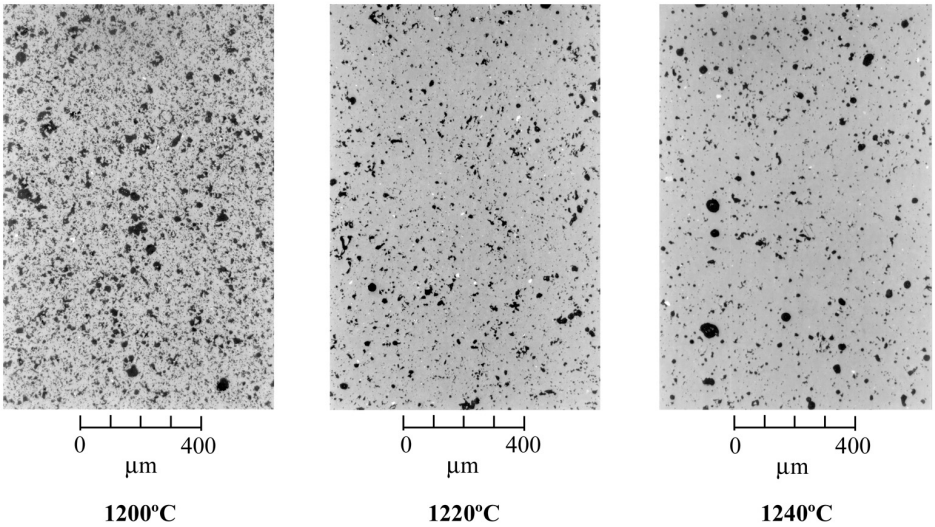


Figura 5. Superficie pulida de las piezas R1.

2.3. Efecto de la microestructura de la pieza cruda sobre la evolución de la textura porosa durante la cocción y sobre las propiedades del producto cocido.

En la figura 6 se han representado las distribuciones de tamaños de poro de probetas conformadas con las cuatro series, cocidas a 1175°C. La densidad aparente de estas piezas se detalla en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad aparente de las piezas cocidas a 1175°C.

Probeta	R1	R2	R3	R4
ρ_c (kg/m^3)	2305	2282	2235	2206

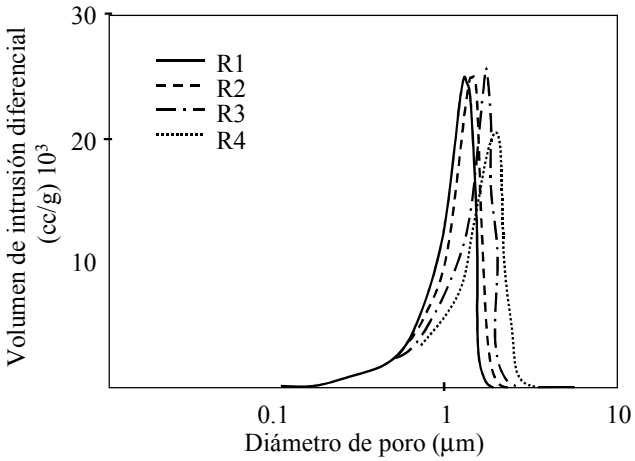


Figura 6. Distribución de tamaños de poro de las piezas cocidas a 1175°C.

Se observa que para estados intermedios de la sinterización, para los que se ha eliminado una fracción importante de la porosidad inicial, la mezcla más molturada (R1), que en crudo era la más porosa, es la que más ha densificado. Esto se debe fundamentalmente a que la fase líquida que se forma va eliminando poros secuencialmente según su tamaño. En consecuencia, aún partiendo de una porosidad más alta, si los poros son más pequeños se eliminarán a

temperaturas más bajas. Se observa asimismo que los poros abiertos que quedan en la pieza a 1175°C (figura 6) son más pequeños para la mezclaR1.

Estos resultados explican que industrialmente se utilicen mezclas muy molturadas para obtener piezas de gres porcelánico. En efecto, al partir de empaquetamientos con poros pequeños, durante la cocción se elimina la mayoría de éstos, obteniéndose piezas muy densificadas.

Para analizar el efecto de la microestructura en crudo sobre el crecimiento de los poros durante la sinterización, en la figura 7 se ha representado los valores de d_{16} (parámetro representativo de los poros de mayor tamaño) frente al grado de densificación, expresado como porcentaje de porosidad que se ha eliminado $(\varepsilon_0-\varepsilon)/\varepsilon_0$, donde ε_0 es la porosidad de la pieza cruda y ε la porosidad de la pieza cocida. Se observa que al aumentar el grado de densificación se produce un crecimiento de los poros más gruesos (11) y que la velocidad de crecimiento (pendiente de las curvas) es tanto mayor cuanto más desuniforme es el empaquetamiento inicial de las partículas, es decir, cuando tenemos poros de mayor tamaño, tal como ocurre con las mezclas menos molturadas (R4).

Los resultados obtenidos confirman que el crecimiento del tamaño de poro que se produce durante la sinterización depende del tamaño de los poros de la pieza cruda, por lo que la porosidad final de la pieza cocida (tabla 3) dependerá más del tamaño de los poros de la pieza cruda que del volumen de éstos.

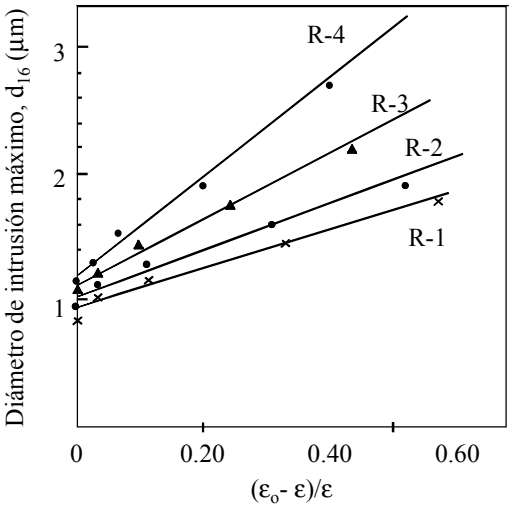


Figura 7. Variación de d_{16} con el grado de densificación.

En la figura 8 se ha representado la variación con la temperatura de cocción de la porosidad abierta, expresada como absorción de agua, y de la densidad aparente de las piezas, para las cuatro composiciones estudiadas.

Esta representación corresponde al último tramo de la etapa intermedia y a la etapa final de sinterización. Se observa que cuanto mayor es el grado de molienda, mayor es la densidad aparente máxima de la pieza y menor la temperatura a la que ésta se alcanza (T_{max}) y también menor la temperatura de vitrificación (T_v), o temperatura a la que se anula la porosidad abierta.

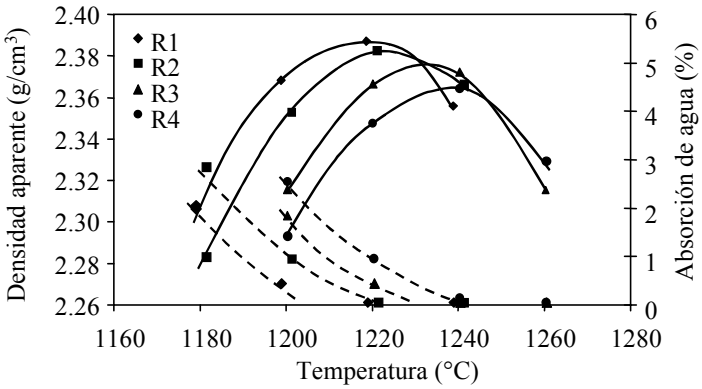


Figura 8. Variación de la densidad aparente y la absorción de agua con la temperatura de cocción.

El aspecto de la textura porosa de las piezas cocidas a la temperatura de máxima densificación (T_{max}), y pulidas posteriormente, puede apreciarse en la figura 9. Se observa que conforme aumenta el valor del residuo a 40µm (disminuye el grado de molienda), los poros de la pieza cocida son de mayor tamaño.

Estos resultados están de acuerdo con los representados en las figuras 6 y 7 y de nuevo destacan la importancia de la textura porosa de la pieza cruda sobre las características finales del producto cocido, especialmente si éste se pule. En efecto, tras el pulido afloran a la superficie algunos de los poros, inicialmente cerrados, que contiene la pieza, por lo que es muy importante que haya pocos y que sean pequeños, para evitar que se introduzca suciedad en los mismos.

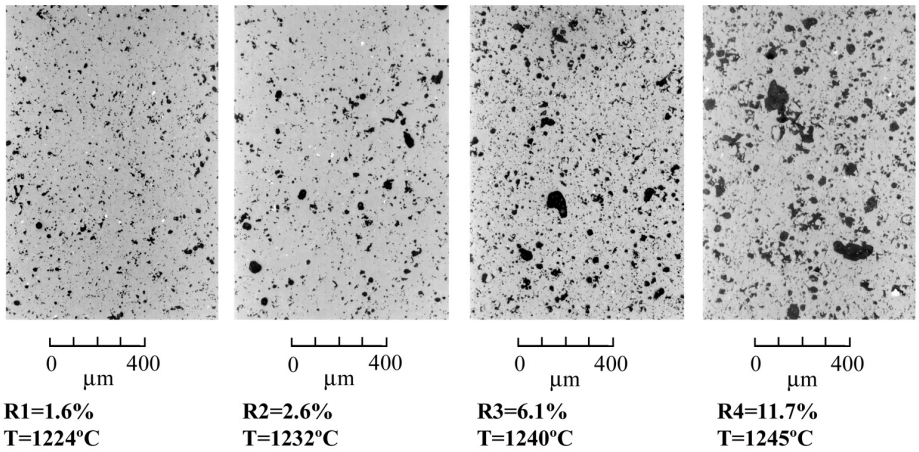


Figura 9. Secciones pulidas de las piezas cocidas a T_{max}.

En la figura 10 se ha representado los valores de la temperatura de máxima densificación (T_{max}) y de la temperatura de vitrificación (T_v) frente al grado de molienda, expresado como valor del residuo a 40µm, que es el parámetro que se utiliza industrialmente para el control de esta etapa del proceso. Se observa que, tal como se había visto en la figura 8, tanto T_{max} como T_v aumentan con el valor del residuo, o lo que es lo mismo, disminuyen al aumentar el grado de molienda. También se observa que los valores de T_{max} y T_v coinciden para un valor del residuo a 40µm de 4.2%. Para grados de molienda más elevados (residuo a 40µm menor del 4.2%) la temperatura de vitrificación es más baja que la de máxima densificación, lo que indica que el producto cocido no tendrá porosidad abierta y que el grado de molienda afectará únicamente al producto pulido, tal como se ha explicado anteriormente. En cambio, para grados de molienda más bajos (residuo a 40µm mayor del 4.2%) T_{max} es más baja que T_v por lo que las piezas de máxima densificación tendrán porosidad abierta aunque no se sometan a la etapa de pulido.

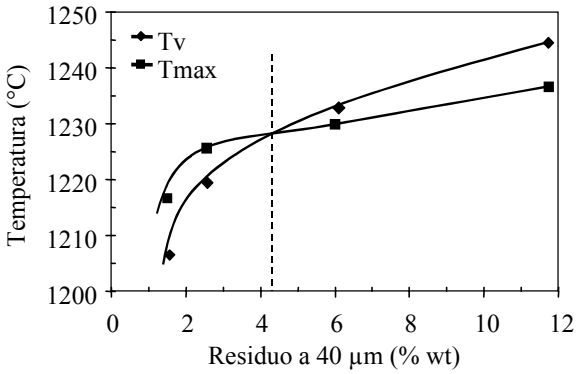


Figura 10. Evolución de las temperaturas de máxima densificación (T_{max}) y de vitrificación (T_v) con el grado de molienda.

Para analizar la relación entre la textura porosa de la pieza una vez pulida y su resistencia a las manchas, en la figura 11 se ha representado la variación de la facilidad de limpieza y de la retención de suciedad con la temperatura de cocción para las piezas de la mezcla más molturada (R1). Como fondo de la gráfica se ha puesto la microestructura de piezas pulidas cocidas a $T < T_{max}$, $T = T_{max}$ y $T > T_{max}$. Se observa que la retención de suciedad disminuye al aumentar la temperatura de cocción pasando por un mínimo a T_{max}. Esta disminución inicial se debe a la reducción de la porosidad de la pieza y el aumento para $T > T_{max}$ es consecuencia del hinchamiento que experimenta la pieza debido a la presión de los gases ocluidos en los poros, como se ha indicado anteriormente.

En lo que respecta a la facilidad de limpieza, ΔE disminuye (aumenta la facilidad de limpieza) hasta llegar a T_{max} y se mantiene constante para temperaturas superiores, en el intervalo estudiado de esta variable. El hecho de que ΔE no disminuya una vez sobrepasada T_{max} se debe a que cuando la pieza expande se incrementa su porosidad a costa de aumentar el tamaño de los poros y no el número de poros y es más fácil eliminar el material que se ha introducido en poros grandes que el que ha entrado en poros pequeños.

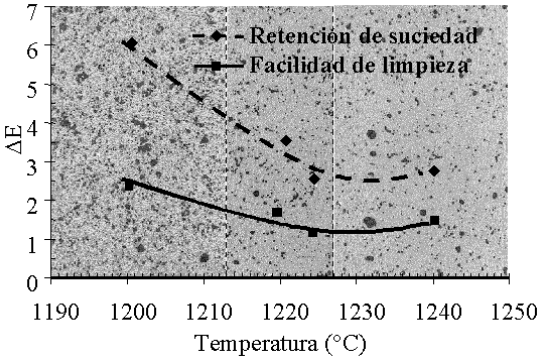


Figura 11.- Composición R1. Variación de la retención de suciedad y de la facilidad de limpieza con la temperatura de cocción, en piezas pulidas.

Para confirmar el efecto de la microestructura de la pieza cruda sobre la textura porosa de las piezas pulidas, en la figura 12 se ha representado la retención de suciedad y facilidad de limpieza de piezas preparadas con las cuatro mezclas y cocidas a T_{max}, frente al grado de molienda. Como fondo de la gráfica se ha puesto la microestructura de dichas piezas. Se observa que la retención de suciedad aumenta y la facilidad de limpieza disminuye conforme se reduce el grado de molienda (al aumentar el valor del residuo a 40μm). Se observa asimismo que las mezclas menos molturadas no sólo son las más porosas sino que también contienen poros de mayor tamaño, lo que, de nuevo, confirma la enorme importancia de la textura porosa del empaquetamiento en crudo sobre las propiedades del producto final, especialmente cuando éste va a ser pulido.

2.4. Resumen y conclusiones.

Se ha comprobado que un grado de molienda insuficiente en las composiciones de gres porcelánico conduce a piezas crudas con una distribución de tamaños de poros ancha, en la que hay poros de gran tamaño, aún cuando son más compactas que las obtenidas con composiciones más molturadas, para los mismos valores de las variables de prensado.

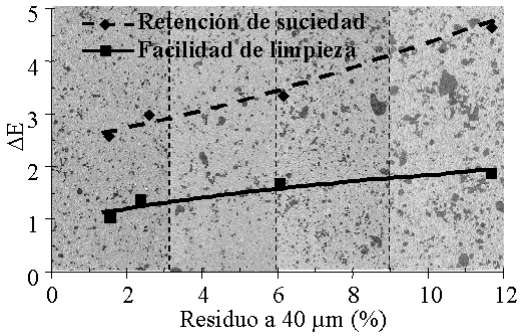


Figura 12.- Variación de la retención de suciedad y de la facilidad de limpieza con el grado de molienda, en piezas cocidas a T_{max} y pulidas.

La presencia de poros de gran tamaño en la pieza cruda dificulta el proceso de sinterización, requiriéndose un aumento en la temperatura de cocción para que la pieza llegue a su máxima densificación. Además, se incrementa la mínima porosidad alcanzable y el tamaño de los poros que quedan en la pieza. El efecto negativo de esta porosidad se manifiesta principalmente como una disminución de la resistencia a las manchas del producto pulido.

Para este tipo de producto se ha comprobado que la microestructura de la pieza cruda determina la textura porosa del producto acabado. Los resultados obtenidos explican el que industrialmente deban de utilizarse mezclas muy molturadas para la obtención del gres porcelánico de buena calidad.

Referencias

1. Nasseti G, Palmonari C (1997) La decorazione del grès porcellanato=Decoration of porcelain stoneware tile. Cer. Acta 9-5: 15-21.
2. Beltrán V, Ferrer C, Bagán V, Sánchez E, García-Ten J, Mestre S (1996) Influencia de las características del polvo de prensas y de la temperatura de cocción sobre la microestructura porosa y resistencia a las manchas del gres porcelánico. En: QUALICER 96 IV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón (Spain). Cámara Oficial de Comercio y Navegación: 133-148

3. Orts MJ, Escardino A, Amorós JL, Negre F (1993) Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. Applied Clay Sci 8: 231-245.
4. Orts MJ, Amorós JL, Escardino A, Gozalbo A, Feliu C (1993) Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles", Applied Clay Sci 8: 231-245.
5. Van Brakel J, Modrý S, Svatá M (1981) Mercury Porosimetry: State of the art. Powder Technol 29: 1-12
6. Hunter RS, Harold RW (1987) The measurement of appearance: 162-194, John Wiley & Sons. New York.
7. Sánchez E, García-Ten J, Barba A, Beltrán V (1998) Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture. Br Ceram Trans 97: 149-154.
8. Sacks MD, Tseng TY (1984) Preparation of SiO_2 glass from model powder compacts. Part 2: sintering. J Am Ceram Soc 67: 532-537.
9. Sacks MD, Tseng TY (1988) Preparation of SiO_2 glass from model powder compacts. Part 3: enhanced densification by sol infiltration. J Am Ceram Soc 71: 245-249.
10. Sandrolini F, Palmonari C (1976) Role of iron oxide in the bloating of vitrified ceramic materials. Trans J Ceram Soc 75-2: 25-32.
11. Isik G, Messer PF (1978) Effect of compaction pressure on the coarsening of open pores in fired compacts. Proc Brit Ceram Soc 31: 39-50.

DEFECTOS EN LADRILLOS

García Verduch A

Instituto de Técnologia Cerámica.Universidad Jaume I. Castellón.

