

Influencia de las Variables de Procesamiento Tecnológico Industrial en la Aparición del Defecto de Eflorescencia en Piezas de Arcilla Cocida

Grimán S.*; Lascano L.**; Rosas N.***; Uribe R.****

* Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”, Dpto. de Tecnología de Materiales. Caracas, Venezuela
e-mail: silviacgrimanf@gmail.com

**Escuela Politécnica Nacional, Facultad Ciencias, Quito, Ecuador
e-mail: luis.lascano@epn.edu.ec

*** Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica, Quito, Ecuador
e-mail: nelly.rosas@epn.edu.ec

**** Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica, Prometeo-SENESCYT, Quito, Ecuador
e-mail: ruribe32@gmail.com, rafael.uribe@epn.edu.ec

Resumen: Las eflorescencias en las piezas de arcilla cocida consisten en la aparición de manchas blancas debidas a depósitos salinos, que suelen aparecer en su superficie. Éstas deben su origen generalmente a las sales solubles (sulfatos sódicos, potásicos, magnésicos o cálcicos, compuestos de hierro, carbonatos, compuestos de vanadio y óxido de manganeso) contenidas en las arcillas y en las aguas que se utilizan en los procesos productivos. La influencia de este defecto en las piezas alfareras suele ser casi siempre la pérdida de calidad estética, lo que repercute en su valor comercial, aunque en determinados casos extremos, dependiendo del tipo de sal que produzca la eflorescencia puede provocar erosión y en algunos casos también puede afectar su durabilidad. En este trabajo se realizó un estudio sobre la influencia de las variables de procesamiento tecnológico industrial en la aparición del defecto de eflorescencia, en piezas de arcilla cocida. Para ello, a las piezas obtenidas en estos procesos, se les provocó la inducción del defecto de eflorescencia por medio del método de ensayo de la norma UNE 67 029:95, donde se obtuvo que el proceso de secado y cocción rápido acentúa el defecto de eflorescencia, obteniéndose proporciones de superficies afectadas superiores al cincuenta por ciento (50 %). El estudio básico de la naturaleza de las eflorescencias evidenciadas en las piezas de arcilla cocida, mediante los ensayos de difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS), arrojó como resultado que las eflorescencias son producidas esencialmente por la presencia del carbonato de calcio.

Palabras clave: Eflorescencia, sales solubles, arcilla cocida, alfarerías, cerámica.

Abstract: Efflorescence in ceramic clay consists in the apparition of white stains due to salt deposits. Those deposits use to appear on its surface. Its origin is generally caused by soluble salts (sodium, potassium, magnesium or calcium sulfate. iron compounds, carbonates, vanadium compounds and manganese oxide) contained inside the clay and inside the water used for the productive processes. The influence of this defect in the clay pieces is almost always the loss of esthetic quality, which have repercussions on its commercial value. Even though in determined extreme cases, depending on the salt type that produces the efflorescence, it may cause erosion and in other cases it may also affect its durability. On this research it was developed a study about the influence of technological industrial production variables on efflorescence defect in national production baked clay pieces. To achieve this, to the pieces obtained through this processes, efflorescence defect induction was provoked on them, through the testing method according to UNE 67 029:95. From where it was determined that dry and fast baking process accentuates efflorescence defect, being obtained proportions of affected surfaces higher than fifty percent (50 %). The basic study of the nature of evidenced efflorescence in the ceramic clay pieces through X-rays diffraction and scanning electron microscopy (SEM-EDS), showed that efflorescence is produced by the presence of calcium carbonate.

Keywords: Efflorescence, soluble salts, ceramic clay, pottery, ceramic

1. INTRODUCCION

Las piezas de arcilla cocida son utilizadas en la construcción (albañilería) en estructuras, revestimientos, pisos y techos; son elaboradas a partir de arcillas y/o mezclas de materiales arcillosos. Se distinguen dos tipos básicos de piezas de arcilla

cocida, según su uso arquitectónico, las piezas para revestimiento (paredes y/o elementos estructurales) y las de tipo cara vista u obra limpia. En las piezas de tipo cara vista, adicional a los requerimientos técnicos y prestacionales que debe cumplir toda pieza para su uso en albañilería, tales como valores mínimos de resistencia mecánica y niveles máximos

de absorción de agua, de acuerdo con las normas de calidad nacionales e internacionales, los aspectos superficiales y de presentación estética ocupan un lugar preponderante debido al impacto visual que causa en los usuarios durante su puesta en servicio.

En las piezas de arcilla cocida y en especial las piezas de obra limpia, producidas por muchas empresas, se ha evidenciado la presencia del defecto de eflorescencia. Este defecto consiste en la ocurrencia de depósitos de sales solubles que, en unión con el agua, migran a la superficie de las piezas formando manchas o velos generalmente blanquecinos, lo cual desmejora el acabado final de las piezas ocasionando la insatisfacción en los clientes, hecho que se ha demostrado al comercializar el producto.