1. Introducción

En esta revisión vamos a referirnos exclusivamente a los ladrillos cerámicos, es decir, a aquellos que se obtienen por moldeo de masas arcillosas plásticas y su posterior secado y cocción. Por coordinación de todas las operaciones de fabricación, se trata de obtener ladrillos de gran perfección geométrica, de gran homogeneidad textural y de color muy homogéneo en todas las partes de una misma pieza, y en todas las piezas de una misma fabricación. Además, se persigue que tengan una buena coexistencia con los otros materiales de construcción y una adecuada resistencia a los agentes climáticos y ambientales.

Este es el complejo cuadro de requisitos que deben cumplir los ladrillos. La satisfacción de estos requisitos debe lograrse utilizando ingentes cantidades de una materia prima natural , como es la arcilla, con toda la variabilidad con la que la naturaleza la ha dotado, y unas grandes instalaciones industriales que han de realizar importantes procesos mecánicos y térmicos. Además, los ladrillos, debidamente empaquetados y protegidos, han de llegar a pié de obra a los bajos precios que corresponden a unos materiales de construcción de uso masivo.

En lo que sigue, vamos a hacer una enumeración extensa, pero no exhaustiva, de los problemas con que se encuentra el fabricante de ladrillos. Conviene, ya desde el principio, hacer una distinción entre la fabricación industrial y la manual, porque los problemas pueden tener distinta gravedad en una y en otra. La diferencia entre ellas reside en que la fabricación industrial, por su mejor equipamiento mecánico y térmico, puede hacer frente a determinadas condiciones adversas de las arcillas, como sería, por ejemplo, el caso de tener que molerlas a a mayor finura, o cocer ladrillos a altas temperaturas, o en márgenes más estrechos de temperaturas.

2. Rasgos patológicos

En un intento de esquematizar la patología de los ladrillo, podemos clasificar sus rasgos patológicos en los siguientes grupos generales, que corresponden a los diversos modos de desviación con respecto a la normalidad:

2.1. Desviación de la forma

a) Desviación con respecto a la ortogonalidad de los diedros.
b) Desviación con respecto a la planeidad de las caras.
c) Existencia de accidentes geométricos.

2.2. Desviación del tamaño

a) Desviación del tamaño según tres dimensiones.
b) Desviación del tamaño de las dimensiones mayor e intermedia.
c) Desviación del tamaño de la dimensión menor.

2.3. Desviación del color y del aspecto superficial

a) Desviaciones de color apreciables en un solo ladrillo, tales como manchas, colores desvaidos, franjas de diferente color, etc.

b) Desviaciones de color apreciables al comparar unos ladrillos con otros dentro de una misma serie.

c) Modificaciones del aspecto superficial por superposición de capas de otras sustancias.

d) Modificaciones de la textura superficial.

2.4. Desviaciones de las características texturales

Capacidad de absorción de agua, coeficiente de saturación, velocidad inicial de succión, permeabilidad, peso específico aparente, porosidades, etc.

2.5. Desviación de las características estructurales

a) Resistencia mecánica.

b) Grietas visibles.
c) Corazón negro.

2.6. Defectos de aparición retardada

a) Expansión por humedad.
b) Roturas producidas por gránulos de caliza.
c) Eflorescencias.
d) Solubilidad de sustancias coloreadas.
e) Roturas producidas por ciclos de hielo-deshielo.

3. Identificación de los problemas según sus orígenes

3.1. Problemas referentes a las arcillas

1. Excesivas e impredecibles variaciones de composición mineralógica y granulométrica.
2. Excesivo contenido en fracción arcillosa.
3. Inadecuada composición mineralógica de la fracción arcillosa.
4. Inclusiones de rocas calizas.
5. Inclusiones de arenas gruesas, de cantos rodados o de fragmentos de rocas.
6. Excesiva cantidad de compuestos de azufre, en especial de sulfuros.
7. Presencia de nódulos de siderita.
8. Excesiva cantidad de sales solubles.
9. Margen de cocción excesivamente estrecho.
10. Excesiva refractariedad.
11. Existencia de estructuras laminares consolidadas.
12. Excesiva cantidad de minerales micáceos en grano grueso.
13. Existencia de cantidades variables de sustancias carbonosas

3.2. Problemas referentes a la molienda, al amasado y al moldeo

Dividimos esta clase de problemas en dos grupos, según que afecten, de modo especial, a la ladrillería industrial o a la manual.

3.2.1. Fabricación industrial

1. Incompleta separación mecánica de piedras y nódulos. Existe el riesgo de dañar la maquinaria y de contaminar la arcilla con los fragmentos producidos en la trituración.
2. Distribución muy heterogénea del agua en la arcilla que entra en el ciclo de fabricación. Ejemplo: presencia de costras secas por excesiva aireación o exposición al sol de las capas superficiales.
3. Segregación de determinados tamaños de grano, o incluso de componentes minerales, al circular la arcilla por cintas transportadoras, tolvas, etc.
4. Variación del grado de molienda de la arcilla por alteración en las condiciones de funcionamiento de la maquinaria. Ejemplo: aumento de la separación entre los rodillos laminadores, producido por desgaste de los mismos.
5. Heterogénea distribución de la humedad en la masa plástica, especialmente si esta contiene granos de arcilla más seca que el resto.
6. Variaciones en la cantidad final que posee la masa, producidas por inadecuada y fluctuante dosificación.
7. Variaciones en el comportamiento reológico de la masa por acción de electrolitos añadidos con alguna finalidad correctora o modificadora.
8. Defectos producidos en la columna de extrusión por existencia de una humedad inadecuada en la masa, de un insuficiente grado de vacío, o por la presencia de impurezas de grano grueso, o fibrosas, en la masa.
9. Irregularidades sistemáticas de tamaño y forma producidas por diseño y ejecución defectuosos en la boquilla de extrusión, o por excesivo desgaste de la misma.
10. Defectos sistemáticos producidos por inadecuado montaje, regulación o funcionamiento del carro montador.

11.Acusadas laminaciones internas en los ladrillos obtenidos por extrusión, producidas por excesiva orientabilidad de la arcilla e insuficiente grado de vacío, sobre todo cuando se usa un barro muy duro.

12.Deformaciones en los ladrillos húmedos, producidas por maltrato en las operaciones de transporte y apilamiento que siguen a la extrusión. Ejemplo: marcas en la cara de apoyo de los ladrillos, producidas por los rodillos transportadores.

13.Manchas blanquecinas – que incluso reproducen huellas dactilares – visibles después del secado, originadas al tocar con las manos ladrillos húmedos que contienen cantidades excesivas de sales solubles.

14.Velo blanquecino producido por acumulación de sales solubles que cristalizan en la superficie de los ladrillos. Estas manchas son visibles después del secado, y se muestran de modo más acusado en los vértices y en las aristas, donde la acumulación de sales ha sido mayor por ser más rápida la evaporación.

3.2.2. Fabricación manual

1. Variaciones esporádicas, en el mismo sentido, de las tres dimensiones de los ladrillos en barro blando o duro, producidas por variaciones en la calidad de la arcila y en la cantidad de agua de amasado, que, a su vez, hacen variar las contracciones.
2. Variaciones esporádicas de dos dimensiones, en un sentido, y de otra en en el sentido opuesto, producidas por aplastamiento. Simultáneamente, se producen algunas deformaciones en los ladrillos.
3. Deformaciones de los ladrillos moldeados en barro blando por adaptación de sus caras de asiento a la superficie irregular del suelo, o del soporte sobre el cual se apoyan.
4. Deformaciones producidas por exceso de fricción en los ángulos del molde durante el desmoldeo. Se manifiestan por alteración de la planeidad de las caras.
5. Deformaciones producidas por apilamiento prematuro de los ladrillos, cuando aún contienen cantidades excesivas de humedad.

6. Deformaciones por secado, debidas a efectos de memoria de la arcilla, relacionads con anteiores deformaciones en húmedo.
7. Arañazos y otras irregularidades superficiales que se producen en una cara mayor del ladrillo cuando, para elimnar excedente de masa que sobresale del molde, se usa un enrasador demasiado sucio o demasiado seco.
8. Existencia de gránulos duros en la proximidad de la superficie de la superficie de los ladrillos, que se manifiesta por la aparición de ligeros abultamientos después del secado. Este efecto es más visible aún después de la cocción.
9. Supeficies blanquecinas, más visibles en las aristas, en los vértices, y en las protuberancias que accidentalmente puedan existir.

En general, todos estos defectos están causados por las siguientes circunstancias:

a) Hetergeneidad de la arcilla, que no ha sido corregidad por una molienda y un amasado eficaces.
b) Distribución heterogénea del agua en la masa.
c) Exceso de agua de amasado, que hace muy deformable la masa, hasta el punto de deformarse bajo su propio peso.
d) Exceso de manipulación, y manipulación poco cuidadosa, de los ladrillos cuando aún son deformables.
e) Ausencia de superficies de apoyo suficientemente planas.

3.3. Problemas referentes al secado

3.3.1. Fabricación industrial

1. Dificultad de secado de los ladrillos, producida por la presencia de una capa superficial de arcilla fuertemente orientada (“abrillantada”), que ofrece

mayor resistencia al paso del agua. Este efecto es más acusado cuando se moldean arcillas muy orientable en estado de barro duro.

2. Grietas producidas por contracción diferencial de paquetes de arcilla orientada, acoplados entre si a diversos ángulos. Como ejemplo puede citarse un tipo de grieta, común en ladrillos huecos, que arranca de las aristas de las perforaciones rectangulares, y se propaga según la dirección aproximada de la bisectriz.

3. Deformaciones y grietas producidas por incidencia preferente de corrientes de aire sobre determinadas áreas de los ladrillos. Este efecto se reduce cuando se invierte cíclicamente el sentido de las corrientes de aire en el secadero. Las superficies de apoyo de los ladrillos, al no estar expuestas al aires, se secan a velocidad muy pequeña. En piezas huecas, las corrientes de aire producen desequilibrios de secado muy distintos cuando inciden perpendicularmente o paralelamente a la dirección de las perforaciones.

4. Deformaciones y grietas producidas por impedimento físico a que se realicen libremente las normales contracciones de secado de los ladrillos. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los ladrillos están sometidos a sobrecargas, o cuando, mientras se hallan en estado deformable, se adaptan y adhieren a una base rugosa, como listones de madera no pulida, de superficie áspera.

5. Deformaciones y grietas estimuladas por cargas de flexión, que actúan sobre los ladrillosdurante su secado. Esto ocurre, por ejemplo, cuando se apilan los ladrillos para su secado, según un esquema inadecuado.

6. Deformaciones y grietas producidas por la existencia de una irregular distribución de agua en los ladrillos moldeados.

7. Captación de compuestos de azufre por el ladrillo húmedo, cuendo se comete el error de utilizar directamente para el secado, los humos, ricos en azufre, que se originan en el horno. El uso directo de los humos para el secado, además de originar graves problemas de corrosión en las instalaciones, estimula la formación de “velo de secado” en los ladrillos, y su tendencia eflorescer después de cocidos.

8. Mediocre aptitud de secado de la masa plástica, debida a un excesivo contenido en sustancia arcillosa, y a una inadecuada composición mineralógica de la misma.
9. Excesiva frecuencia de roturas de las piezas secas, especialmente en el pié de los apilamientos, por la baja resistencia mecánica de la arcilla en estado seco.

3.3.2. Fabricación manual

1. Deformaciones y grietas producidas por secado simultaneo de las distintas partes del ladrillo a velocidades muy diferentes. Esta situación se crea en general, cuando las condiciones de secado son muy severas, como, por ejemplo, exposición al sol intenso de ladrillos recién moldeados, o por exposición de los mismos a intensas corrientes de aire seco.
2. Deformaciones y grietas que se producen con frecuencia cuando se deja secar por entero un ladrillo, en la misma posición, sin permitir, en algún momento, la libre aireación de la cara de apoyo.
3. Deformaciones y grietas estimuladas por anclaje de la cara inferior del ladrillo a la base rugosa sobre la cual se apoya, como, por ejemplo, el suelo. Este anclaje impide el libre desplazamiento de la base del ladrillo para adaptarse a las nuevas dimensiones que dicta la contracción por secado.
4. Grietas irregulares, visibles en las superficies de los ladrillos, causadas por contracción diferencial durante el secado. Estas diferencias de contracción son a su vez, debidas a un mezclado demasiado grosero de los componentes de la arcilla, y a una irregular distribución del agua en la masa plastica.
5. Problemas accidentales que surgen durante el secado de los ladrillos que nada tienen que ver con el propio proceso de secado, como son, por ejemplo:

a) Roturas o deformaciones producidas por el paso de personas o animales.
b) Acción de la lluvia intensa sobre los ladrillos expuestos a la intemperie.

c) Roturas producidas por congelación de los ladrillos, aún húmedos, en periodos de heladas profundas.

3.4. Problemas referentes a la cocción

Los problemas referentes a la cocción son esencialmente los mismos en la fabricación industrial y en la manual, aunque algunos de ellos se manifiestan con especial gravedad en unas o en otras fabricaciones. Así, por ejemplo, los problemas relacionados con los compuestos de azufre son significativos cuando se usa fuel-oil o carbón como combustibles, lo cual es frecuente en la fabricación industrial. Los hornos de apilamiento, que queman leña u otros residuos vegetales, no tienen estos problemas, pero, en cambio, tienen todos aquellos ocasionados por una irregular distribución de la temperatura.

Los problemas más comunes son, pues, los siguientes:

1. Roturas producidas en los ladrillos por desprendimiento súbito de vapor de agua, cuando se inicia la cocción con demasiada rapidez.
2. Intensificación de las grietas y de las deformaciones producidas durante el secado.
3. Marcas de diferente color, y de formas geométricas, en las superfices sobre las cuales se apoan los ladrillos en el horno. Estas manchas son debidas a las diferencias de temperatura y de composición atmosférica que existen en las superficies de apoyo – ocultas – y en las áreas descubiertas.
4. Otras coloraciones de los ladrillos, de contornos desvaidos, debidas a las variadas condiciones locales que prevalecen en las distintas partes del horno. Estas condiciones pueden ser: velocidad y temperatura de los gases calientes, intensidad de la radiación, composición local de la atmósfera, etc.
5. Manchas producidas en algunos lugares de la superficie de los ladrillos por contacto directo con los combustibles, o por impreganación con las impurezas volátiles que contienen: Ejemplos: goteo de fuel oil sobre algunos

ladrillos, combustión de trozos gruesos de carbón apoyados sobre superficies horizontales de ladrillos, manchas de vanadio, etc.

6. Depósitos carbonosos que se producen cuando se enfría el horno en condiciones de la mala combustión, sobre todo en la última parte del enfriamiento.

7. Colores azulados, grises o negros producidos por enfriamiento de los ladrillos en atmósfera reductora, sobre todo en las zonas de alta temperatura. Estas coloraciones afectan a capas más o menos gruesas del ladrillo, según la intensidad y la duración de la reducción, la permeabilidad a los gases, y a la posible existencia de condiciones de oxidación en zonas de temperaturas más bajas.

8. Alteración del aspecto de los ladrillos por reacción entre la arcilla y las sustancias solubles o coloidales a su superficie durante el secado. En algunos casos pueden producirse finas capas de sustancia fundida que confieren un brilo sutil.

9. Sobrecocciones locales, con vitrificaciones y deformaciones más o menos avanzadas, producidas por incidencia directa y preferente de las llamas sobre determinados ladrillos.

10. Cenizas de los combustibles depositadas, y a veces fundidas, sobre los ladrillos. Los compuestos solubles de las cenizas pueden penetrar en el ladrillo, arrastradas por el agua, y aumentar así su capacidad de eflorecer.

11. Deformaciones de los ladrillos producidas por aplastamiento en estado piroplástico, cuando se eleva excesivamente la temperatura. Si la elevación de la temperatura es más acusada, se producen grandes deformaciones, pegaduras, e incluso derrumbamiento de los apilamientos de ladrillos dentro del horno.

12. Insuficiente grado de cocción de los ladrillos por no haberse alcanzado la temperatura debida. En el caso de los ladrillos rojos, los poco cocidos suelen tener colores más pálidos e incluso, si la cocción se ha hecho a temperaturas excepcionalmente bajas, los ladrillos aún conservan los colores pardos propios de la arcilla cruda. Los ladrillos poco cocidos, al ser golpeados entre sí, dan sonidos opacos y poco acampanados.

13.Diferencias en el grado de cocción de los ladrillos, relacionadas con la posición que han ocupado en el horno. En los modernos hornos túnel estas diferencias son muy pequeñas. En los hornos de apilamiento, sin embargo, estas diferencias son muy grandes, hasta el punto de que puede haber ladrillos sobrecocidos en los conductos de paso de fuego, y otros casi crudos – que necesariamente han de recocerse – en el exterior del apilamiento.
14.Grietas o roturas producidas por un accidental enfriamiento brusco de los ladrillos.
15.Oscurecimiento del color interno de los ladrillos por creación de indeseables condiciones reductoras localizadas. Estas condiciones se crean cuando una elevación de temperatura demasiado rápida produce constricciones de los capilares, que dificultan el posterior acceso del oxígeno atmosférico. Este defecto es conocido con el nombre de “corazón negro”.
16.Cuando el efecto anterior es muy acusado, y por excesiva elevación de temperatura, se alcanza el estado piroplástico, la presión interna de los gases que se liberan hace que los ladrillos se hinchen y se deformen.
17.Captación de compuestos de azufre, por reacción de los componentes de la arcilla con los gases sulfurosos que se desprenden al arder determinados combustibles que contienen azufre. Estas reacciones químicas son especialmente intensas en algunos casos, mientras que en otros, la retención de los compuestos de azufre por los ladrillos hace aumentar su tendencia a eflorescer.
18.Daños ambientales producidos por los compuestos de azufre que se desprenden de algunos hornos cerámicos.
19.Desprendimiento de compuestos gaseosos de flúor durante la cocción de arcillas fluoradas. Estos compuestos gasesosos pueden causar daños ambientales. Se desprenden, con preferencia, cuando se cuecen los ladrillos a temperaturas muy altas. Las condiciones más desfavorables, desde el punto de vista ambiental, se dan cuando concurren las siguientes circunstancias:

a) Utilización de arcillas ricas en flúor.
b) Cocción de gran tonelaje de arcilla, como ocurre en los hornos continuos.
c) Cocción a temperatura muy alta.

INNOVACIÓN DE PRODUCTOS CERÁMICOS

Nebot-Díaz I

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón.

Introducción

La industria española de pavimento y revestimiento cerámico es, junto con la italiana, la mayor productora mundial con más de 600 millones de m^2 producidos en el año 2000. Este sector industrial se ubica mayoritariamente en la zona de la Plana de Castellón, en la cual se concentra prácticamente el 95% de la producción nacional. En esta pequeña región de poco más de 300 Km^2 se encuentran más de 500 empresas azulejeras y auxiliares, que proporcionan trabajo directo a más de 30.000 empleados.

Figura 1. Distribución geográfica del sector cerámico en la Plana de Castellón.

Una breve descripción histórica

La tradición cerámica en la región se remonta a tiempos de los Íberos en el siglo VII a. de C., si bien no es hasta el S.XVIII, cuando se funda la *Real Fábrica de Loza y Porcelana de Alcora* por el conde de Aranda, y la cerámica castellonense alcanza el máximo esplendor. Como herencia de la Real Fábrica de Alcora, se comienzan a extender por los pueblos limítrofes una serie de fabricas de cerámica artística (conocidas como *fabriquetes*), y que se consolidan en el S. XIX como productores de revestimientos de pared.

Entrados en el S. XX la fabricación de productos cerámicos se centra ya en la Plana de Castellón, y es en los años 60 y 70 cuando se produce el auge de producción. A partir de los años 80, con la introducción de las nuevas tecnologías de monococción de pavimento y revestimiento cerámico aumenta notablemente la cantidad y calidad de la producción azulejera. A partir de este momento el desarrollo y adaptación de nuevos productos y de tecnologías de producción es la tónica dominante en este sector, convirtiéndose como se ha comentado anteriormente en el principal productor mundial, junto con la región de Modena en Italia.

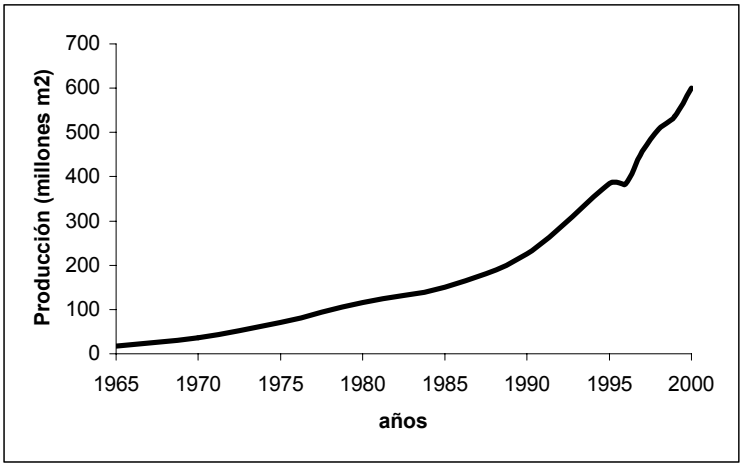


Figura 2. Evolución de la producción azulejera en Castellón en los últimos 35 años.

Un sector de extrema importancia dentro de esta “región cerámica” es el de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos, gracias a la preocupación y necesidad de desarrollo de materiales cada vez más competitivos y que permitan situar sus productos en los mercados más exigentes.

Este “subsector” cerámico ha basado su éxito en la incorporación de departamentos de I+D (o tal y como se describe en el 4º Plan Nacional de Fomento a la Investigación, departamentos de I+D+I, es decir Investigación, Desarrollo e Innovación) dentro de la estructura de la empresa, con lo que se fomenta el transvase entre científicos con formación universitaria y el mundo empresarial. Estos científicos, poseen una serie de inquietudes e ideas que se plasman en el desarrollo de estos nuevos materiales.

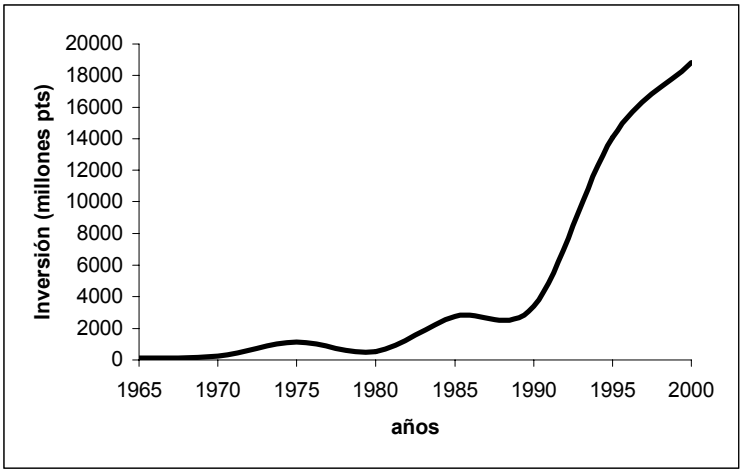


Figura 3. Evolución de las inversiones en la industria azulejera

El papel de la Universitat Jaume I dentro de todo este entramado de desarrollo de investigación, es el de aunar criterios y prestar todos sus conocimientos y medios para la mejora de estos proyectos de investigación, tanto desde los diferentes grupos de investigación, como por la formación del “Servei Central d’Instrumentació Científica”. Mediante este servicio, la Universitat Jaume I brinda a las empresas de su entorno una serie de instalaciones y equipos, que

éstas no pueden rentabilizar, pero que sin embargo son necesarios para el desarrollo de una investigación con un marcado carácter científico.

Gracias al incremento de la firma de contratos de I+D por parte de las empresas productoras y gracias también al proceso continuado de internacionalización de sus productos, las empresas dedicadas a la fabricación de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos constituyen en la actualidad un modelo de desarrollo nacional, siendo una industria puntera en el ámbito internacional gracias a la calidad de sus productos.

El desarrollo de estos nuevos proyectos de I+D por parte de las empresas de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos se fundamenta en la investigación de nuevos materiales que hagan más competitivos los productos de una empresa y así poder introducirse en nuevos mercados.

La nueva concepción de arquitectura “ecológica” o sostenible, hace necesario el desarrollo de los denominados materiales eco-eficientes. Es decir, la necesidad de producir materiales con costes más reducidos pero sin por ello mermar su calidad, desarrollar nuevos productos, convertir los actuales residuos en nuevas ventas, simplificar sus procesos y procedimientos, reducir sus riesgos medioambientales y de incumplimiento con la legislación y por tanto, mejorar su relación con los clientes, su imagen de empresa y su cuota de mercado en las nuevas concepciones de construcción. En este sentido, la sensibilidad medioambiental se manifiesta por medio de lo que se conoce como arquitectura sostenible. Una de las normas básicas de esta arquitectura sostenible, es el empleo de materiales biocompatibles y la optimización de los recursos naturales, siendo la calidad y el impacto ecológico de los mismos, factores vitales.

Las piezas cerámicas forman parte de la tradición constructiva, y al tiempo, tienen la capacidad de aportar altas prestaciones técnicas, lo que las convierte en materiales ecoeficientes. Los materiales cerámicos naturales son los menos

agresivos con el medio ambiente. Destaca que se trata de un material reciclable, de una larga vida y con un consumo de energía en su fabricación optimizable.

Las líneas de I+D actuales ya toman estos nuevos rumbos; baldosas solares, esmaltes bactericidas, baldosas con reducción de peso en su base.... son ejemplos que ya empiezan a aparecer en el mercado, y que no son más que los primeros resultados de la eco-eficiencia aplicada en el sector cerámico en el marco de las nuevas líneas actuales y futuras de la I+D+I cerámica.

A continuación, se expondrán una serie de trabajos de investigación a título de ejemplo de las diferentes líneas que se han abierto en colaboración con diferentes empresas del sector.

Soportes cerámicos

Si bien el apartado de soportes cerámicos no es el más propicio para el desarrollo de nuevos productos, en la actualidad existen varios proyectos de investigación para el desarrollo de nuevas formulaciones en pastas que permitan bien el empleo de determinadas materias primas, la obtención de soportes más ligeros y con mayor resistencia mecánica tanto en crudo como en cocido, así como la incorporación de residuos en la formulación de dichas pastas.

Uno de los proyectos que ha permitido la revalorización de las materias primas nacionales, ha sido el desarrollo de soportes de gres porcelánico de cocción roja (REDSTONE®). De esta forma, un producto que tradicionalmente ha incorporado en su formulación materias primas de cocción blanca de origen extranjero (procedentes de Ucrania, Turquía, Inglaterra, etc, con el consiguiente aumento de precio del producto final), ha comenzado a incorporar materias primas españolas, si bien el alto contenido en hierro de estas materias, produce la coloración roja de la pieza, pero se mantienen las propiedades mecánicas finales tanto en crudo como en cocido de la pieza, e incluso en muchos casos se consiguen mejorar.

Para conseguir este producto, se ha trabajado en la modulación en composición de diferentes arcillas de naturaleza caolinítico-illítica que permiten un elevado grado de gresificación y por lo tanto la reducción de la porosidad final de la pieza.

El resultado final, es un producto de características muy similares a las piezas de gres porcelánico tradicional, pero con la ventaja de un menor precio final gracias a la no necesidad de importación de materias primas extranjeras.

Esmaltes cerámicos

El sector de fabricación de fritas y esmaltes cerámicos, junto con el de pigmentos cerámicos, es uno de los más importantes en cuanto a grado de innovación y desarrollo de nuevos productos.

En gran parte de los productos que se comercializan hoy en día los esmaltes van a ser los responsables de las propiedades finales de una baldosa cerámica, ya sea en cuanto a propiedades mecánicas o químicas, o en cuanto a propiedades estéticas junto con los pigmentos cerámicos.

El desarrollo de este tipo de materiales que permitan una mejora en las propiedades finales del producto, es determinante para la competitividad entre las diferentes empresas del sector, y favorece la implantación de departamentos de I+D (Investigación y Desarrollo) con el fin de obtener productos más competitivos que permitan una mayor diversificación de la cerámica como material de construcción.

La implantación de la tecnología de gres porcelánico (necesidad de mayores temperaturas de cocción que los productos de gres convencionales), ha requerido un fuerte grado de innovación en cuanto a los esmaltes tradicionales,

ya que éstos no estaban diseñados para poder cocerlos a temperaturas superiores de las empleadas en pavimentos de gres (máximo de 1180 ºC).

La mayoría de propiedades que puede presentar un esmalte, son debidas principalmente a la presencia de fases cristalinas en su interior. Por ejemplo, en el caso de las propiedades mecánicas, el desarrollo de determinadas fases cristalinas (tipo circón, mullita, corindón, espinela, etc.), es el que proporciona a un esmalte una elevada resistencia a la abrasión, gran resistencia al rayado y que no se vea atacado por ácidos o bases.

Así, se han desarrollado esmaltes de naturaleza vitrocristalina y vitrocerámica, adaptados a los ciclos de producción industriales de pavimentos cerámicos. La diferencia existente entre los esmaltes vitrocristalinos y vitrocerámicos radica en el origen de la fase cristalina que contienen. En el primer caso, se adiciona una fase cristalina (p.ej. circón o mullita) ya formada en el proceso de elaboración del esmalte; mientras que en el segundo caso, la cristalización de esta fase ocurre durante el proceso de maduración del esmalte en el interior del horno (proceso de desvitrificación). Este segundo caso es un tanto más complejo, ya que hay que diseñar composiciones compatibles con el proceso de fritado, y que a su vez puedan nuclear y desarrollar estas fases cristalinas en un ciclo de cocción industrial.

Con esta tipología de productos, se han desarrollado esmaltes con propiedades mecánicas de superficie muy elevadas (para pavimentos destinados a zonas con elevado tránsito), propiedades ópticas (materiales iridiscentes), propiedades eléctricas (pavimentos electroconductores para zonas de seguridad) o propiedades higiénicas (esmaltes con propiedades bactericidas) entre otros.

A modo de ejemplo, en la siguiente tabla se resumen las propiedades mecánicas alcanzadas con un esmalte de naturaleza vitrocerámica con cristalizaciones de espinela en su interior.

	Esmalte Vitrocerámico	*Esmalte Convencional*
Microdureza Vickers (Kg/mm^2)	1325 ± 42	400-600
Dureza Mohs (UNE 67-101)	8	3-6
Resistencia a la abrasión (ISO 10545-7)	PEI Clase V	PEI Clase II-IV
Resistencia a las manchas (UNE 67-122/85)	Clase 1	Clase 1-2
Resistencia a los ácidos (ISO 10545-13)	Clase AA	Clase AA

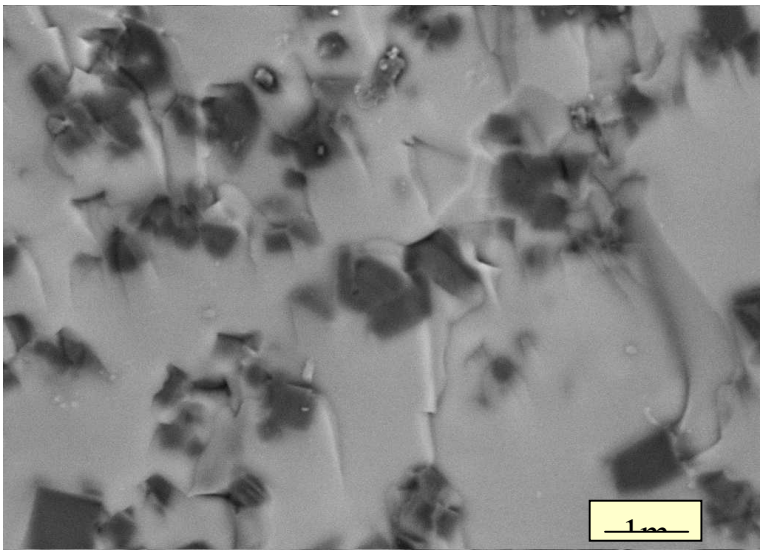


Figura 4. Micrografía MEB de un esmalte de naturaleza vitrocerámica con cristalizaciones de espinela

Pigmentos cerámicos

Otro campo en el que el desarrollo de nuevos materiales está en continua evolución es el sector de pigmentos cerámicos. En este sentido, las líneas de investigación son más amplias que en los casos anteriores. Algunos de los campos donde se están centrando en la actualidad los diferentes proyectos de investigación, son:

- Desarrollo de nuevas estructuras cristalinas capaces de presentar poder pigmentante.
- Incorporar cationes modificadores a las estructuras pigmentantes existentes, con el fin de obtener nuevas tonalidades cromáticas.
- Ampliar el grupo de pigmentos estables a alta temperatura para su aplicación en el gres porcelánico y porcelana.
- Establecer cuales son los verdaderos mecanismos de coloración.
- Optimización del proceso de fabricación industrial de los pigmentos existentes.
- Estudio de vías de síntesis alternativas a la ruta cerámica tradicional, y que permitan un menor gasto energético, así como disminuir el impacto medioambiental mediante la reducción del empleo de agentes mineralizadores.

Las rutas de síntesis alternativas que se están investigando son sobre todo las basadas en la metodología de coprecipitación y sol-gel, en las que se produce una desestabilización de disoluciones de los elementos cromóforos, mediante diferentes procesos fisicoquímicos, para conseguir un “gel”, en el que los diferentes reactivos están homogéneamente dispersados, y no presentan las dificultades reactivas que se plantean en el proceso cerámico. La ventaja que presenta este tipo de síntesis, es la disminución en cuanto al contenido de los agentes mineralizadores empleados en la ruta cerámica para intentar disminuir la temperatura de síntesis. El grado de interacción de los reactivos es tan alto que no es necesario recurrir al empleo de este tipo de agentes, o en caso de tener que utilizarlos, el contenido es mucho menor.

Conclusiones

La conclusión más relevante que se puede extraer es el elevado grado de innovación presente en la industria cerámica y la gran competitividad presente en el sector. Todos los proyectos de I+D que se plantean en la actualidad tienen un

marcado componente científico, y se hace necesaria la colaboración entre la industria y los centros de investigación, lo que posibilita la incorporación de personal cualificado a los departamentos de I+D implantados en la industria.

Referencias

1. Nebot-Díaz I, Marchal M, Irún M, Carda JB (2001) Nuevas Tecnologías para el Sector Cerámico. Publicacions Universitat Jaume I. Castellón
2. Escribano P, Carda JB, Cordoncillo E (2001) Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Enciclopedia Cerámica Vol.1. Faenza Editrice Ibérica. Castellón
3. Voltolini G, Sánchez-Muñoz L, Nebot-Díaz I, Carda JB (2001) Introducción a la tecnología del gres porcelánico. EDICERAM Cuadernos de Cerámica 1.
4. Peñalver J, Llanes MD, Cerisuelo E, Irún M, Nebot-Díaz I, Carda JB (2000) Gres Porcelánico de Pasta Roja. Un Nuevo Producto de Altas Prestaciones Técnicas. EDICERAM 1: 15-21.
5. Irún M, Nebot-Díaz I, Carda JB (2000)Las Nuevas Tecnologías en la Industria Cerámica. Cerámica Información 267: 17.
6. Tichell MT, Pascual A, Bakali J, Nebot-Díaz I, Sánchez-Muñoz L, Carda JB (2000) Esmaltes Especiales para Soportes de Gres Porcelánico. Bol Soc Esp Ceram Vidrio 39: 31-38.

EFLUENTES CONTAMINANTES EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Monfort E, Celades I, Velasco P

Instituto de Técnologia Cerámica.Universidad Jaume I. Castellón.

1. Introducción

Entre los productos denominados cerámicas tradicionales se incluyen un conjunto de materiales que se fabrican fundamentalmente a partir de materias primas naturales, aunque cada vez se incorporan más materias primas sintéticas y/o elaboradas. Los productos de cerámicas tradicionales incluyen ladrillos, tejas, azulejos, porcelana sanitaria, vajilla, etc.

Uno de los productos cerámicos más importantes desde el punto de vista económico en España son los pavimentos y revestimientos cerámicos, denominados también baldosas cerámicas, que son piezas impermeables constituidas normalmente por un soporte cerámico de naturaleza arcillosa y con o sin un recubrimiento de naturaleza vítrea o vitrocristalina: el vidriado cerámico.

Los pavimentos y revestimientos cerámicos, que hasta hace no muchos años se utilizaban exclusivamente para el revestimiento de paredes y suelos de baños y cocinas, con el tiempo, y con el progreso de las tecnologías de fabricación, han venido adquiriendo nuevos valores como materiales de construcción, extendiendo su campo de aplicación al exterior de viviendas y, particularmente, a los locales públicos, a los ambientes industriales, exteriores y a la decoración urbana, junto con la extensión del uso de la cerámica en el hogar a ámbitos más allá del baño y la cocina.