El aporte de estas sales puede ser interno o externo: las sales pueden encontrarse en el propio ladrillo, en la arcilla que contiene compuestos solubles en agua, durante el proceso de secado o durante el proceso de cocción, ya que puede impregnarse de humos y gases que circulan por el interior de los secaderos y hornos, en el mortero (en los áridos, el cemento o aditivos químicos) y, a veces, en el terreno. [15]

La aparición de estas eflorescencias se origina por la presencia de sales solubles en la composición de las arcillas utilizadas, así como por los cementos y morteros utilizados en el proceso de construcción que, en la mayor parte de los casos, pueden representar un elevado porcentaje. Estudios recientes establecen unos límites a partir de los cuales pueden aparecer eflorescencias, así como los mecanismos mediante los cuales se produce la migración de las sales solubles en la pieza. [7]

En este trabajo se realizó un estudio sobre las variables de procesamiento tecnológico industrial que influyen en la aparición del defecto de eflorescencia en piezas de arcilla cocida. Para este tipo de investigación normalmente los ensayos se realizan sobre las materias primas antes de ser procesadas, pero las eflorescencias aparecen lógicamente sobre los productos cocidos, es por ello, que en este trabajo, se han realizado los ensayos tanto en los materiales crudos como en los cocidos, dada la importancia que supone conocer las transformaciones estructurales que sufren estos materiales cuando se someten a distintos ciclos de secado y cocción.

La inducción del defecto de eflorescencia en las piezas obtenidas en estos procesos, se llevó a cabo por medio del método de ensayo establecido en la norma UNE- 67-029:95. Asimismo, el estudio básico de la naturaleza de las eflorescencias en las piezas de arcilla cocida se realizó mediante ensayos de difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).

2. MARCO DE REFERENCIA

Las piezas de arcilla cocida son cuerpos conformados a partir de pastas de arcillas rojas (color característico debido al alto contenido de óxido férrico), que son sometidas a la acción de altas temperaturas durante la cocción para que se forme una

cantidad apropiada de fase vítrea y adquieran las propiedades cerámicas que las caracterizan. La temperatura de cocción no puede ser tan alta como para que el porcentaje de líquido haga que el producto se deforme, igualmente está limitada por la presencia de hierro, que actúa como elemento fundente. El intervalo de cocción está entre 850 °C y 950 °C según la materia prima utilizada, el tipo de horno y el diseño de los productos. De esta manera se obtienen materiales bien consolidados, con estructura porosa, no esmaltados. [10]

En el diagrama de flujo de la Fig. 1 se presentan las etapas típicas de un proceso tecnológico de producción de piezas de arcilla cocida:

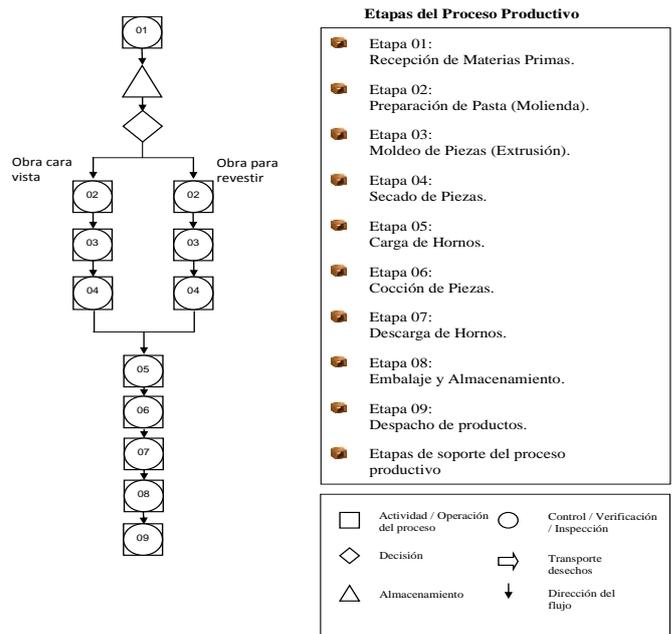


Figura 1. Diagrama de flujo típico de un proceso productivo de piezas de arcilla cocida.

2.1 Eflorescencias en las etapas de fabricación de piezas

Las eflorescencias que se forman durante el proceso de fabricación de los ladrillos se denominan velos, y se pueden clasificar en velo de secado, velo de secadero, velo de horno, velo de obra:

Velo de secado: Se llama así a la eflorescencia o mancha blanca que aparece cuando se seca al aire una masa húmeda de arcilla cruda que contiene sales solubles. En relación a esto se ha observado que el tipo de proceso de moldeo puede afectar la aparición del velo de secado, de manera que las piezas que se moldean en proceso semiseco no presentan este tipo de eflorescencias. La explicación se debe a que el agua contenida en el interior de la pieza está, en este caso, aislada por zonas, de manera que no puede ejercer su labor de transporte de sales hacia la superficie. [13]