El sector industrial de productos cerámicos y afines es muy importante en España, sobre todo en los productos agrupados bajo la denominación de “cerámicas tradicionales”, que incluye productos como ladrillos, tejas, baldosas esmaltadas y no esmaltadas, porcelana de mesa, porcelana sanitaria, pigmentos, fritas, etc.

Desde el punto de vista económico uno de los sectores más importantes es el de baldosas cerámicas esmaltadas con la producción de azulejos y gres, siendo España el segundo país productor de la Unión Europea. La producción de baldosas se sitúa entorno a los 620 millones de metros cuadrados anuales (año 2000), con una facturación que ronda los 480 mil millones de pesetas y un nivel de exportación que supera el 50% de la producción.

La Comunidad Valenciana, en especial la procincia de Castellón, es la zona de España, donde se concentran la mayor parte (más del 90%) de industrias pertenecientes al sector de baldosas cerámicas.

1.1. El proceso de fabricación de baldosas cerámicas

El proceso de fabricación de productos cerámicos “tradicionales”, entre los cuales se incluyen los pavimentos y revestimientos cerámicos, se desarrolla normalmente en cinco fases sucesivas.

- Preparación de las materias primas.
- Conformado de la pieza.
- Secado.
- Esmaltado. Esta fase se llevará a cabo en función de que el producto a fabricar sea esmaltado o no. Así mismo, dependiendo de que éste se fabrique por un procedimiento de monococción o bicocción, la secuencia de las etapas de esmaltado y cocción será distinta.
- Cocción.
- Mecanizado. A estas cinco etapas a veces se añade una de mecanizado, que incluye los tratamientos de pulido, biselado, rectificado, etc. de las piezas, este tratamiento puede realizarse en crudo o en cocido. Estos tratamientos se introdujeron inicialmente para los productos de gres porcelánico no esmaltado, pero poco a poco se han extendido a una parte importante de la productos esmaltados.

2. Situación medioambiental en el sector cerámico

El sector de baldosas cerámicas durante los últimos años ha sufrido un cambio espectacular, con un incremento de alrededor de un 50% en la producción, la aparición de nuevos productos, una gran renovación de equipamiento, etc.

Este hecho, junto con una mayor concienciación en temas de medio ambiente y los cambios sufridos por la legislación actual, han repercutido en fuertes innovaciones en las empresas del sector cerámico en materia medioambiental, fundamentalmente en los siguientes aspectos:

- Emisiones atmosféricas: se han ido instalando sistemas de depuración en las más importantes etapas contaminantes del proceso, como por ejemplo en los atomizadores.
- Aguas: se están reciclando gran parte de las aguas residuales, el reciclado interno ha permitido ahorros de agua importantes, etc.
- Residuos: la aparición de la nueva legislación sobre residuos y sobre envases ha motivado cambios en la gestión de residuos, se ha incrementado el reciclado de gran parte de residuos en el propio proceso de producción y la gestión adecuada de los residuos por medio de gestores autorizados.
- Mejora en la Gestión medioambiental global: muchas empresas están en fase de implantación de Sistemas de Gestión Medioambiental según la ISO 14000 o el Reglamento EMAS, algunas de ellas ya se encuentran certificadas.

2.1. Efectos medioambientales significativos

A continuación, se describe la problemática medioambiental originada por algunos de los efectos medioambientales más significativos: emisiones atmosféricas, aguas residuales, residuos y ruidos.

2.1.1. Emisiones atmosféricas

La industria cerámica origina un número importante de emisiones a la atmósfera tanto por la manipulación de materiales pulverulentos, como por el

hecho de disponer de operaciones que requieren un proceso de combustión (secado y cocción).

La reconversión y modernización de las instalaciones productivas han permitido reducir la emisión de contaminantes gaseosos de un modo sustancial, tanto por la importancia del proceso de cocción rápida y monococción como por la utilización de gas natural, fuente de energía más limpia y con menos residuos.

Además, en estos últimos años ha habido una progresiva incorporación de sistemas de depuración en los diferentes procesos productivos.

Las emisiones atmosféricas en la industria cerámica se pueden agrupar en tres categorías:

- Emisiones difusas o dispersas (no canalizadas): Generadas en las operaciones de transporte, almacenamiento y manipulación (carga y descarga) de materias primas.
- Emisiones canalizadas frías o a temperatura ambiente: Generadas como consecuencia de los múltiples puntos y/o tomas de aspiración existentes a lo largo del proceso de fabricación, para minimizar la presencia de polvo en el ambiente interno de la plantas de producción.
- Emisiones canalizadas calientes o de gases de combustión: Generadas en aquellos procesos de combustión: secado por atomización (atomizadores), secado y cocción.

2.1.1.1. Medidas correctoras

Después de analizar el ciclo tecnológico cerámico, individualizar y analizar las características químico-físicas de las emisiones y los factores de emisión, es interesante considerar el aspecto relativo a la reducción de las emisiones a la atmósfera. Esto se puede realizar interviniendo en el ciclo productivo, ya sea

modificándolo o sustituyendo las materias primas, o bien instalando los sistemas de depuración más adecuados.

Tabla 1. Ejemplo de buenas prácticas medioambientales en emisiones atmosféricas

Etapa	Contaminante	Buenas prácticas
Recepción de materias de primas	Emisiones difusas de partículas sólidas	Humectación del material. Instalación de vallas perimetrales. Almacenamiento en espacios semicerrados (graneros).
Preparación de materias primas	Partículas sólidas	Utilización de sistemas neumáticos para el transporte de materias primas. Instalación de tomas de aspiración. Depuración de los gases generados en el proceso de atomización.
Conformado de las piezas	Partículas sólidas	Utilización de sistemas neumáticos para el transporte de materias primas. Instalación de tomas de aspiración Depuración de la corriente de aire aspirada (filtros de mangas).
Secado	Partículas sólidas	Controlar las emisiones. Recuperación de los gases calientes de la etapa de cocción.
Preparación de esmaltes	Partículas sólidas	Instalación de sistemas de aspiración. Controlar las emisiones.
Aplicación de esmaltes	Partículas	Instalación de los sistemas de aspiración. Instalación de cabinas cerradas.
Cocción	Partículas / Flúor / SO_2	Instalación de sistemas de depuración. Controlar las emisiones.

2.1.2. Efluentes líquidos

En todas las etapas del ciclo tecnológico el agua juega un papel muy importante y puede tener las siguientes funciones, las cuales a su vez determinan el destino final de la misma:

1. Como materia prima

El agua se utiliza como materia prima en la preparación de pastas para soportes cerámicos (molienda vía húmeda, humectación vía seca), preparación de esmaltes y humectación de piezas para la posterior aplicación de esmaltes.

Este consumo de agua prácticamente no comporta generación de aguas residuales, puesto que el agua utilizada como materia prima se emite en su práctica totalidad a la atmósfera por evaporación, en las distintas fases del proceso: atomización, secado, esmaltado y cocción.

2. Como fluido para intercambio de calor

El agua se utiliza como vehículo de intercambio de calor en las siguientes operaciones:

a) Fritado de vidriados cerámicos donde se enfría la masa fundida directamente sobre agua o bien por medio de rodillos metálicos refrigerados internamente con agua.

b) Conformación de piezas, cuando se utilizan prensas hidráulicas

c) Pulido y biselado en la fabricación de gres porcelánico, donde el agua se utiliza como refrigerante y como agente de arrastre de partículas.

3. Como agente de lavado

El agua se utiliza como gente de lavado de las instalaciones de preparación de pastas y preparación de esmaltes, así como para la limpieza de las líneas y equipos de esmaltado.

Los consumos de agua de estas operaciones son extremadamente variables y las de mayor importancia, dado que se realizan manualmente, y dependen además del tipo de producto fabricado, instalaciones, etc., de los hábitos y modos de trabajar de cada empresa.

4. Otros usos

En la industria cerámica también se emplea el agua en el lavado de colorantes calcinados, refrigerantes y sellado de bombas, enfriamiento de compresores, depuradores de gases vía húmeda, etc, que en este estudio generalizado no se contempla y debe tenerse en cuenta al realizar el balance hídrico de cada planta.

Tabla 2. Consumos de agua en la industria cerámica

Materia prima	Preparación de pastas	Vía seca	0.8 – 1.5 l/m^2
		Vía húmeda	8 – 14 l/m^2
	Preparación de esmaltes		0.4 – 0.6 l/m^2
Refrigeración	Prensas hidráulicas Pulido y biselado		20 – 100 l/min/prensa 800 – 200 l/m^2
Limpieza	Preparación de pastas (v.h.) Preparación y aplicación de esmaltes		1 – 2 l/m^2 5- 15 l/m^2
Otros usos	Enfriamiento de compresores, lavado colores, etc...		

Las aguas residuales de la industria cerámica suelen presentar turbidez y color debido a las finísimas partículas de esmalte y mineral arcilloso en suspensión.

Desde el punto de vista químico se caracterizan por la presencia de:

- Sólidos en suspensión: arcillas, restos de fritas, silicatos insolubles en general.
- Aniones en solución: sulfatos, cloruros, fluoruros...
- Metales pesados en solución y/o suspensión, principalmente Pb y Zn.
- Compuestos de boro en cantidades más o menos variables.
- Trazas de materia orgánica: vehículos serigráficos y colas utilizados en las operaciones de esmaltado.

La concentración de estos elementos dependerá del tipo y composición de los esmaltes utilizados y del caudal de agua.

Tabla 3. Características típicas de las aguas depuradas.
Comparación con los límites legales.

Parámetro (unidad)	R.D. 849/86 Tabla 1	Cauce vigilado (*)	Valores habituales (**)
PH	5.5 – 9.5	5.5 – 9.5	7.5 - 10
Sólidos en suspensión	300	60	10 - 70
Materiales sedimentables	2		< 0.5
$D.B.O._5$	300	25	100 – 300
D.Q.O.	500		200 – 1 000
Aluminio	2		< 1
Boro	10	2	2 - 10
Hierro	10	5	< 0.3
Manganeso	10	0.4	< 0.1
Plomo	0.5	0.5	< 0.2
Cobre	10	3	< 0.1
Cinc	20	15	< 0.5
Cloruros	2 000	400	100 – 600
Sulfatos	2 000		
Fluoruros	12	10	

(*) Confederación hidrográfica del Júcar

(**) Valores habituales en fabricación de baldosas

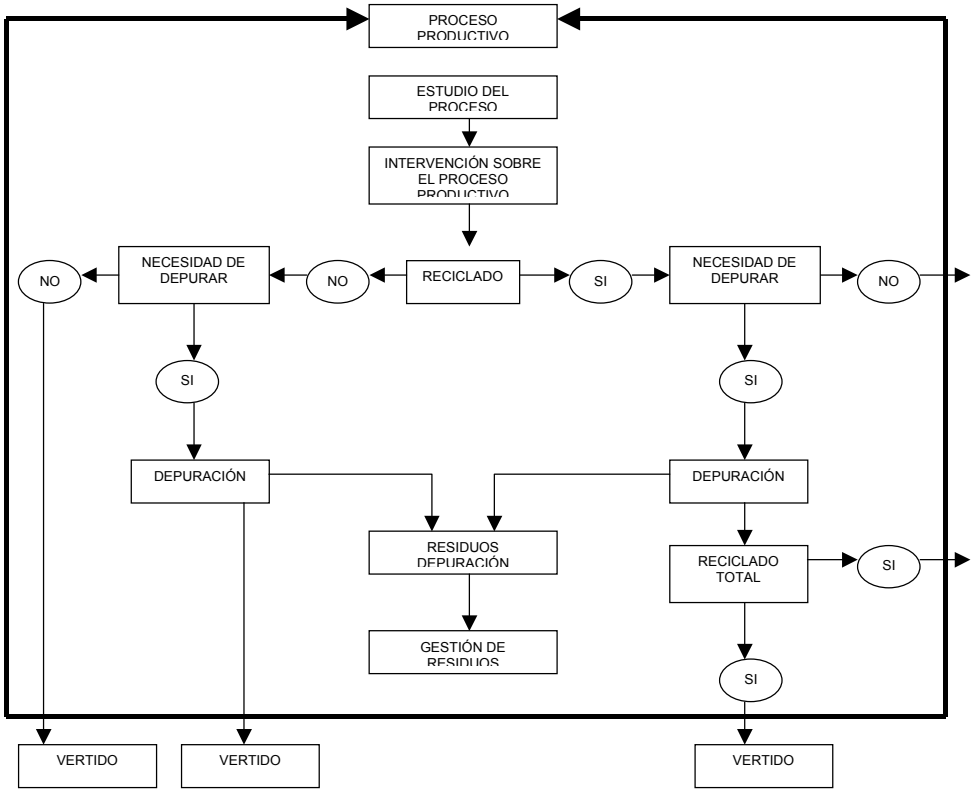
2.1.2.1. Medidas correctoras

Los objetivos a alcanzar en temas de aguas se pueden resumir del siguiente modo:

a) Reducir las necesidades de agua en el proceso, actuando sobre el ciclo productivo.

b) Agotar las posibilidades de reciclado interno de aguas, con o sin depuración previa.

c) Finalmente, depurar las aguas residuales obtenidas antes de su evacuación, para minimizar el impacto ambiental sobre el entorno.



Al abordar la problemática del tratamiento de aguas residuales es muy importante lograr disminuir al máximo el consumo de agua en el proceso. Para conseguir dicha reducción, desde un punto de vista práctico, se pueden efectuar algunas acciones, que sin suponer un cambio en el proceso, suelen producir mejoras considerables (en la tabla 4 se esquematizan estas prácticas).

Tabla 4. Resumen de buenas prácticas medioambientales en aguas.

Etapa	Buenas prácticas
Preparación de esmaltes	Optimizar el consumo de agua en las operaciones de limpieza: Concienciar al personal, ya que las operaciones de lavado son manuales, minimizando el consumo de agua y al mismo tiempo minimizando el volumen de agua residual a tratar. Realizar un programa de preparación de esmaltes, minimizando en la medida de lo posible el número de operaciones de limpieza. Instalar en la planta de preparación de esmaltes una red de agua de alta presión para limpieza de las instalaciones.
Aplicación de esmaltes	Optimizar la limpieza de las líneas de esmaltado mediante la utilización de válvulas de cierre automático, minimizando de este modo el consumo de agua. Programar adecuadamente los cambios de modelo en producción para evitar limpiezas innecesarias de líneas de esmaltado, minimizando tanto el consumo de agua como el vertido o la cantidad de agua a depurar.

2.1.3. Residuos

Los residuos industriales se definen como cualquier material sólido, pastoso o líquido resultante de un proceso de fabricación, transformación, utilización, consumo o limpieza cuyo productor o poseedor destina al abandono.

Un material es o no residual en función de que en un momento determinado se le atribuye un valor. Esto comporta:

- Que el concepto de residuo es variable en el tiempo y en el espacio.
- Que un residuo, al cual se le atribuye un valor, deja de serlo.

Los residuos industriales atendiendo a su clasificación en función de su toxicidad, se pueden agrupar en:

- Residuos inertes.
- Residuos asimilables a urbanos.
- Residuos especiales.

- Residuos peligrosos.

Con respecto a los residuos sólidos, las nuevas normativas aprobadas en los últimos años (Ley 10/98, de Residuos, Real Decreto 952/97, de Residuos Peligrosos, Ley 11/97, de Envases y Residuos de Envases, etc.), han obligado a evolucionar en este campo a las empresas del sector, por lo que la gestión actual llevada a cabo por las empresas no puede trasladarse en cifras concretas en este momento.

De algunos estudios realizados se han detectado más de 30 tipos diferentes de residuos y cada uno de ellos debe ser gestionado de manera adecuada. En la tabla 5 se podemos ver un listado de los residuos habituales que se pueden encontrar en la una industria cerámica.

Tabla 5. Ejemplos de residuos de la industria cerámica.

Ref	Proceso de generación	Estado físico	Descripción (Producto)	Clasificación	Destino
R01	Atomización	Sólido	Polvo atomizado	RI	Reciclado en pastas
R02	Prensado/Secado	Sólido	Piezas crudas rotas	RI	Reciclado en pastas
R03	Esmaltado	Suspensión	Restos de esmaltes, tintas serigráficas	PRTP	Reciclado en pastas
R04	Esmaltado	Sólido	Piezas crudas esmaltadas rotas	RI	Reciclado en pastas
R06	Serigrafiado	Sólido	Telas pantallas rotas (emulsionadas)	RI	Se utiliza
R07	Cocción	Sólido	Piezas cocidas rotas	RI	Vertedero inertes
R09	Cocción	Sólido	Rodillos cerámicos	RI	Vertedero inertes
R10	Maquinaria	Líquido	Aceites lubricantes. Automoción y disolvente de limpieza de grasa	RP	Gestor autorizado
R11	Clasificación y embalaje	Sólido	Restos embalado (plástico y cartón)	RAU	Se vende

2.1.3.1. Medidas correctoras

Al igual que en los apartados sobre emisiones gaseosas y aguas residuales, la primera actuación a desarrollar consiste en intervenir sobre el proceso productivo.

Para ello se deben realizar balances de materia en cada una de las fases del proceso y analizar los resultados obtenidos, estableciendo un orden de prioridades de actuación, en función de los mismos.

Los objetivos a alcanzar reducir la cantidad de residuos y minimizar los costes de gestión de los residuos producido mediante distintos niveles de intervención:

- *Reducir o eliminar la generación de los residuos:* (sobre todo los clasificados como tóxicos y peligrosos) es la solución óptima para solventar la problemática planteada por los mismos, dado que de este modo se evitan todos los problemas y costes asociados a la generación, almacenamiento, transporte, tratamiento y deposición final de los residuos resultantes. Además se pueden conseguir ahorros importantes de materias primas.
- *Modificar la tipología de los residuos obtenidos:* En algunos casos puede facilitar y disminuir considerablemente los costes de manipulación y tratamiento de los residuos, aunque no se consiga una reducción en la cantidad total generada.
- *Separar los residuos en categorías:* Tanto los residuos asimilables a urbanos, inertes y peligrosos como en reciclables y no reciclables. De este modo se consigue destinar cada tipo de residuo al tratamiento más adecuado, recuperar la máxima cantidad de residuos posibles al tratamiento más adecuado, recuperar la máxima cantidad de residuos posible y optimizar los costes de gestión puesto que si se mezclan por ejemplo, residuos inertes y peligrosos pasan todos a poseer la clasificación de los segundos
-

- Reciclado

Reciclar supone reprocesar el residuo originado hasta un punto en el que pueda ser usado de nuevo, bien para el proceso en el que fue generado o bien para otras aplicaciones diferentes.

Normalmente ni se requiere llegar a unas condiciones de pureza del material usado como las que pudiera tener en origen.

En la industria cerámica es factible, dada la semejanza entre materias primas y residuos, plantearse el reciclado de algunos residuos en el propio proceso productivo. En la mayoría de las ocasiones esto podrá realizarse con tratamientos mecánicos previos muy simples (no se precisan transformaciones importantes o costosas).

Al plantear una recuperación o reciclado de residuos, debe plantearse como norma obligatoria la realización, para cada caso concreto, de una planificación y desarrollo de ensayos, a nivel de laboratorio y a escala industrial, con el fin de conocer la incidencia sobre el proceso global de fabricación.

Tabla 6. Posibilidades de reciclado de residuos cerámicos

Proceso receptor	Punto de reciclado
Propio proceso	Composición del soporte
	Fabricación de fritas y esmaltes
Proceso externo	Aditivo en la fabricación de otros productos.

2.1.4. Ruidos

Los principales focos generadores de ruido hacia el exterior de una industria cerámica son:

- Motores y turbinas de cogeneración.
- Salida de gases a velocidades elevadas (chimeneas).

- Motores ubicados en el exterior de la fábrica (por ejemplo, compresores, ventiladores de los sistemas de depuración de gases, depuradora de aguas, sistemas de refrigeración de prensas, etc.).
- Existencia de puertas abiertas que permitan la salida de ruido interior hacia el exterior.

Las buenas prácticas en ruidos incluyen la selección de equipos con bajo nivel de generación de ruido, aislamiento de motores, insonorización de salidas de gases, etc. Así como fijar un plan de control de ruido que incluya la elaboración de mapas de ruido dentro y en el perímetro de la empresa.

3. Sistemas de gestión medioambiental

Una herramienta de gran utilidad para controlar y mejorar la situación medioambiental de una empresa es la implantación de Sistemas de Gestión Medioambiental (SGMA).

En este sentido muchas empresas cerámicas están implantando SGMA bien según el esquema propuesto por el Reglamento de la Unión Europea (denominado normalmente por su siglas en inglés EMAS), o según el sistema propuesto por la serie de normas ISO 14000.

La ventaja de implantar un SGMA según uno de estos modelos establecido por un ente externo (nacional o internacional), es que estos tienen mayor reconocimiento y existe la posibilidad de certificar/registrar el sistema de gestión medioambiental implantado, de acuerdo con los requisitos que se establezcan en cada caso.

La implantación de un SGMA, independientemente del modelo o norma seguida, básicamente se debe realizar en las siguiente etapas:

- Que la dirección de la empresa asuma y establezca el compromiso de implantar un SGMA y designe un representante con responsabilidad y autoridad para poder proceder a la implantación de un SGMA.
- Realizar un diagnostico medioambiental a la empresa (optativo en la norma ISO 14001), para conocer la situación medioambiental de la empresa.
- Llevar a cabo las acciones correctoras oportunas necesarias para corregir las discrepancias encontradas con respecto a la legislación aplicable a la empresa.
- Elaborar la documentación del SGMA e implantarlo, aprovechando al máximo la estructura de la empresa, los controles existentes, la existencia de otros sistemas de gestión implantados con anterioridad, etc.
- Revisar el SGMA implantado para comprobar su implantación y adecuación.

Referencias

1. Blasco A, Escardino A, Busani G, *et al.* (1992) Tratamiento de emisiones gaseosas, eflentes líquidos y residuos sólidos de la Industria Cerámica. Instituto de Tecnología Cerámica-AICE. Castellón.
2. La Orden Gil A, Villena Ugarte C (1997) Sistema de Gestión Medioambiental: ecoaudit comunitario. Con de Medio Ambiente. Valencia.
3. Monfort E, Enrique JE, Celades I *et al.* (1998) El diagnóstico ambiental en la estrategia de la empresa. En: II Jornadas " El medio ambiente y la industria cerámica", Castellón, 28 y 29 de octubre de 1998. Asociación Española de Técnicos Cerámicos. Castellón.
4. Curso de buenas prácticas Medioambientales (1998) La industria y el Medio Ambiente: Los residuos industriales y las aguas industriales. Consejo de Cámaras Oficiales de Comercio, Industria y Navegación de la Comunidad Valencias.
5. La industria cerámica y los nuevos retos medioambiental (1998) Curso organizado por el Instituto de Tecnología Cerámica. Castellón.

6. Mallol G, Monfort E, Busani G *et al*. (1998) Depuración de los gases de combustión en la industria. Instituto Cerámica. Castellón.

LE METODOLOGIE MINERALOGICO-PETROGRAFICHE E CHIMICHE NELLO STUDIO DELLE CERAMICHE ANTICHE

Falcone R

Stazione Sperimentale del Vetro. Murano. Venezia.

1. Introduzione

L'insieme delle discipline scientifiche proprie dell'analisi dei materiali applicate allo studio dei reperti archeologici prende il nome di "archeometria". Attraverso le indagini archeometriche è possibile ottenere informazioni estremamente importanti per gli archeologi, relativamente alla tecnologia di fabbricazione e alla provenienza delle ceramiche antiche.

Un reperto ceramico è il risultato finale di una serie di operazioni attraverso le quali le materia prima informe e priva di consistenza viene trasformata in un oggetto con forma e aspetto desiderati. Nella produzione ceramica possiamo identificare una serie di fasi distinte che sono l'estrazione della materia prima, la stagionatura, i trattamenti (omogeneizzazione, depurazione e/o smagratura), la formatura, l'essiccamento e la cottura. Bisogna inoltre considerare le eventuali decorazioni, che possono essere realizzate, con tecniche diverse, prima o dopo la cottura. Attraverso le indagini archeometriche si cerca di risalire alle tecniche e ai materiali utilizzati, per arrivare a definire il livello tecnologico di un certo centro di produzione del passato.

Gli studi di provenienza servono a stabilire se un manufatto di ceramica sia stato prodotto nello stesso luogo nel quale è stato rinvenuto, ovvero sia stato prodotto in un'altra località e successivamente importato e, nei limiti del possibile, ad individuare la località o almeno l'area di provenienza. Queste informazioni sono molto preziose per gli archeologi, perché aiutano ricostruire la rete di scambi commerciali di un centro antico e a definirne il raggio di azione. L'archeologo attribuisce ai reperti una provenienza locale o alloctona sulla base della propria esperienza e di considerazioni stilistiche macroscopiche, le quali, pur avendo un

indiscusso valore scientifico, presentano ampi margini d'incertezza. L'archeometra deve basare le sue ricerche su dati oggettivi, qualitativi e/o, meglio ancora, quantitativi. Come vedremo in seguito le analisi archeometriche sono uno strumento indispensabile per arrivare a definire l'origine di questi manufatti con un buon margine di sicurezza.

In questa breve relazione si cercherà di dare delle informazioni di carattere generale sulle principali applicazioni in campo archeometrico di tecniche di analisi minero-petrografiche e chimiche. Evidentemente si rimanda alla letteratura per l'approfondimento di tutti quegli aspetti che qui saranno, per ovvi motivi di spazio, solo velocemente accennati.

2. Analisi minero-petrografiche

Le principali tecniche di analisi mineralogico-petrografiche utilizzate per lo studio di ceramiche antiche sono le sono la microscopia ottica con microscopio polarizzatore (optical microscopy, OM), la diffrazione dei raggi X (X-ray diffraction, XRD) e la microscopia elettronica (scanning electron microscope, SEM) con associata la microanalisi a dispersione di energia (EDS) o a dispersione di lunghezza d'onda (WDS). Ciascuna di queste tecniche riveste un ruolo ben definito nello studio dei materiali ceramici archeologici; solo con l'integrazione delle varie metodologie è possibile giungere ad una caratterizzazione il più possibile completa ed esaustiva. Nei paragrafi che seguono sono brevemente descritte le principali applicazioni di ciascuna metodologia.

Microscopio polarizzatore

L'utilizzo del microscopio petrografico per lo studio di ceramiche archeologiche è relativamente recente. I primi lavori pubblicati risalgono agli anni '30, sebbene questa tecnica sia stata introdotta già dalla metà del XIX secolo per lo studio di minerali e rocce [1]. Lo studio in sezione sottile stratigrafica consente di analizzare le diverse componenti di un campione di ceramica antica: lo scheletro (costituito dalla frazione detritica non argillosa), la matrice (prodotto della cottura

della frazione argillosa dell'impasto) e i pori; è possibile inoltre osservare lo strato decorativo eventualmente presente [1]. Nella figura 1 viene riportata la foto al microscopio della sezione sottile di un campione di ceramica siriana dell'età del Tardo Calcolitico [2].

Lo studio delle caratteristiche petrografiche dello scheletro consente di ottenere informazioni molto utili per definire la provenienza del reperto analizzato. Se la composizione dello scheletro è compatibile con le rocce che sono presenti nell'area del sito archeologico di rinvenimento, si può ipotizzare, con un buon margine di sicurezza, che il manufatto sia di produzione locale. Se al contrario lo scheletro risulta essere costituto da frammenti di rocce estranei alla geologia locale il reperto viene classificato come importazione [1, 3].

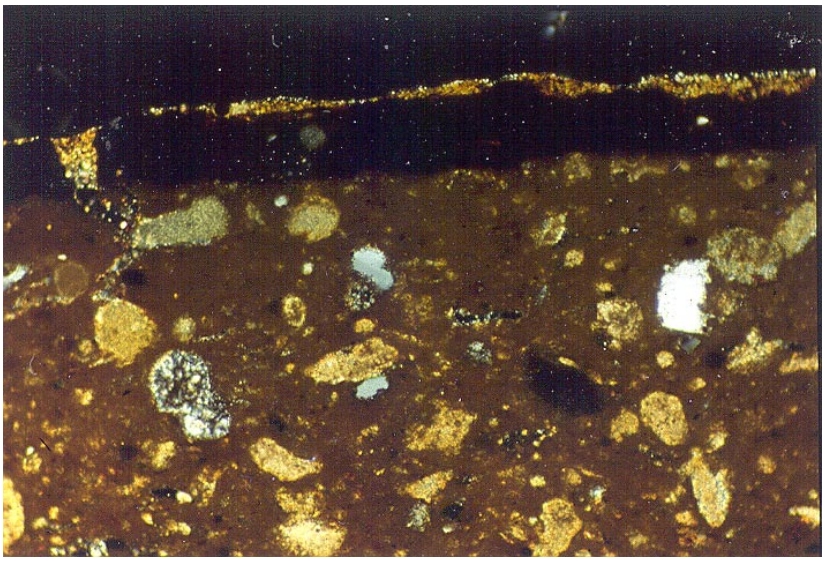


Figura 1. Sezione sottile di un campione di ceramica fotografato al microscopio polarizzatore a nicol incrociati; si osserva la matrice, lo scheletro, il rivestimento esterno (in alto) e un sottile strato di calcite secondaria.

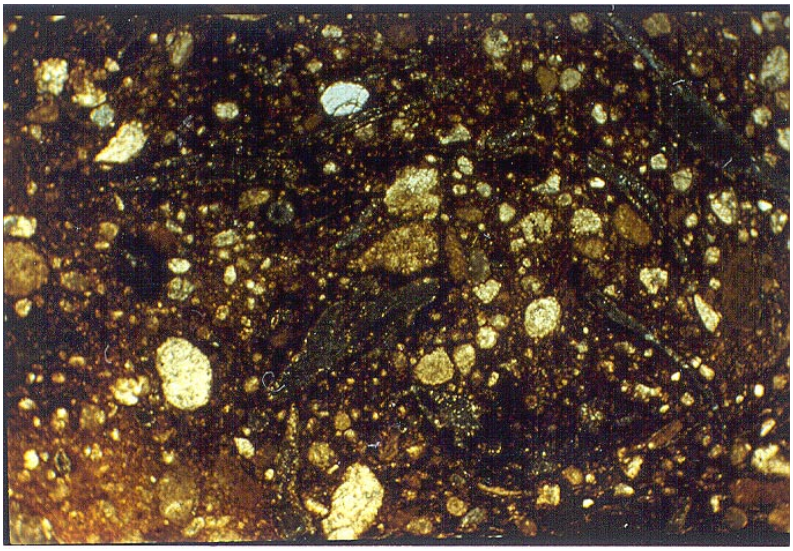
E' quindi necessario eseguire uno studio geologico e petrografico accurato dell'area del sito. La figura 2 illustra le foto in sezione sottile di due campioni di

ceramica archeologica del Tardo Calcolitico provenienti dallo scavo archeologico di Tell Afis (Siria). Il campione nella foto in alto, di produzione locale, presenta uno scheletro costituto da frammenti di rocce calcaree del tutto simili ai calcari organogeni che affiorano estesamente nell'area, come illustrato dallo schema geologico in figura 3; il campione in basso è stato classificato come importazione, in quanto presenta uno scheletro costituito esclusivamente da frammenti di anfiboliti, rocce metamorfiche a chimismo basico, del tutto estranee alla geologia locale [2, 4].

Lo studio in sezione sottile al microscopio può fornire informazioni anche relativamente alla tecnologia di fabbricazione, come la possibilità di identificare l'aggiunta intenzionale di scheletro da parte del vasaio In questo caso si osserva con attenzione la distribuzione granulometrica dello scheletro e la morfologia dei clasti che lo compongono (grado di arrotondamento); in linea generale la presenza di grossi frammenti associati a clasti molto piccoli (distribuzione iatale) e/o di clasti a spigoli vivi (ad esempio frammenti romboedrici di calcite spatica ottenuti per macinazione) costituiscono una prova a favore di uno smagramento artificiale. La presenza di materiale organico e/o di chamotte (cocciopesto) testimonia senza dubbio un'aggiunta intenzionale [1, 3].

Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'applicazione più importante della tecnica della diffrazione dei raggi X nello studio della ceramica antica riguarda la possibilità di determinare le temperature massime di cottura. Il riscaldamento progressivo dell'impasto argilloso produce una serie di trasformazioni mineralogiche, con la distruzione di parte dei minerali presenti in partenza la formazione di nuove fasi cristalline di alta temperatura che, per le loro dimensioni sub-microscopiche, non possono essere identificate al microscopio ottico. La procedura prevede il prelievo di un campione di argilla



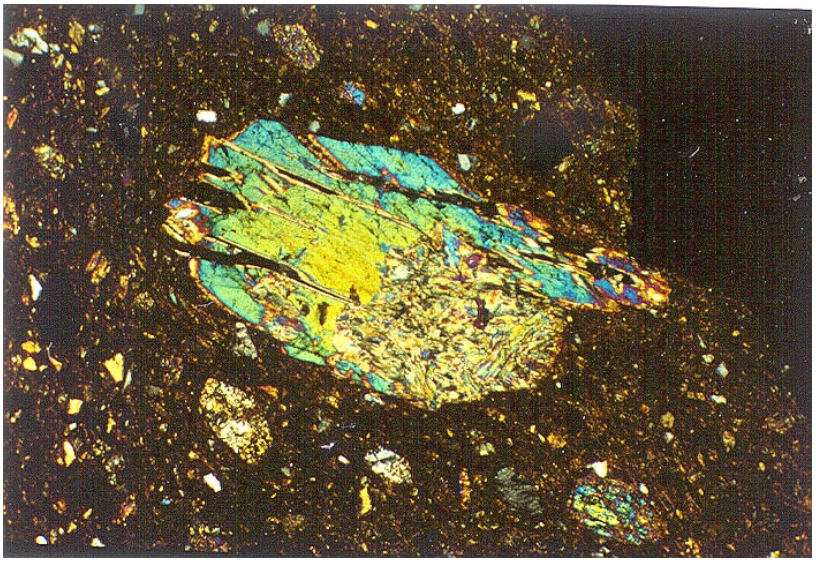


Figura 2. Sezioni sottili di due campioni di ceramica dal sito archeologico di Tell Afis (Siria). In alto ceramica locale a scheletro calcareo; sotto importazione con scheletro ad anfiboliti.

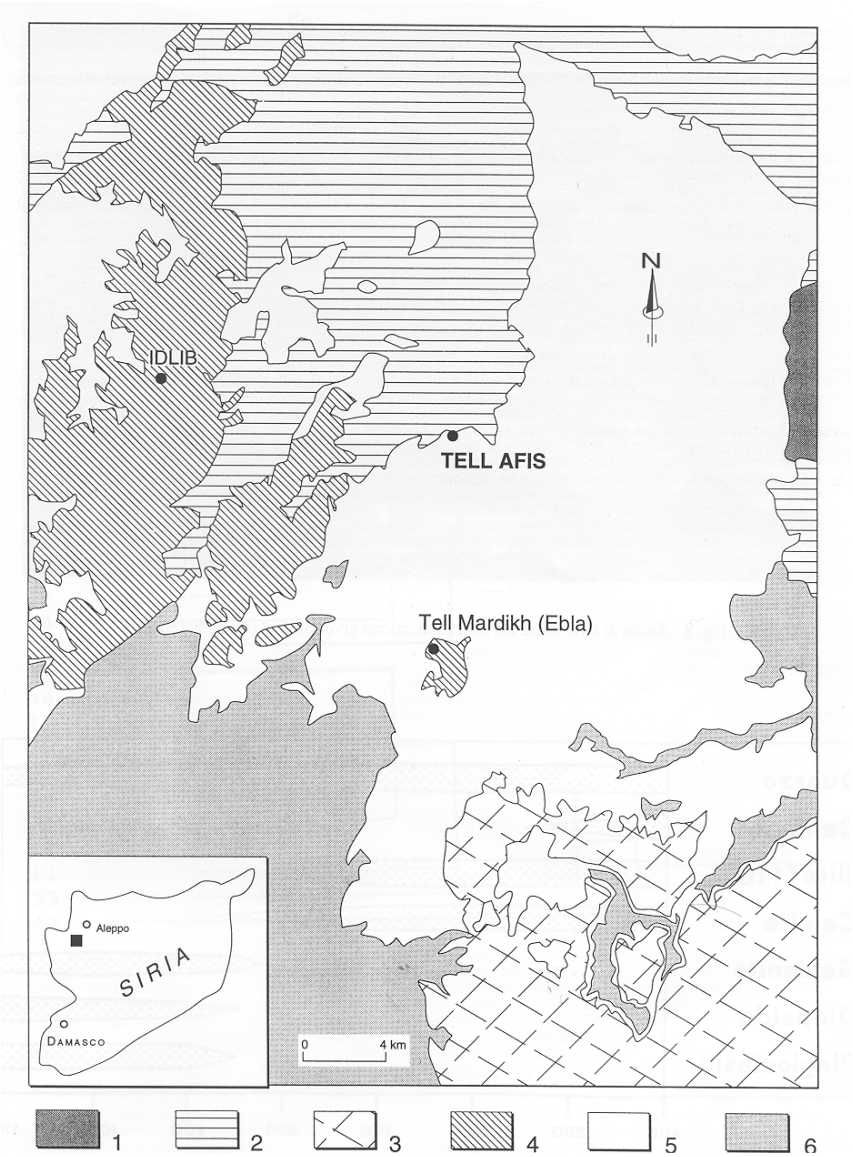


Figura 3. Schema geologico dell'area di Tell Afis. 1. Recente: depositi lacustri; 2. Quaternario:sabbie e loam; 3. Miocene sup.: basalti; 4. Tortoniano: marne, arenarie e conglomerati; 5 Elveziano: calcari organogeni.

locale, possibilmente analoga a quella utilizzata nella produzione ceramica oggetto dell'indagine (vedi più avanti nel paragrafo sulle analisi chimiche). Da questo materiale si ricava una serie di provini che successivamente riscaldati a diversi livelli di temperatura, generalmente da 400-500 °C fino a 1100 °C, ad intervalli di 50 °C, e quindi sottoposti ad analisi XRD (figure 4 e 5) [2].