Velo de secadero: Es la eflorescencia que aparece en la masa cruda o verde cuando la arcilla, una vez amasada y moldeada, se somete al proceso de secado previo a la cocción. En este caso no se trata de un fenómeno natural como el anterior que

depende únicamente de la masa arcillosa. Ahora la aparición de eflorescencia, puede estar además influida por la atmósfera del secadero. La velocidad de secado puede afectar también a la aparición de este tipo de defecto. Así, cuando los ladrillos se secan a elevadas velocidades de secado y a mayor temperatura, el velo de secado se aprecia menos y/o está distribuido de forma más homogénea. Por el contrario, si la velocidad de secado es lenta, la eflorescencia se forma más en los vértices y aristas del ladrillo. [11]

Velos de horno: Se definen como los velos que se forman durante el proceso de cocción, ya sean velos de secadero que se consolidan y se hacen permanentes por el ambiente y las condiciones térmicas determinadas de la cocción, o velos que se forman durante la propia cocción por la condensación de gases sulfurosos sobre la superficie de la pieza. Estos velos que se consolidan o forman durante la etapa de cocción son extremadamente difíciles de eliminar. Si se producen por sales cálcicas puede ser de anortita ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$). Si interviene el sodio, puede ser de labradorita, fase formada por solución sólida de albita ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$) en anortita. Se pueden llegar a formar incluso otros silicatos como cordierita, $2\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$, si el velo está producido por sales magnésicas. [11]

Velo de obra: Se ha denominado con este nombre por vez primera, a la eflorescencia más comúnmente observada, que es la que aparece en las paredes de los edificios una vez construidos. En estas eflorescencias, las sales se hacen visibles al ser transportadas por el agua o la humedad desde el interior hacia el exterior del ladrillo, precipitándose en su superficie. [13]

2.2 Origen de las Eflorescencias

Para que se produzca la eflorescencia es necesario que ocurran tres fenómenos físico-químicos, los cuales son:

- Existencia de sales solubles en algunos de los materiales constitutivos del ladrillo.
- Presencia de humedad, normalmente infiltrada, como alguna de las lesiones, que tiende a salir al exterior por simple diferencia de presión de vapor.
- Disolución y transporte de las sales hacia la superficie exterior, donde, al evaporarse el agua en contacto con una atmósfera con menor presión de vapor, las sales disueltas recrystalizan, adoptando formas simétricas según la forma de cristalización, que parecen flores, de donde viene su nombre eflorescencia. [5,12]

El porcentaje de sales solubles varía según el tipo de pasta utilizada en la fabricación. Por lo general, las arcillas caoliníticas contienen bajos porcentajes de sales solubles, ya que han estado sometidas a un proceso de lixiviado por el agua de lluvia; las illíticas, en cambio, suelen ser más ricas con cantidades de hasta el 8 % de sales solubles. Pero no hay que considerar únicamente las sales que se pueden presentar como

impurezas en la arcilla, también hay que considerar las sales que pueden provenir tanto del desgrasante como del agua utilizada en la fabricación [15]. Las eflorescencias más frecuentes son las producidas por sulfatos, nitratos y cloruros. En la Tabla 1 se muestran las sales más frecuentes que inducen eflorescencias con sus propiedades físicas.

El agua utilizada en la etapa de amasado, es un factor que también puede contribuir con el contenido de sales. Se debe hacer ensayos en la calidad del agua para ver si hay presencia de calcio, magnesio potasio y sodio. La dureza del agua es determinada por el contenido de calcio y magnesio: cuanto más alto sea el contenido de calcio y magnesio, mayor dureza tendrá el agua. Cuando el agua es rebajada por medio de intercambio de iones, cada ion de calcio (y magnesio) es reemplazado por 2 iones de sodio. El sodio añadido puede aumentar el potencial para formar eflorescencia. [1]

Tabla 1. Sales más frecuentes que inducen las eflorescencias. [9]

Sal	Propiedades	Solubilidad (g/100ml)
CaSO_4	Poco soluble, pero susceptible de expansionar por formación de etringita con los aluminatos del cemento.	0.21
Na_2SO_4	Soluble, fácilmente cristalizabile con expansión.	19.5
K_2SO_4	Soluble, fácilmente cristalizabile.	12.0
MgSO_4	Soluble, fácilmente cristalizabile. Se presenta con escasa frecuencia. Todos los sulfatos solubles pueden dar lugar a la formación de etringita.	26.0
NaNO_3 KNO_3	Constituyen el salitre. Solubles, fácilmente cristalizables. Proviene de materia orgánica en descomposición. Son muy poco frecuentes.	17.5
NaCl	Solubles, fácilmente cristalizables. Proviene de suelos ambientes marinos. No peligrosa.	35.7
CaCl_2	Soluble. Proviene de aditivos o de reacciones del NaCl con la cal del mortero. Ataca a los pigmentos y favorece la formación de mohos.	59.5
BaCO_3 BaSO_4	Ambas son muy poco solubles por lo que se utilizara en la fabricación de ladrillos con el fin de desplazar la formación de aquellas sales más solubles.	2.2×10^{-3} 2.2×10^{-5}

Es frecuente encontrar suelos con altos contenidos en sulfatos de Ca, Na y Mg. En general, los terrenos esquitosos arcillosos suelen estar muy contaminados por sales. Esta contaminación también se da en terrenos urbanos que contienen escorias, escombros o residuos industriales. Cuando la eflorescencia aparece en el exterior del muro no suele tener más consecuencias que las simplemente estéticas, pero cuando hay "criptoeflorescencias" las sales se acumulan en el interior, pudiendo dar lugar a consecuencias catastróficas (hinchamientos, abultamientos, resquebrajamientos, otros).