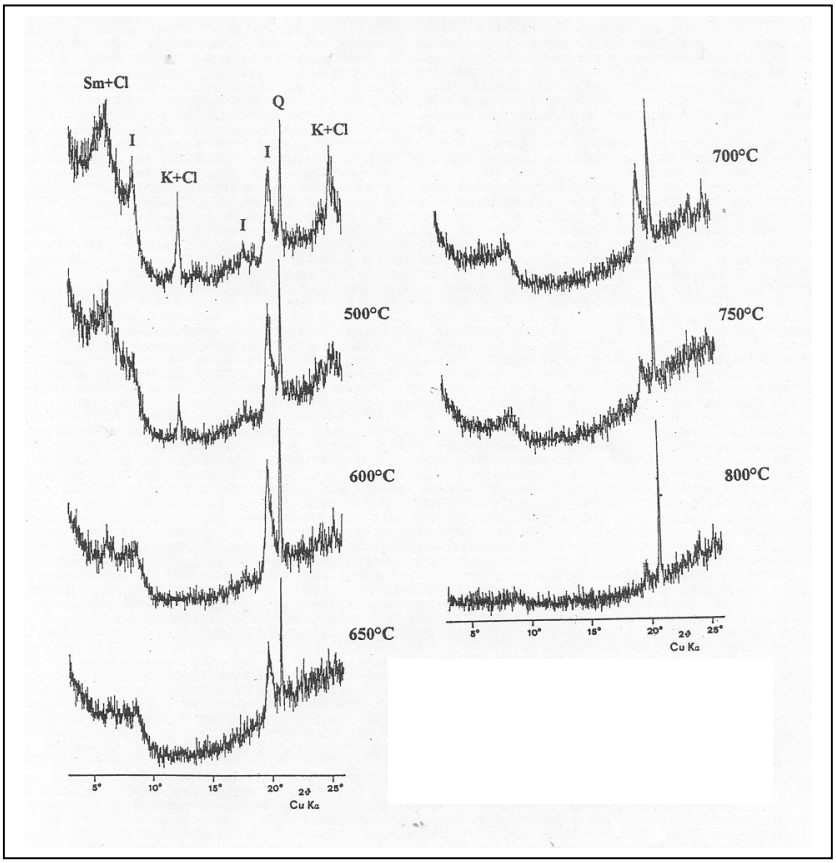


Figura 4. Analisi diffrattometriche dei provini di cottura di argilla da Tell Afis (Siria), tra 400 °C e 800 °C. Il range angolare è quello relativo ai minerali argillosi: Sm=Smectite; I=illite; K=caolinite; Cl=clorite; Q=quarzo.

I risultati ottenuti sono riassunti in un diagramma di stabilità termica delle fasi cristalline (figura 6) [2, 4], che diventa il riferimento per la determinazione delle temperature massime di cottura. Infatti, analizzando con la diffrazione X i

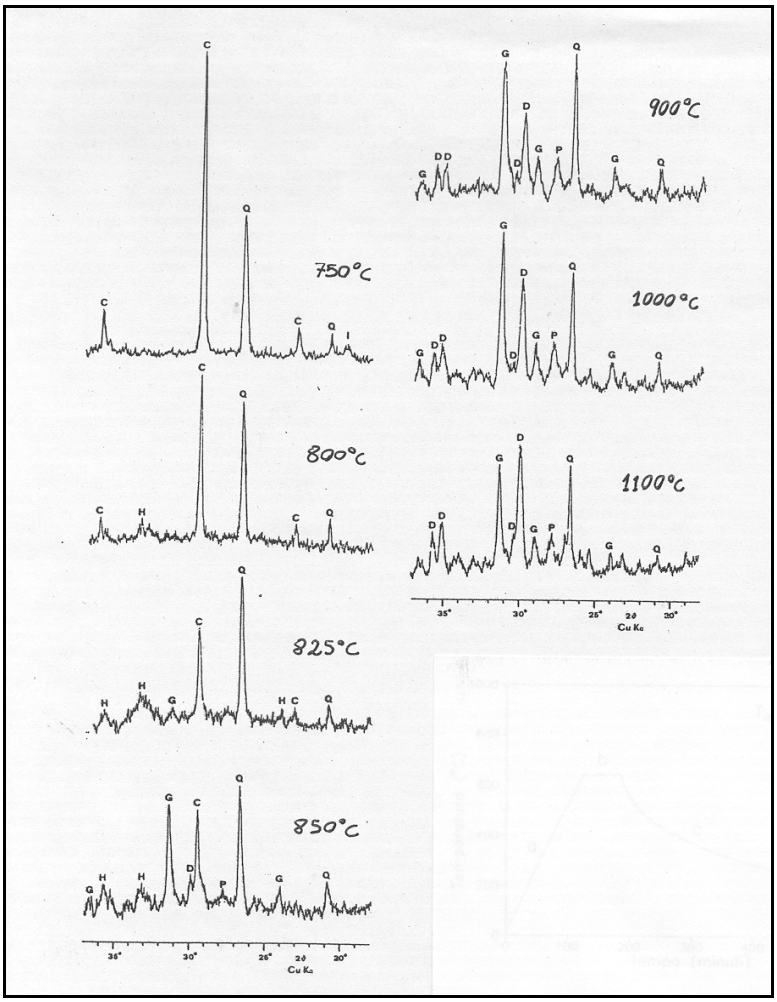


Figura. 4. Analisi diffrattometriche dei provini di cottura di argilla da Tell Afis (Siria), tra 750 °C e 1100 °C. I=illite; Q=quarzo; C=calcite; H=ematite; G=gehlenite; D=diopside; P=plagioclasio.

campioni di ceramica è possibile definire la associazione delle fasi cristalline, che viene poi confrontata con il diagramma. Se, ad esempio, si rileva in un reperto la presenza di quarzo, calcite, gehlenite, diopside e plagioclasio, si può stimare una temperatura massima di 850 °C; se invece sono identificati quarzo, calcite e illite, ma non caolinite, possiamo definire un intervallo di cottura di 650-750 °C. E' importante sottolineare che il procedimento è valido solo nel caso in cui l'argilla corrisponde effettivamente alla materia prima utilizzata; in caso contrario si deve ricorrere alla massima cautela nella valutazione di questo parametro. Inoltre esiste un margine d'incertezza dovuto alla non conoscenza del tempo effettivo di cottura. Infine occorre porre particolare attenzione alle eventuali trasformazioni che possono essersi verificate durante il lungo periodo di seppellimento (ad esempio deposizione di calcite secondaria ad opera di acque percolanti nel sottosuolo o dissoluzione di minerali preesistenti), e che possono portare ad un'errata valutazione della temperatura di cottura [1 ,,3].

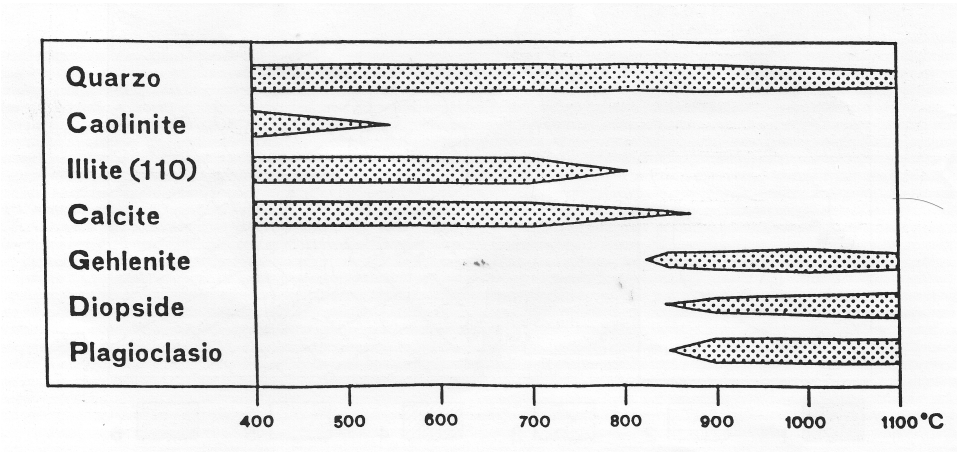


Figura 6. Diagramma di stabilità termica delle fasi mineralogiche di un campione di argilla da Tell Afis (Siria).

Microscopio elettronico a scansione (SEM) e microanalisi

Il microscopio elettronico permette osservare la microstruttura dei campioni di ceramica, e di valutarne le variazioni legate alle diverse temperature di cottura. Nella figura 7 sono mostrate, a titolo di esempio, le foto al SEM di due campioni di ceramica, prodotti con la stessa materia prima [2]. Il primo (a sinistra) presenta un aspetto caratteristico nel quale sono riconoscibili le strutture lamellari delle particelle argillose, tipico di un materiale cotto ad una temperatura massima relativamente bassa (650-700 °C). Il secondo, per il quale è stata stimata una temperatura massima più elevata (circa 850°C), mostra una evidente vetrificazione della matrice argillosa associata ad una diffusa porosità dovuta alla liberazione di CO_2 per decomposizione del carbonato di calcio presente nell'impasto.

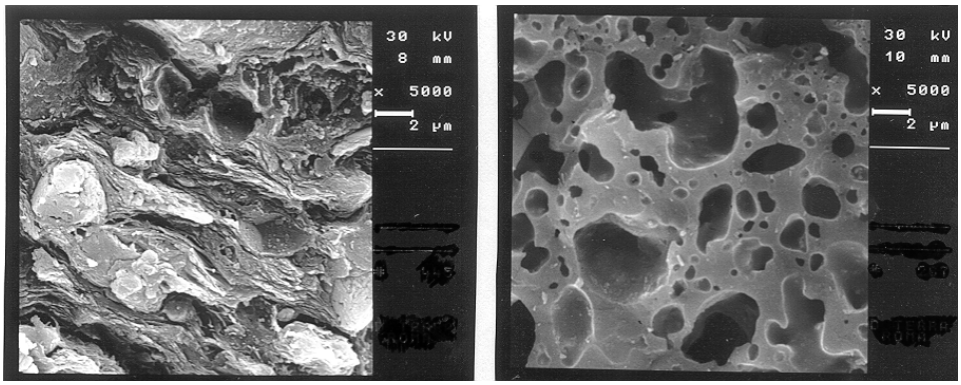


Figura 7. Particolari del corpo ceramico di due campioni di ceramica dell'età del Bronzo da Tell Afis.

Analogamente a quanto si fa con la diffrazione X è possibile confrontare la microstruttura dei campioni di ceramica con quella di provini di argilla cotti a diverse temperature ed ottenere ulteriori informazioni per la valutazione delle temperature massime di cottura [5].

La microscopia elettronica associata alla microanalisi rappresenta la metodologia più idonea per lo studio dei rivestimenti. Ad oggi esistono numerose pubblicazioni che hanno come oggetto lo studio e la caratterizzazione di decorazioni di natura diversa (ingobbi, vernici, invetriature, ecc) realizzate da diversi autori; di particolare importanza sono i lavori di W. Noll negli anni '70 [6]. Con la microanalisi semiquantitativa a dispersione d'energia (EDS) o quantitativa a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) è possibile eseguire l'analisi chimica di particolari di dimensioni molto ridotte (pochi □m per lato), l'ideale per analizzare questo tipo di decorazioni. Come esempio è mostrata in figura 8 la foto al SEM di un rivestimento a vernice nera di un campione di ceramica del bronzo antico da Tell Afis. Il rivestimento ha uno spessore di circa 20 □m e l'analisi in dispersione di energia ha evidenziato elevate concentrazioni di Si, Al, K e Fe e un contenuto molto ridotto di Ca, indicando che esso è stato ottenuto con una sospensione di argilla illitica (barbottina) ricca di ossidi di ferro. Il corpo ceramico è invece stato ottenuto da un'argilla fortemente calcarea [2].

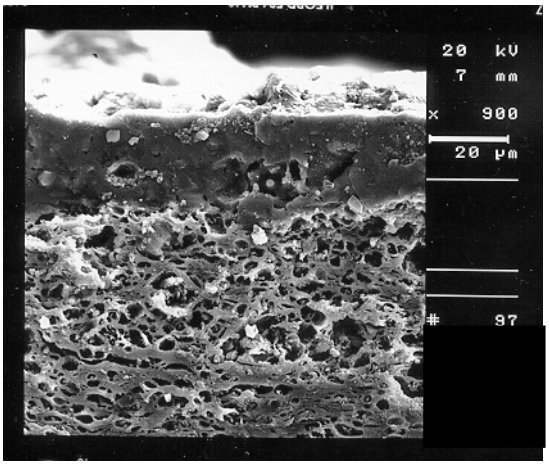


Figura 8. Fotografia al SEM di un campione di ceramica con rivestimento di vernice nera da Tell Afis.

La diversa composizione è responsabile delle diverse microstrutture: il corpo ceramico per riscaldamento superiore agli 800 °C diventa poroso in seguito alla

decomposizione della calcite; al contrario il rivestimento, essendo ricco di fondenti (in particolare il K) tende a vetrificare e diviene compatto. Queste differenze non sono casuali, ma erano sfruttate, variando l'atmosfera del forno da riducente ad ossidante (probabilmente dopo una fase iniziale ossidante), per ottenere il contrasto tra il nero del rivestimento e il corpo ceramico chiaro. Durante la fase riducente tutto il Fe si riduce a $Fe_{(II)}$ e tutta la ceramica diventa nera per la formazione di spinelli con Fe ridotto, tipo magnetite e hercinite; nella fase ossidante, l'ossigeno può penetrare nel corpo ceramico che è molto poroso ed ossidare il Fe a $Fe_{(III)}$, così che il corpo ceramico assume una colorazione rossa o comunque chiara. Al contrario il rivestimento, compatto, risulta "impermeabile" all'ossigeno, che non può ossidare il Fe e il rivestimento conserva il colore nero. Questa tecnica raggiunse il massimo livello di raffinatezza e di specializzazione con la produzione dei i bellissimi vasi attici a figure rosse e nere; fu utilizzata inoltre per produzione della ceramica Campana, una ceramica a vernice nera prodotta dal IV al I secolo a.C in diversi centri dell'Italia meridionale [6, 7, 8, 9, 10].

3. Analisi chimiche

Le prime analisi chimiche su ceramiche antiche risalgono alla prima metà del XIX secolo, quindi circa un secolo prima rispetto alle analisi minero-petrografiche. Inizialmente i reperti venivano analizzati con tecniche di analisi chimica classica che richiedevano tempi di esecuzione molto lunghi. L'introduzione e la diffusione, a partire dagli anni '70, di tecniche di analisi chimica strumentali, quali ad esempio la fluorescenza dei raggi X (XRF) e l'attivazione neutronica (NAA), ha dato un notevole impulso alla produzione di analisi di ceramiche archeologiche [6].

Le analisi chimiche quantitative sono alla base di un gran numero di studi sulla provenienza di ceramiche antiche. Il principio, così come per le analisi petrografiche, si basa sul confronto tra la composizione dei campioni incogniti e quella di materiali di sicura produzione locale. E' necessario, prima di tutto, procedere alla definizione di un "gruppo di riferimento", costituito da un numero statisticamente significativo di campioni locali, che siano rappresentativi del

centro di produzione. Materiali di riferimento ideali sono, ad esempio, gli scarti di fornace, il cui rinvenimento però non è molto frequente. Nel caso di produzioni particolari, ad esempio anfore per olio o vino, la presenza di timbri di fabbrica consente di risalire con certezza al luogo di produzione. Nella maggior parte dei casi occorre ricorrere all'analisi delle argille locali; è importante però ricordare che le varie fasi della produzione, l'utilizzo e il seppellimento possono modificare in maniera significativa la composizione di un manufatto, e questo rende più difficile il confronto con le argille prelevate sul posto.

Una volta creato il gruppo di riferimento, si può confrontarlo con campioni incogniti e stabilire se questi sono locali ovvero si tratta di importazioni. Per il confronto si possono utilizzare semplici diagrammi di correlazione binaria, nei quali vengono correlate le concentrazioni, di due soli componenti chimici. La figura 9 mostra un diagramma di correlazione CaO-Sr relativo a campioni di ceramica del tardo calcolitico dal sito di Tell Afis (Siria). Nel grafico sono riportate anche le composizioni di campioni di terra argillosa locale; come si vede si distinguono tre diversi gruppi composizionali, uno dei quali presenta un buon accordo con le argille, mentre gli altri due se ne discostano in maniera significativa. In figura 10 è mostrato un dendrogamma ottenuto elaborando con il computer più elementi chimici (maggiori, minori e in tracce) contemporaneamente, relativi agli stessi campioni di figura 9; il diagramma viene costruito combinando tra loro i diversi campioni che vengono uniti a diversa distanza: minore è la distanza di combinazione, maggiore è la somiglianza delle composizioni. Si osserva ancora la classificazione in tre gruppi distinti evidenziati dal tratto in grassetto. I tre gruppi ottenuti corrispondono a tre gruppi petrografici identificati mediante le analisi petrografiche [4]. Nel dendrogramma sono state inserite anche le composizioni dei campioni di argilla locale, indicate con l'asterisco; queste, in parte, sono raggruppate insieme al gruppo 1, confermandone la provenienza locale; i gruppi 2 e 3 sono invece costituiti da importazioni.