De la misma forma, las sales solubles en el ladrillo pueden proceder de las materias primas originales o formarse, por reacción con los gases del horno, durante las etapas de secado y cocción. Otra posibilidad es que se formen por interacción de los distintos componentes de las materias primas. Estas sales solubles derivan del azufre que esté contenido en las materias primas, como sulfatos y sulfuros.

Las sales insolubles son las que normalmente dan lugar a eflorescencias. Ahora bien, la composición de las eflorescencias que aparecen en el ladrillo no tiene por qué ser de la misma composición que las existentes en las materias primas originales. Así, por ejemplo, puede darse el caso de un esquistos que no presente eflorescencias y sólo contenga CaCO_3 , cuando se le añade en crudo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de lugar a eflorescencias de Na_2SO_4 y CaSO_4 en los ladrillos. Si se añadiera yeso se producirían, en cambio, eflorescencias de CaSO_4 , Na_2SO_4 y algo de K_2SO_4 . De igual forma, si se añadiera pirita (sulfuro de hierro) se producirían abundantes eflorescencias de MgSO_4 , $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, Na_2SO_4 y CaSO_4 . Así pues, puede comprenderse con este ejemplo lo complicado que a veces puede resultar conocer el origen del fenómeno de formación de eflorescencias. [3]

La presencia de gases, tales como SO_2 , en los secadores y hornos, tiene mucho que ver con la formación de eflorescencias. Si la atmósfera sulfurosa actúa sobre la arcilla cuando ésta aún está húmeda puede favorecer la formación de eflorescencias. Además, si las arcillas contienen CaCO_3 y/o MgCO_3 es más fácil que aumente su contenido en sulfatos en atmósferas sulfurosas [3]. La Fig. 2 presenta la absorción de SO_3 de los gases de cocción comparativamente en una arcilla libre de cal con otra que contiene este mineral, puede comprobarse que la máxima absorción de SO_3 tiene lugar aproximadamente a 500 °C.

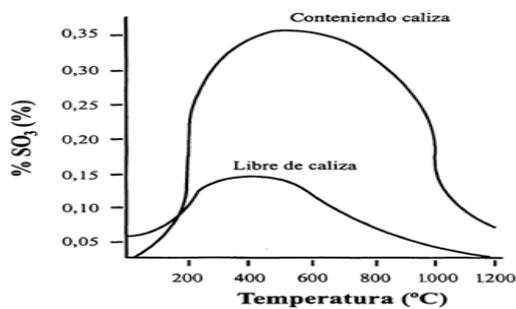


Figura 2. Absorción de SO_3 en arcillas con o sin contenido de cal. [14]

En general, la descomposición de las sales insolubles a altas temperaturas afecta a la formación de eflorescencias. Así, la pirita, FeS_2 se descompone casi completamente a 600 °C favoreciendo la cristalización de MgSO_4 a partir del SO_3 formado. Este sulfato tiene un intervalo de formación entre 300 y 900 °C. Se puede observar que al disminuir el contenido de dicho sulfato se produce un aumento simultáneo en la formación de CaSO_4 hasta altas temperaturas. El CaSO_4 no empieza a descomponerse hasta 1 000 °C. Aún así, estos procesos son muy relativos pues dependen de multitud de factores, tales como tamaño de partícula, resistencia del producto, tipo de pieza, atmósfera de cocción, velocidad de flujo de los gases, etc. [6, 8, 14].

En otros ensayos se ha comprobado que mientras el CaSO_4 se descompone en atmósfera oxidante entre 1 300 y 1 400 °C, esta descomposición puede tener lugar entre 700 y 800 °C en atmósfera reductora. Hasta es posible que en atmósfera de SO_2 no se descompongan el MgSO_4 y el Na_2SO_4 a elevadas temperaturas [11].

En síntesis, es importante saber la cantidad de sales que contiene el ladrillo. Pero aunque las sales representan en peso una cantidad de varias partes por mil respecto del ladrillo, las eflorescencias que aparecen durante el proceso tecnológico de fabricación representan millonésimas partes del peso total de la misma. Por ello se puede sacar como conclusión que sólo entra a formar eflorescencia una pequeñísima parte de las sales existentes. Las sales que aparecen en la superficie del ladrillo suelen tener composición diferente de las del interior. En la Fig. 3 se muestra esquemáticamente la composición de las sales extraídas del ladrillo y de las eflorescencias. Se observa que las sales están formadas en su mayoría por un 70 % por sulfato cálcico, y el resto lo constituyen los sulfatos de sodio de potasio y magnesio. En las piezas con eflorescencias, por el contrario, predominan los sulfatos de sodio y de potasio. El sulfato de calcio aparece en proporciones mucho menores [2].

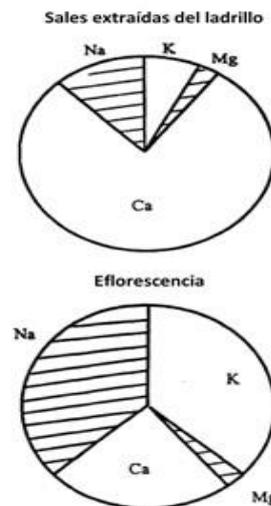


Figura 3. Composición de los sulfatos extraídos de un ladrillo y de los que aparecen como eflorescencia sobre su superficie. [2]

Se confirma, por varios autores [2, 4, 6, 8, 14] que el CaSO_4 suele aparecer fundamentalmente en el interior del ladrillo. Este hecho tiene que ver con la diferente solubilidad de las sales ya que Na_2SO_4 , K_2SO_4 y MgSO_4 son muchos más solubles que el CaSO_4 , por lo que se movilizan más fácilmente hacia la superficie.

3. MARCO EXPERIMENTAL

Los ensayos de caracterización de materias primas y muestras se realizaron en los Laboratorios del Centro de Asistencia a la Industria Cerámica CAIC, perteneciente a FUNDATEC, Caracas-Venezuela, bajo los procedimientos y/o Normas Venezolanas COVENIN y las Normas ASTM y UNE-EN, establecidas para tal fin. La arcilla utilizada para la preparación de las piezas es una materia prima arcillosa alfarera proveniente del Estado Miranda, Venezuela, la cual se denominará para este estudio "Arcilla Venezuela", código: AV. La arcilla AV fue sometida a un tratamiento inicial de beneficiado industrial (tritadura, amasado y molienda) a partir del cual se realizaron los ensayos de acuerdo con los requerimientos de preparación de muestras particulares para cada ensayo, según lo establecido en el procedimiento y/o

Norma de análisis correspondiente. En lo específico, se realizaron las siguientes evaluaciones y determinaciones:

Caracterización física: Color natural, humedad inicial, consistencia, textura, análisis granulométrico fracción gruesa por tamizado vía húmeda (Norma ASTM C-325), análisis granulométrico fracción fina mediante un equipo de difracción láser marca Malvern modelo Mastersizer 2000, con un rango de medición entre los 0.02 - 2000 μm (Norma ISO 13320).

Caracterización química: Determinación cualitativa de la presencia de materia orgánica y de carbonatos en la arcilla, AV. Análisis químico por espectroscopía de absorción atómica de llama realizado con el espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito y corrector Zeeman SpectrAA-800 GTA100 de VARIAN, de acuerdo con lo establecido en la Norma ASTM C114-04. Determinación de sulfatos solubles con utilización de un equipo Turbidímetro marca COLE PARMER modelo 08391-40 (Norma ASTM C-867), también se utilizó el equipo SG78: SevenGoDuo proTM para la medición de pH/concentraciones de iones/conductividad de la casa Mettler, Toledo. Asimismo, se ejecutaron las técnicas o métodos de análisis cuantitativo por titulación y gravimetría. Fueron analizadas, adicionalmente al agua de lavado de la arcilla AV, distintas muestras de aguas con potencial uso en la preparación industrial de pastas cerámicas, las cuales denominaremos: el agua de pozo (AV-P), el agua de pozo Profundo (AV-PP), agua de hidrocapital (AV-H) y una muestra patrón de agua desmineralizada (AV-D).

Evaluación mineralógica: La determinación de fases mineralógicas se realizó por difracción de rayos X con el equipo difractómetro Phillips PW-1840, de análisis semicomputarizado y con barrido realizado con cátodo de Cobre. La identificación morfológica y la composición química de la pieza eflorecida se efectuó mediante Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, con el empleo de un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL 30, a través del cual se identificó la morfología y análisis químico puntual por EDS.

Procesos tecnológicos:

Estudio de la influencia del agua utilizada en la preparación de las piezas de arcilla cocida bajo diferentes condiciones de procesamiento tecnológico: Se prepararon 4 pastas cerámicas con las distintas aguas utilizadas en el proceso; de estas pastas se amasaron 25 kg de cada una con aproximadamente el 22 % de humedad, en una mezcladora de paleta hasta obtener una masa homogénea. En la Tabla 2 se presentan los códigos de reconocimiento asignados.

Con estas pastas se elaboraron por extrusión con vacío cerca de 70 ladrillos de cada una, con unas dimensiones de 10 x 5 cm, obteniéndose un total de 280 piezas entre las cuatro pastas. Se tomaron 10 ladrillos de cada una de estas pastas para ser sometidos a los distintos procesos tecnológicos de secado y cocción, según se indica en la Tabla 3.