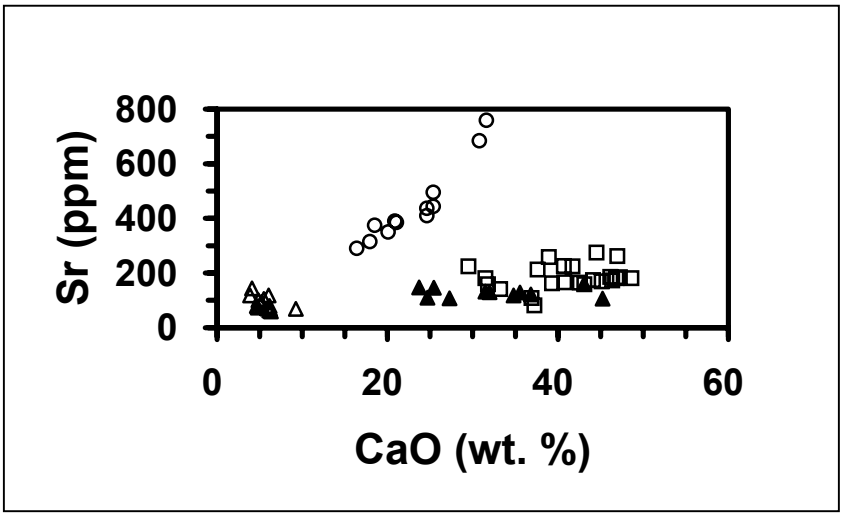


Figura 9. Diagramma di correlazione CaO-Sr di ceramiche del tardo calcolitico da Tell Afis; i triangoli neri rappresentano le argille locali.

Altre tecniche di analisi statistica multivariata, come ad esempio l'analisi delle componenti principali, sono utilizzate per elaborare i dati chimici di ceramiche antiche.

Come abbiamo visto sia la petrografia che la chimica consentono di ottenere informazioni relativamente alla provenienza di ceramiche antiche, ed è opportuno utilizzarle entrambe quando si affronta uno studio di questo tipo. Entrambi gli approcci presentano vantaggi e limitazioni, e solo attraverso la loro integrazione è possibile ottenere risultati caratterizzati da un elevato grado di certezza.

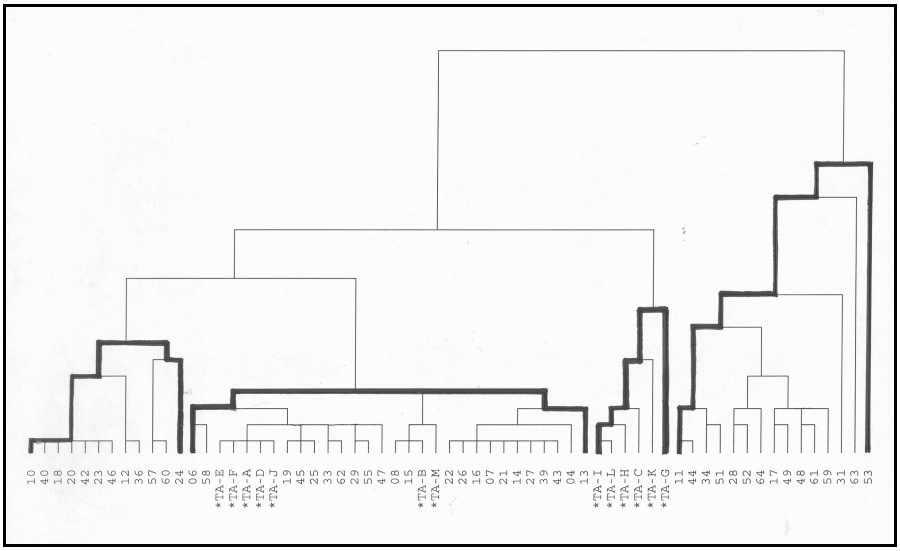


Figura 10. Dendrogramma relativo a campioni di ceramica del Tardo Calcolitico da Tell Afis; *campioni di argille locali

Riferimenti

1. Maggetti M (1994) Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery. Atti del 1st European Workshop on Archaeological Ceramics Roma: 23-35.
2. Falcone R (1995) Studio archeometrico di ceramica pre- e protostorica da Tell Afis (Siria). Tesi di dottorato in Scienze della Terra. Università “La Sapienza”, Roma.
3. Maggetti M (1982) Phase analisys and its significance for technology and origin. Archaeological Ceramics (JS Olin, AD Franklin, eds) Smithsonian Institution, Washington: 121-133.
4. Falcone R, Lazzarini L, (1998) Analisi minero-petrografiche e chimiche su campioni di ceramica, Tell Afis (Siria) Scavi sull’acropoli 1988-1992, a cura di SM Cecchini e S Mazzoni, edizioni ETS, Pisa: 481-500.

5. Heimann RB (1982) Firing technologies and their possible assessment by modern analitycal metyhods. Archaeological Ceramics (JS Olin, AD Franklin, eds) Smithsonian Institution, Washington: 89-96.
6. Maggetti M (1990) Il contributo delle analisi chimiche alla conoscenza delle ceramiche antiche. Scienze in Archeologia. All'Insegna del Giglio, Firenze: 65-88.
7. Noll W, Holm R, Born L (1975) Bemalung Antiker keramik. Angewandte Chemie 87: 639-651.
8. Maggetti M, Schwander H, Picon M, Wessicken R (1981) Campanian pottery: The nature of the black coating. Archaeometry 23-2: 199-207.
9. Tite MS, Bimson M, Freestone IC (1982) An examination of the high gloss surface finishes on Greek Attic and Roman Samian ware. Archaeometry 24-2: 117-126.
10. Vendrell-Saz M, Pradell T, Molera J, Aliaga S (1991) Proto-Campanian and A-Campanian ceramics: characterization of the differences between the black coatings. Archaeometry 33-1: 109-117.

ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE LOS VIDRIADOS CERÁMICOS

Molera J

Dept. Cristalografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona.

Este artículo está pensando para ser la guía del apartado "Análisis arqueométrico de los vidriados cerámicos" que se imparte dentro del Curso de "Materias primas y métodos de producción de materiales cerámicos" en el cual se presentan las bases para el estudio de las cubiertas vidriadas de la cerámica antigua. Es una recopilación y síntesis de diversas investigaciones y trabajos ya publicados que hacen referencia al estudio de los vidriados de plomo, y a las posibilidades que ofrece los análisis de los vidriados en el estudio tecnológico e histórico de las cerámicas antiguas. Gran parte del contenido que se imparte en este curso son los principales resultados del grupo de investigación PATRIMONI-UB de la Universidad de Barcelona que se han desarrollado en el marco del estudio de la difusión de la tecnología cerámica islámica y mudéjar. Y en concreto, el presente artículo es una recopilación de dos publicaciones que ya son de por si mismas dos síntesis sobre los estudios de cerámica vidriada medieval de la península ibérica.

Molera J, Pradell T, Merino L, García-Vallès M, Garcia J, Salvadó N, Vendrell-Saz M (1997) La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar. Caesaraugusta 73: 15-41.

Molera J, Pradell T, Mesquida M, Vendrell M (2001) Características técnicas y procesos de producción de las cerámicas del s.XIII en Paterna. En: Las Ollerías de Paterna (s. XII y XIII) (M Mesquida ed). 1: 235-261.

Antes de empezar es conveniente definir la nomenclatura empleada en este curso, ya que existen diversas interpretaciones de cada término en función del ámbito de estudio. Usamos el término "vidriado" para referimos a cualquier tipo de cubierta vítrea que recubra una pieza cerámica. Dentro del término vidriado

podemos diferenciar barnices y esmaltes. Entendemos por barniz, un vidriado transparente que puede estar coloreado y por esmalte un vidriado opacificado (es decir, un vidriado blanco) por la adición de óxido de estaño o algún otro tipo de opacificador. Tanto los vidriados como los esmaltes pueden estar coloreados.

Los inicios de la cerámica vidriada

La técnica de barnizar la cerámica surgió a raiz del descubrimiento del vidrio, que tuvo lugar en Mesopotamia en el s.V a.C. (Tite 1987, Kingery y Vandiver 1986). De hecho los verdaderos vidrios no se obtuvieron hasta el 2000 a.C, mezclando arena de cuarzo y fundentes alcalinos que se trabajaban una vez enfriados. Poco antes del 1000 a.C se empezó a trabajar el vidrio en caliente y se coloreó con Cu y Co para obtener vidrios verdes y azules, respectivamente. En esta época se empezó a añadir pequeñas cantidades de plomo a la receta del vidrio para darle mas brillo (mayor índice de refracción), menor dureza para ser trabajado en crudo y para que tuviese menor contracción en el enfriamiento. Paralelamente al uso de plomo en los vidrios aparecieron las primeras cerámicas con cubiertas vítreas, posiblemente porque el plomo favorece una contracción similar entre la pieza y el barniz. Según una receta que se encontró en el norte de Irak datada 1000 a.C (Cooper 1988), los barnices de cerámica se hacían con un 70% de frita alcalina, 11% de plomo, 17% de cobre, 1% de sal común y 1% de cal.

Durante muchos siglos en el próximo Oriente se emplearon barnices alcalinos en mayor cantidad que los plumbíferos, mientras que en el Imperio Romano occidental la cerámica barnizada, no muy común comparada con la *terra sigillatta*, se hacía con barnices ricos en plomo, alrededor del 70-80% de PbO, según Pérez Arantegui *et al.* (1995).

Tradicionalmente se ha pensado que la técnica de opacificar los vidriados surgió con la voluntad de imitar la proto-porcelana de China, pero diversos estudios (Mason 1994, Kleinmann 1986) muestran que el origen de la

opacificación de los vidrios es muy antigua y que surgió en Irak 500 a.C. Estos primeros vidriados opacos (esmaltes) no contenían estaño, sino otras fases cristalinas como granos de cuarzo, feldespatos no disueltos o cristales de wollastonita, anortita o diópsido, dispersos en el vidrio. Estos esmaltes se decoraban con reflejos metálicos, en azul y en verde y morado. El inicio de los esmaltes opacificados con estaño se sitúa a Irak en la primera mitad del s.VIII. Según Caiger Smith (1973) y Mason y Tite (1997) no son esmaltes sino unas capas enriquecidas en estaño sobre de las cuales aplicaban un barniz transparente (una especie de engalba de estaño). En la segunda mitad del s.VIII se encuentran ya los primeros esmaltes con estaño, son vidriados alcalinos con una concentración en casiterita relativamente baja (SnO_2 en peso 4%). A lo largo del s.IX los vidriados presentan mayor contenido de plomo y se emplean pastas más cálcicas. En el año 975 los ceramistas de Basra y posiblemente de otros centros de Irak se desplazaron hacia Egipto y se establecieron en Fustat, el antiguo Cairo donde importaron la técnica de los esmaltes opacificados con estaño y de los reflejos metálicos. Al principio utilizaban esmaltes con alto contenido en estaño (6-12% SnO_2) y entre 20-30% de PbO sobre pastas de piedra (stonepastes) que son una mezcla de arena de cuarzo 80%, arcilla 10% y vidrio 10%. Lentamente fueron introduciendo más plomo en los esmaltes y menor contenido en Sn (25-35% PbO y 5-10% Sn). En el s.XI dejan de utilizar las pastas de piedra y se sustituyen por pastas arcillosas cálcicas. Los esmaltes son mixtos (14%PbO-9% Na) y no se usa estaño sino que la opacidad se produce por los cristales de wollastonita generados en la interfase.

Según Mason y Tite (1994) y Caiger Smith (1985), en 1075 ceramistas de Fustat se trasladaron a la Península Ibérica para producir reflejo metálico. Pero con la conquista musulmana a inicios del s. VIII ya se había introducido la técnica y el estilo de producción de la cerámica islámica en la península. Primeramente se importaban las piezas de Egipto y Persia, pero luego rápidamente surgieron centros de fabricación de cerámica barnizada y esmaltada en las proximidades del califato de Córdoba, Medina-alZahara y Elvira. La cerámica verde y morada de época Califal de Córdoba son producciones locales como ha demostrado

Escudero (1994); los esmaltes tienen una proporción de plomo entre en 20 y el 40% y alrededor del 15% de estaño.

Durante el período de los Reinos Taifa (1031-1268), se observa una gran influencia de los almorávides y de los almohades en el estilo decorativo y formal de las piezas, la mayoría de las cuales están decoradas a cuerda seca parcial (Pérez-Arantegui *et al.* 1996). En el período nazarí (1238-1492) la cerámica islámica se decoraba en cuerda seca total, mientras que en los talleres mudéjares contemporáneos del s.XIII, la cerámica barnizada es monocroma y la decorada en verde y morado sobre esmalte de estaño.

La decoración en verde y morado a base de Cu y Mn apareció en el Al-Andalus en el período Califal pero ya se observaba en el norte de África en el s.X y se aplicaba a todo tipo de cerámica de servicio de mesa, platas, ataifores, jofainas, jarras, jarros, etc.. Según Rosselló Bordoy (1987) es indudable la conexión con piezas decoradas en cuerda seca, simplificando el proceso. Se ha encontrado gran cantidad de cerámica verde y morada en Sevilla, Toledo, Extremadura, la Meseta central, Murcia, Zaragoza, Lleida y Balaguer, que permiten apuntar hacia una difusión generalizada de este tipo de decoración que abarca todo el ámbito andaluz entre los s.X-XI. Después del s.XI la técnica decae y casi desaparece en el s. XII. Reaparece tímidamente en el s.XIII bajo dominio musulmán y se traspasa la técnica al mundo cristiano a finales del s.XIII, en Paterna, Teruel y Cataluña entre otros. Con la fuerte moda del azul, los reflejos y la policromía italiana, el verde y morado desaparece hasta el s. XVII que se vuelve a utilizar en Teruel, Lleida, Mallorca etc, y pervive en diferentes sitios hasta las actuales producciones para los turistas.

La composición química de los vidriados

Veamos ahora que particularidades definen los vidriados desde el punto de vista químico:

La composición química de los vidriados, permite caracterizarlos en función de los componentes principales que forman parte de cualquier vidrio: formador de vidrio, fundente, estabilizante, colorantes y opacificador (Fernández Navarro 1985):

Formador de vidrio: es el componente que forma la estructura del vidriado y que confiere el esqueleto a nivel atómico de la masa vítrea. El formador de vidrio más corriente es el SiO_2, y es el empleado en los vidriados medievales alcalinos y plumbíferos.

Fundente: es el componente que rebaja el punto de fusión del formador de vidrio (el SiO_2 no funde hasta 1450ºC). Casi todos los vidriados producidos en la costa occidental mediterránea desde época romana hasta este siglo, utilizan el plomo como fundente, ya que existe una gran cantidad de minerales de plomo (galena) en la península Ibérica que han sido explotados desde muy antiguo, mientras que en la costa mediterránea oriental se empleaban frecuentemente fundentes alcalinos (Na_2O + K_2O) y borácicos. Los vidriados de plomo, como su nombre indica, son los que están hechos a base de plomo (PbO) y cuarzo (SiO_2). La mezcla de arena de cuarzo y plomo en una proporción del 30-70% en peso respectivamente, tiene una temperatura de fusión eutéctica de 730ºC. Los vidriados de plomo que tienen entre 40-60% de PbO, funden en un ancho margen de temperaturas comprendidas entre 750-1000ºC. Es por ello que la cocción de vidriados de plomo puede realizarse a baja temperatura. Por encima de 1050ºC, empieza a volatilizar el PbO en grandes cantidades y el vidriado adquiere un aspecto requemado. Adiciones por encima del 5% de Al_2O_3 incrementan la temperatura de fusión pero, en contenidos entre el 1-5% es beneficioso ya que da mayor estabilidad al vidrio. Los vidriados de alto contenido en plomo son transparentes, ligeramente amarillentos y muy brillantes (índices de refracción 1.7-1.9).

Estabilizante: ciertos óxidos añadidos en pequeñas cantidades aumentan la estabilidad eléctrica de los átomos que forman la masa vítrea. En los vidrios de silicio-plomo, el Al_2O_3 actúa como estabilizante cuando aparece en proporciones alrededor del 5%. Cantidades mayores de aluminio incrementan la temperatura de fusión de los vidrios rápidamente.

Colorantes: son los compuestos que dan color al vidriado. Generalmente se emplean metales de transición porque son elementos cromóforos capaces de colorear el vidriado. El color resultante depende tanto del óxido en cuestión como de la composición global del vidrio. Los más empleados son: óxidos de cobre para el color verde, óxidos de cobalto para el azul, óxidos de manganeso para el morado, marrón y negro, y, óxidos de hierro para el amarillo, verde y marrón.

Opacificador: es el componente que convierte un barniz transparente en un esmalte blanco, gracias a que se encuentra en forma de diminutos cristales que dispersan la luz. La opacidad de los esmaltes es debida a la reflexión, refracción y dispersión de la luz al incidir sobre los cristalitos dispersos en la matriz vítrea. El grado de opacidad depende de:

- El recorrido de la luz y el número de veces que la luz se refleja en el interior del vidrio. La opacidad aumenta con el número de reflexiones, o sea con el número de cristales o partículas reflejantes por unidad de volumen.
- El tamaño de las partículas debe ser de 0.05 a 0.5 micras, es decir, del orden de magnitud de las longitudes de onda del espectro visible, para que haya dispersión de la luz.
- El contacto entre las partículas opacificantes y la matriz vítrea debe ser lo más nítido posible, porque si hay disolución de las partículas se pierde efectividad. La morfología de las partículas es importante ya que cuanto más caras cristalinas tengan las partículas mejor opacifican.

- Debe existir cierta diferencia entre el índice de refracción de las partículas opacificantes y el vidrio. Cuanto mayor sea esta diferencia, mejor dispersan la luz.