Las piezas elaboradas e identificadas de acuerdo con la codificación de la Tabla 3 fueron sometidas a un proceso controlado en laboratorio de secado (110 °C por 24 horas) y cocción (ciclo de cocción de 8 horas en horno eléctrico hasta 850 °C, con media hora a la temperatura máxima de cocción). De la misma forma, las piezas fueron sometidas a dos procesos industriales de secado y cocción: Secado industrial lento en cámaras de secado durante 48 horas mínimo, hasta una temperatura máxima de 80 °C. Cocción industrial lenta llevada a cabo en hornos pampas con un ciclo de cocción de 5 a 7 días incluido el calentamiento, la meseta de cocción y la temperatura máxima de sinterización hasta aproximadamente 800-850 °C. Secado industrial rápido en un secadero rápido continuo tipo monoestrato, el cual efectúa el proceso durante un tiempo máximo de 1 hora 45 minutos alcanzando una temperatura máxima de 100-110 °C. Cocción industrial rápida en un horno túnel con un incremento y enfriamiento progresivo y controlado de la temperatura, entre 36 y 72 horas, hasta aproximadamente 850-900 °C.

Tabla 2. Códigos de las pastas elaboradas

Pastas Elaboradas	Materias Primas	Código
Pasta I	Arcillas AV + Agua Desmineralizada	AV-D
Pasta II	Arcilla AV + Agua Hidrocapital	AV-H
Pasta III	Arcilla AV + Agua Pozo	AV-P
Pasta IV	Arcilla AV + Agua Pozo Profundo	AV-PP

Tabla 3. Procesamientos tecnológicos y códigos asignados

Piezas	Procesamiento	Código
10	Secado y Cocción en Laboratorio	SCL
10	Secado y Cocción lento industrial (Planta industrial Guareñas)	SCG
10	Secado y Cocción rápido industrial (Planta industrial Caucaagua)	SCC
10	Secado lento (Guareñas) y Cocción rápido industrial (Caucaagua)	SGCC
10	Secado rápido (Caucaagua) y Cocción lenta industrial (Guareñas)	SCCG
10	Secado en Laboratorio y Cocción rápida industrial (Caucaagua)	SLCC
10	Secado en Laboratorio y Cocción lenta industrial (Guareñas)	SLCG

Posteriormente todas las piezas fueron sometidas al proceso de determinación de la capacidad de eflorescer de ladrillos de arcilla cocida, de acuerdo con la Norma UNE 67 029:95, método en el que se provoca un arrastre de las sales solubles contenidas en el ladrillo hacia su cara vista. Luego, se realizó la calificación del grado de eflorescencia de cada ladrillo en cuanto a su capacidad de eflorescer, lo cual se realiza en función del impacto visual que dicho efecto produce sobre la cara vista de la pieza. Esto permite realizar una combinación de la intensidad con el porcentaje total de superficie de la cara vista afectada que va, desde piezas no eflorescidas o ligeramente eflorescidas hasta piezas muy eflorescidas. En función de la intensidad se distinguen las siguientes clases:

- **Velo fino:** capa muy fina y semitransparente solo discernible por comparación con el patrón.
- **Velo grueso:** capa fina con cierta transparencia.
- **Mancha:** capa de espesor variable y opaco.

En la Tabla 4 se puede ver la calificación, de acuerdo con la combinación de la intensidad con el porcentaje total de superficie de la cara vista afectada.

Tabla 4. Calificación de ladrillos según la intensidad y superficie afectada

Intensidad	Superficie Afectada		
	>25%	>5% hasta 25%	<5%
Velo fino	Ligeramente eflorescido	No eflorescido	No eflorescido
Velo grueso	Eflorescido	Ligeramente eflorescido	Ligeramente eflorescido
Mancha	Muy eflorescido	Eflorescido	Ligeramente eflorescido

Finalmente se realizó la identificación básica de la naturaleza de las sales solubles activas en las piezas de arcilla cocida. Se tomó una muestra del ladrillo eflorescido y en la zona de la eflorescencia se hizo la determinación de las fases mineralógicas cristalinas que componen la eflorescencia, mediante el método de difracción de rayos X. Asimismo, se realizó la identificación morfológica y la determinación de la composición de las piezas eflorescidas mediante microscopía electrónica de barrido y análisis químico puntual por EDS.

4. RESULTADOS

Valoración de las características cerámicas de las materias primas.

En la Tabla 5 se presentan los resultados de la caracterización física inicial de la materia prima AV. En general, se observa que la muestra analizada presenta bastante homogeneidad en cuanto a su coloración, constitución y su sensación al tacto, lo que nos anticipa un importante margen de trabajabilidad.

En la Tabla 6 se describen los resultados obtenidos de la evaluación de la fracción granulométrica gruesa de la arcilla AV. Se puede observar cómo la arcilla presenta una proporción superior al 75 % de partículas inferiores a 45 μm , lo que da una clara indicación de que esta materia prima está constituida predominantemente por una fracción franco-arcillosa. Las partículas retenidas superiores a los 150 micrones, son en su mayoría material inerte con fuerte presencia de calcita (CaCO_3) y grava.

En la Tabla 7 y en la Fig. 4 se describen los resultados obtenidos de la evaluación de la fracción granulométrica fina de la arcilla AV. Se refleja que esta arcilla presenta un diámetro promedio de partícula (8.6 μm) propio de una materia prima de uso en alfarería, de naturaleza arcillosa pura. Así mismo, la superficie específica da claros indicios de que la muestra posee importantes proporciones de partículas muy finas que tienen influencia predominante en la plasticidad de la materia prima y de las pastas en estudio.

Tabla 5. Caracterización física inicial de la materia prima AV.

Propiedades Físicas	Arcilla AV
Estado de entrega	Triturada
Sensación al tacto	Untuosa
Consistencia	Firme
Textura	Arcillosa
Color en estado natural	Marrón claro
Color de beneficiado	Marrón
Humedad Inicial (%)	12

Tabla 6. Análisis granulométrico por tamizado de la materia prima AV.

Nº	Malla ASTM	Retenido en Malla ASTM	
	Diámetro (μm)	Retenido (%)	Observaciones
100	$\phi > 150$	12.3	Grava, calcita.
140	$150 > \phi > 106$	2.9	Calcita, piedras, arena gruesa
200	$106 > \phi > 73$	2.1	Fracción franco arenosa
270	$73 > \phi > 53$	1.9	Fracción franco arenosa
325	$53 > \phi > 45$	1.1	Arena franco limosa
Total Retenido $\phi > 45$		20.3	
Total Pasan $\phi < 45$		79.7	

Tabla 7. Diámetros medios granulométría láser de la arcilla AV

Muestra	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	Modal (μm)	S.E (m^2/g)
AV	2.2	8.6	27.9	9.6	0.5

Donde:

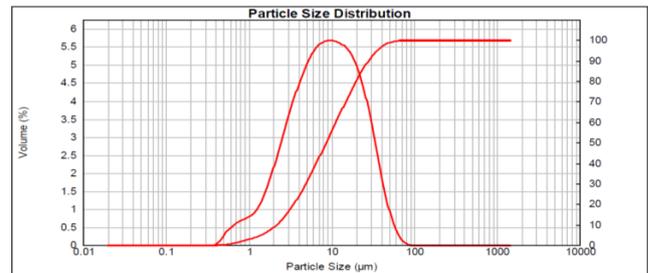
D_{10} : Diámetros de menor tamaño los cuales representan el 10% de granos acumulados.

D_{50} : Diámetro promedio o diámetro al 50 % d acumulados.

D_{90} : Diámetros de mayor tamaño los cuales representan el 90% de granos acumulados.

Modal: Tamaño de grano más predominante en la muestra.

S.E.: Superficie específica.

**Figura 4.** Granulometría láser de la arcilla AV.

La fracción granulométrica inferior a 45 μm de la arcilla AV presenta una distribución unimodal muy bien marcada, con una proporción del 10 % en la zona más fina inferior a 2.2 micrones de tipo arcilloso y del 90 % en la zona gruesa inferior a 27.9 micrones tipo arcilloso limoso, proporciones que se consideran muy buenas para la elaboración de piezas de arcilla cocida. El ataque de la materia orgánica con él peróxido de hidrógeno al 35 %, revela una reacción moderada en la arcilla lo que indica la poca presencia de materia orgánica. Asimismo, la descarbonatación de la calcita por ataque con HCl al 10 % ácido, indica cualitativamente la importante presencia de ésta en las materias primas, debido a la fuerte reacción de efervescencia producida.

Determinación de sales solubles: En la Tabla 8 se tiene la relación cuantitativa de los elementos determinados en la arcilla AV y en las aguas analizadas, utilizadas en distintos procesos de producción industrial de piezas de arcilla cocida. Comparando los resultados con los valores máximos deseables y aceptables de acuerdo con las normas sanitarias de calidad del agua potable, la valoración de la calidad de las aguas evidencia la presencia importante de sales solubles que influyen en la aparición de las eflorescencias en piezas de obra limpia o cara vista. En el análisis de las sales solubles presentes en las aguas se puede observar que las aguas de pozo presentan mayor contenido de sales solubles que el agua de hidrocapital,

por lo que en el proceso industrial cuando se ven en la necesidad de utilizar esta agua, están introduciendo mayor cantidad de sales solubles durante el conformado de piezas. De hecho se evidencia que los valores de dureza total, cloruros y sulfatos del agua de hidrocapital están muy por debajo de los valores máximos aceptables y por debajo de los valores deseables.

En la Tabla 9 se describen los resultados obtenidos de la evaluación química de la arcilla AV. En arcillas alfareras el porcentaje de sílice suele oscilar entre 45 y 55 %; por encima del 60 %, el porcentaje puede resultar excesivo y peligroso. Asimismo la proporción de alúmina se encuentra entre el 10-20 %, valor aceptable para este tipo de producto.

Tabla 8. Relación cuantitativa de las sales solubles.

Parámetros	Valor deseable <X	Valor Máximo aceptable < x	Agua de lixiviado Arcilla	Agua Desmineralizada	Agua Hidrocapital Guarenas	Agua de Pozo	Agua de Pozo Profundo
Temperatura (°C)	-	-	22	22	22	22	22
pH	6.5	9	7.5	7.2	8.2	7.7	7.9
Conductividad (µs/cm)	500	500	200	18.80	552	1140	1205
Dureza Total (CaCO ₃ mg/L)	250	500	43	18	221	444	481
Dureza Cálrica (CaCO ₃ mg/L)	-	-	30	2	70	134	180
Cloruros (mg/L)	250	300	18	ND*	47	63	59
Sulfatos (mg/L)	250	500	25	ND*	126	387	392

ND*: No Determinado

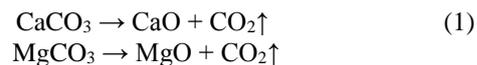
Tabla 9. Análisis químico de la arcilla AV.