En los vidriados de plomo medievales el opacificador empleado es el óxido de estaño (SnO_2), que se encuentra en la naturaleza en forma de casiterita, un mineral relativamente abundante en la península Ibérica. El óxido de estaño (SnO_2), en cantidades entre el 4-10 wt%, cumple perfectamente todos los requisitos para una buena opacificación de vidriados de plomo. Durante el proceso de cocción del esmalte o en el proceso de fritado previo el óxido de estaño cristaliza en forma de cristales de casiterita (SnO_2) de tamaños del orden de 300-1100nm que se ajustan perfectamente a los tamaños de partícula que dispersan la luz visible. Además son cristales con morfología prismática tetragonal con bipiramides, claramente cristalinas, que favorecen la opacidad. Finalmente, el índice de refracción de la casiterita (1.99-2.1) es superior al del vidrio de plomo (1.7-1.9), con lo cual se asegura una buena opacidad. El hecho de que los vidrios de plomo tengan un índice de refracción tan elevado provoca que los esmaltes y barnices de plomo sean tan brillantes.

El uso de fritas en los vidriados cerámicos.

Las fritas son una parte de la receta del esmalte que previamente se ha fundido y triturado. Se han usado fritas desde muy antiguo para la obtención del vidrio, los vidriados y también en las pastas de piedra ("stonepastes") (Mason y Tite 1994). El uso de las fritas tiene una serie de ventajas en función de su composición (Hammer y Hammer 1986) que se pueden resumir en:

1. La insolubilización de ciertos minerales solubles en agua (boratos y cloruros) que tienden a cristalizar en la superficie de las piezas y que además alteran la fluidez de la suspensión en el momento de aplicar el barniz o esmalte.
2. La incorporación de ciertos materiales calcinados como las arcillas reduce problemas de retracción del esmalte.

3. Calcinación previa de los carbonatos, sulfuros, etc. para que su descomposición no interfiera con la maduración del vidriado. Si se descomponen al mismo tiempo, se produce un gran número de burbujas, reducciones, volatilizaciones, etc. no deseables en el resultado final.

4. Combinar ciertos materiales para reducir su grado de volatilización.

5. El uso de las fritas ayuda a un mejor control de la temperatura de fusión y maduración de los vidriados. A la vez que permite obtener los barnices y esmaltes en menor tiempo que si se cocieran con las materias originales sin calcinar ni fritar.

El origen de las fritas es sincrónico al de los vidrios, ya que desde el principio ciertos materiales se fundían y luego se trituraban y mezclaban con mas componentes para hacer el vidrio alcalino. Ha sido de gran ayuda los hallazgos de libros antiguos que dan recetas de la fabricación de las fritas y vidrios y que por su contemporaneidad con la cerámica se ha llegado a comprender el uso de fritas para los vidriados.

Un interesante documento medieval del s.XIV es el famoso tratado de Abü'l-Qäsim escrito en Baghdad hacia 1300 (Allan 1973). En el apartado de cerámica se describen todas las materias primas, ingredientes y todo tipo de materiales y requisitos en la elaboración de la cerámica y los vidriados. Para la fabricación de fritas para barnices con plomo mezclaban 2 o 3 partes de "plomo blanco" de buena calidad con una parte o mejor media parte de estaño. Primero ponían a cocer o tostar el plomo y luego añadían el estaño. La mezcla se cocía en un horno especial conocido como *bariz* hasta que la superficie de la mezcla fuese como arenilla (el *siring*) que se iba retirando del fuego con una larga cuchara. El proceso de calcinación del estaño y el plomo duraban medio día. A parte también se tostaba un parte de calcita y una parte de sosa, y una vez enfriadas dentro del

horno se mezclaban 2 o 3 partes de ella con una parte del *siring*. La nueva mezcla se cocía en un horno de hacer fritas durante 12 horas mezclándolo constantemente hasta la obtención de una mezcla uniforme. La mezcla fundida se retiraba del horno y se tiraba dentro de un cubo de agua para que se enfriase rápidamente. El autor describe que en el momento de tirar la frita fundida en el agua se producía un gran ruido como relámpagos. Luego se trituraba, molturaba y tamizaba, dejándolo listo para su posterior aplicación.

El tratado veneciano de Cipriano Piccolpasso escrito a mediados del s.XVI (Piccolpasso 1980) también se describe como se obtenían las fritas a base de una mezcla de plomo y estaño al que le añadían una parte de *marzacotto* (mezcla de arena, cenizas de sarmientos y sal común).

Este sería el proceso de fabricación de fritas mixtas, mitad alcalinas y mitad plúmbicas. Un proceso muy similar de preparación de fritas, esta vez de PbO, se describe en el libro de Valls (1894), donde se explica que antiguamente en Valencia se oxidaba el Pb puro y la galena en hornos de reverbero llamados *armelés* (que en árabe significa arena) durante 6 horas y removiendo constantemente hasta obtener un material arenoso llamado *acercó*. Este material se mezclaba posteriormente con arena de cuarzo y sal común y se colocaba en la parte posterior del horno de cerámica (en el *sagén*) encima de una gruesa capa de cenizas para que no se pegara en el fondo. Una vez cocido en una cocción habitual de cerámica, se sacaba el material completamente vitrificado que se rompía a martillazos y se molturaba en molinos. Según éste autor, en el s.XII se empezó a añadir estaño en la calcinación de la galena. Las proporciones para las fritas de estaño son: 60 partes de plomo, 10 partes de arena y 1.5 o 2 partes de estaño.

González Martí (1952) explica un proceso muy similar para la elaboración de las fritas valencianas: primero se fundía el plomo en el horno de quemar y cuando estaba fundido añadían el estaño sin dejar de remover la mezcla con una

paleta. Una vez enfriado se añadía sal y arena. Colocaban la mezcla en el *sagén* del horno y se cocía durante una cocción de cerámica habitual.

O sea que en los distintos tratados se puede ver que en el proceso de fritado hay dos etapas diferenciadas:

1. La primera es la oxidación del plomo con o sin estaño para obtener los óxidos correspondientes. No queda claro si la materia prima es de Pb metal, galena o ambos indistintamente.

2. la segunda etapa era la fusión de la mezcla de plomo calcinado con arena de cuarzo y otros aditivos como la sal, las cenizas etc.

Una vez fundida la frita se trituraba y se utilizaba con algún material que mejorara la suspensión (podía ser alguna arcilla blanca, o bien materiales orgánicos como colas arábigas, que aún actualmente se usan en la preparación de vidriados).

El análisis de los vidriados antiguos

Cuando se analiza un vidriado es conveniente determinar su color, la composición química y la microestructura interna. La determinación del color debe medirse con un espectrofotómetro a ser posible, ya que las descripciones visuales no dejan de ser apreciaciones subjetivas. La composición química de los vidriados, permite caracterizarlos en función de los componentes principales que forman parte de cualquier vidrio: formador de vidrio, fundente, estabilizante, colorantes y opacificador. Los análisis químicos se realizan normalmente mediante una microsonda electrónica o un microscopio electrónico de barrido (SEM). Finalmente, el estudio de la microestructura del vidriado mediante el microscopio electrónico de barrido permite observar con gran detalle el perfil transversal del vidriado, o el estado de la superficie.

El estudio de las secciones transversales de los vidriados aporta una gran cantidad de información. Por un lado se puede observar el propio vidriado, su estado de conservación y los componentes que no han fundido o que han cristalizado y que se encuentran en su interior. Por otro lado se puede observar la zona de contacto entre la pasta cerámica y el vidriado; la interfase. Y también se puede observar la pasta cerámica. En el esquema de un vidrio de la figura 1 se han marcado las principales características morfológicas y microestructurales de los vidriados.

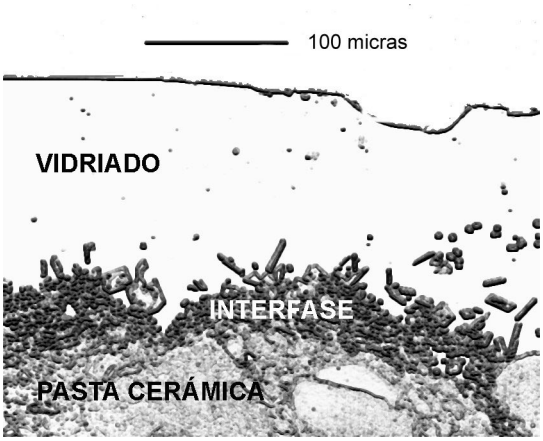


Figura 1. Esquema de una imagen de una sección transversal de una cerámica vidriada, vista a través del microscopio electrónico de barrido (SEM).

La composición química a lo largo de una sección transversal de vidriado, ponen de manifiesto que existe una difusión de elementos de la pasta que se incorporan al barniz durante la cocción. Los elementos que presentan un gradiente químico significativo son Al, K, Fe y Ca (sólo en pastas cálcicas), y el Pb que presenta un perfil inverso ya que difunde hacia la pasta. Este fenómeno de difusión es evidente en recreaciones de barnices hechas en el laboratorio donde se pone de manifiesto el desarrollo de una zona de interfase en el contacto entre la pasta cerámica y el barniz, que empieza con una fusión parcial de la pasta y una progresiva incorporación de elementos en el vidrio hasta la saturación y la cristalización de fases cristalinas en dicha interfase (Molera *et al.*

2001). En esta zona de interfase hay una digestión de la pasta y fusión de la misma que conlleva un gradiente químico a lo largo del perfil transversal del barniz. Las recreaciones a diferentes temperaturas de cocción de un vidrio de composición 75-25% de PbO-SiO_2, y enfriado en tiempos diferentes (enfriamiento súbito a la máxima temperatura introduciendo la probeta en un recipiente lleno de agua y enfriamiento controlado con diferentes rampas, desde 8 horas hasta 2 días) han permitido observar el grado de difusión de elementos de la pasta hasta la superficie del vidriado. Los perfiles de difusión han sido ajustados mediante una ecuación exponencial (Kingery *et al.* 1976) y el resultado es que para los grosores de un barniz normal (entre 100 y 200 micras) y con los tiempos de enfriamiento largos de los hornos de leña (por encima de las 8 horas), se llega a una homogeneización de la composición del vidrio y no se detecta la difusión, excepto en algunos casos de barnices de gran espesor (Molera 1996).

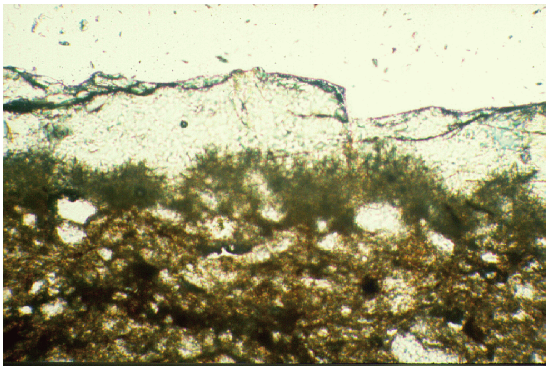


Figura 2. Imagen de una sección transversal de una cerámica barnizada vista en un microscopio óptico de polarización.

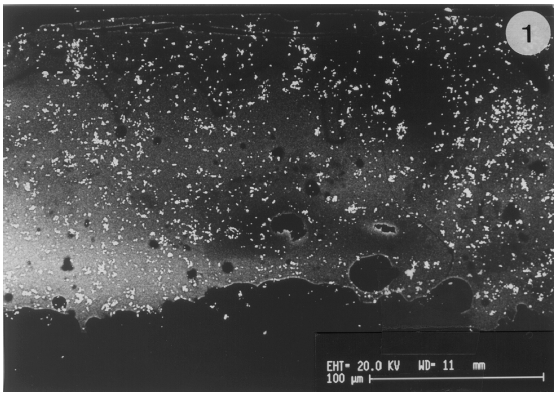


Figura 3. Imagen de una sección transversal de una cerámica esmaltada vista al microscopio electrónico de barrido (SEM). Los cristales blancos del esmalte corresponden a casiterita.

En las cerámicas medievales normalmente se detecta una interfase de un espesor variable entre 10 y 50 micras, compuesta por cristales de feldespato de plomo (cuando el fundente es el plomo, Molera *et al.* 1993), siendo el grosor total del barniz entre 60 y 100 micras. Los cristales de feldespato de plomo pueden encontrarse por toda la fase vítrea y no limitarse a la interfase, debido a la poca densidad que tienen comparada con la del barniz, por lo que flotan en medio de la fase vítrea durante la fusión. También se encuentran granos de cuarzo y feldespato potásico en medio del vidrio, que son granos no fundidos de la mezcla original. Tanto los granos de cuarzo como los feldespatos potásicos no interfieren en la transparencia y color final del barniz porqué sus índices de refracción son similares. La presencia de burbujas atrapadas en el vidrio indican generación de gases en la pasta cerámica al escapar a través del barniz , quedaron atrapadas en él durante el proceso de cocción.

En el interior de los esmaltes se puede observar la presencia de cristales de casiterita, que es el opacificante tradicional de las cerámicas islámicas y mudéjares. El tamaño y distribución de los cristales de casiterita parece estar muy relacionado con la técnica de fabricación del esmalte y su composición (Molera *et al.* 1999). A partir de la observación de secciones transversales de los esmaltes en el microscopio electrónico de barrido, se ha podido medir su tamaño

y comprobar el grado de homogeneización a través de análisis de imagen. La distribución homogénea o heterogénea de los cristales de casiterita parece estar íntimamente relacionada con el uso de las fritas. Usando los materiales fritados se aseguraban una distribución uniforme de los cristales de casiterita, pero si no se fritan los materiales la distribución de la casiterita resulta mucho menos homogénea. Aún así, la opacidad final de los esmaltes no se ve tan afectada por la distribución de los cristales como por el grosor y la cantidad de cristalitos dispersos en el vidrio (Vendrell *et al.* 2000).En cuanto a las diferencias de tamaño de los cristales de casiterita, estas están relacionados con las temperaturas de cocción y la composición de los esmaltes. Cuanto más temperatura alcanza el horno y para tiempos de cocción largos, los cristales son de tamaños superiores que para temperaturas de cocción más bajas.

La mayoría de los esmaltes ricos en PbO de época medieval (>57% PbO) se encuentran muy alterados y su aspecto recuerda más un engobe blanco que un material vitrificado, por lo que durante mucho tiempo se ha creído que se trataba realmente de engobes blancos encima de los cuales se decoraba y luego se le daba un baño de barniz transparente. Aunque esta técnica parece haber sido utilizada anteriormente y contemporáneamente en el norte de África, en el momento en que llegan los árabes a la península, la gran mayoría de cubiertas opacas son esmaltes de estaño como lo demuestran diferentes estudios citados.

Referencias

Allan JW (1973) Abü'l-Qäsim's Treatise on Ceramics. Iran 9: 111-120.

Caiger Smith A (1973) Tin-Glaze Pottery in Europe and the Islamic World. The tradition of 1000 years in Maiolica, Faience & Delftware. Technique, tradition and innovation in Islam and the Western World. Faber and Faber. London.

Caiger Smith A (1985) Lustre Pottery. Technique, tradition and innovation in Islam and the Western World. Faber and Faber. London.

Cooper E (1988) A History of world pottery. BT Batsford Ltd 224p. London.

Escudero Aranda F (1994) Cuadernos de Madinat al-Zahra.Universidad de Córdoba.

Fernández Navarro JM (1985) El vidrio: constitución, fabricación y propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Ceràmica y Vidrio. Madrid.

González Martí M (1952) Cerámica del Levante español, I, II, II. Labor. Barcelona.

Hammer F, Hammer J (1986) The Potter's Dictionary of Materials and Techniques. A&C Black. London.

Kingery WD, Vandiver PB (1986) Ceramic Materpieces, Art, Structure and Technology. John Wiley and Sons. New York.

Kingery WD, Bowen HK, Uhlman DR (1976) Introductions to ceramics. 2nd Edition. Wiley Series on the Science and Technology of Materials (Burke, Chalmers & Krumhansi, eds) 363 p.

Kleinmann B (1986) History and Development early Islamic pottery glazes. Archeometry'86: Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium (Oline J, Blackman J, eds). Smithsonian Institution Press: 73-84.

Mason, R.B. 1994. Islamic Glazed Pottery: 700-1250. Tesi Doctoral. Universitat d'Oxford.

Mason RB, Tite MS (1994) The beginnings of Islamic Stonepaste Technology. Archaeometry 36: 77-91.

Mason RB, Tite MS (1997) Early opaque glazes and the beginnings of tin-opacification. Archaeometry (in press).

Molera J., Pradell T., Martinez-Manent S. & Vendrell-Saz M. 1993 The growth of sanidine crystals in the lead glazes of Hispano-Moresque pottery. Applied Clay Science 7, pp 483-491.

Molera J (1996) Evolució mineralògica i interacció de les pastes càlciques amb els vidrats de plom: implicacions arqueomètriques. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.

Molera J, Vendrell M, Garcia-Vallès M, Pradell T (1997) Technology and Colour Development of Hispano-Moresque Lead-Glazed Pottery. Achaeometry 39-1: 23-39.

Molera J, Pradell T, Merino L, Garcia-Vallès M, García-Orellana J, Salvadó N, Vendrell M (1999) La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar. CaesarAugusta 73: 15-41.

Molera J, Pradell T, Salvadó N, Vendrell M (1999) Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes. Journal of American Ceramic Society 82-10: 2871-2875.

Molera J, Pradell T, Salvadó N, Vendrell M (2001) Interactions between clay bodies and lead glazes. Journal of American Ceramic Society 84-5.

Pérez-Arantegui J, Uruñuela MI, Castillo J (1995) Roman Lead Glazed Ceramics: classification of the pottery found in the Tarraconensis (Spain), 1st-2nd century AD. Fourth EURO CERAMICS 14: 209-218.

Pérez-Arantegui J, Soto M, Castillo J, Lapuente P (1996) Decoration Techniques in glazed ceramics from the Islamic western world: study of the "cuerda seca" decoration in Al-Alandalus (Spain) by scanning electron microscopy. Collected Abstracts of International Symposium on Archaeometry. Urbana-Champaign, Illinois. 84 p.

Piccolpasso C (1980) The three books of the Potter's. Lightbown, Caiger Smith. Londres.

Rosselló Bordoy G (1987) Algunas observaciones sobre la decoración ceràmica en verde y manganeso. Cuadernos de Madinat al-Zahra 1: 125-137.

Tite MS (1987) Characterisation of early vitreous materials. Archaeometry 29: 21-34.

Tite MS, Freestone IC, Mason R, Molera J, Vendrell M, Wood N (1998) Lead Glazes in Antiquity- Methods of Production and Reasons for Use. Archaeometry 40-2: 241-260.

Valls David R (1894) La cerámica, apuntes para la historia y su fabricacion. Imprenta de Juan Guix. Tomo II. Valencia.

Vendrell M, Molera J, Tite M (1999) Optical Behaviour of Tin Opacified Glazes. Archaeometry 42-2: 325-340.