Muestra	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%K ₂ O	%Na ₂ O	%P.F
Arcilla AV	15.8	47.78	12.27	7.67	2.95	1.28	1.07	11.23

Con respecto al óxido de hierro, para las arcillas de uso en alfarerías se acepta hasta un 10 % como porcentaje máximo, lo que indica que la arcilla se encuentra por encima. Este hierro puede presentarse en dos estados de oxidación: como ferroso FeO (menos oxidado) y como férrico Fe₂O₃ (más oxidado). El hierro también se puede encontrar en forma de sulfuro de hierro, FeS₂ (pirita) o FeS₂ (marcasita), es decir, como hierro ferroso. Si estas arcillas se procesan inmediatamente después de su extracción, las piritas se queman entre los 450 y los 500 °C y el azufre se elimina por la chimenea del horno en forma de SO₂ o SO₃. Luego, si se dejan expuestas a la intemperie, se produce la oxidación tanto de la sustancia orgánica como de los sulfuros presentes. Dichos sulfuros dan lugar a la formación de sulfatos solubles generadores de eflorescencias como: FeSO₄, CaSO₄, K₂SO₄, MgSO₄.

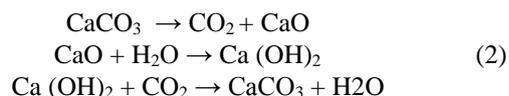
Durante la cocción, el MgCO₃ se descompone a partir de los 600 °C, mientras que el CaCO₃ lo hace a partir de los 700 °C, liberando CO₂ y quedando en el interior de la pieza un residuo blanco de CaO (óxido de calcio) u MgO (óxido de magnesio).

La reacción es la siguiente:



El MgO y CaO así formados reaccionan con la sílice presente en la arcilla, dando MgSiO₃ (silicato de magnesio) y CaSiO₃ (silicato de calcio o pseudowollastonita). Los cristales de silicato de calcio o magnesio constituyen una especie de esqueleto o estructura cristalina interna que aumenta la resistencia a la deformación de la pieza cocida, así como su resistencia mecánica en frío. En las arcillas alfareras, cuando el porcentaje de CaO es igual o mayor del 8 %, se consideran arcillas ricas en cal, lo que aplica para este caso.

Cuando se tiene una cocción insuficiente o de un bajo contenido en sílice libre, el óxido de calcio formado durante la descomposición del carbonato de calcio no se llega a ligar químicamente con la arcilla, entonces la pieza cocida, a la salida del horno, contendrá CaO libre. Al mojar el ladrillo para su puesta en obra o durante su almacenamiento en el patio, dicho óxido se disuelve en el agua, siendo arrastrado en forma de hidróxido de calcio hasta la superficie de la pieza, donde forma una eflorescencia blanca de carbonato de calcio, como resultado de la combinación del Ca (OH)₂ con el CO₂ de la atmósfera. Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Evaluación mineralógica.

En la Tabla 10 se presentan las fases mineralógicas que componen la arcilla AV sedimentada.

Tabla 10. Fases cristalinas presente en la AV (sedimentada).

Muestra:	Arcilla AV (sedimentada)
Montmorillonita (13-0259 ICDD)	Pico alto fuerte 13.54 A, presenta picos bien definidos. Fase primaria
Caolinita (24-1488 ICDD)	Pico alto fuerte 6.99 A, presenta picos bien definidos. Fase secundaria
Paragonita (24-1047 ICDD)	Pico principal corto a 3.18 A, presenta picos bien definidos. Fase secundaria
Calcita (CaCO ₃) (290305 ICDD)	Pico principal corto y fino a 3.01 A, presenta picos bien definidos. Fase secundaria.
Illita (43-0685 ICDD)	Pico principal corto y ancho a 2.54 A, presenta picos cristalinos. Fase secundaria.

Se observa que la arcilla AV presenta principalmente naturaleza montmorillonítica-caolinítica, aspecto que se corresponde con el excelente margen plástico de trabajabilidad y las proporciones de partículas finas determinadas. Asimismo, se evidencia la presencia de calcita, mineral inductor del defecto de eflorescencia en piezas de arcilla cocida.

Determinación de la capacidad de eflorescencia en ladrillos de arcilla cocida, de acuerdo con la norma UNE 67 029:95 en función del proceso tecnológico.

En la imagen de la Fig. 5 se muestra el montaje del ensayo de eflorescencia. Se evidencia la disposición de las muestras antes del ensayo, las muestras en reacción sumergidas en agua, las muestras al finalizar el período de reacción y después de ser sometidas a un secado controlado de siete (7) días.

En la Tabla 11 se presenta la evaluación del grado de eflorescencia determinado de acuerdo con el porcentaje de superficie afectada indicado en la Tabla 4.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el ensayo de eflorescencia se pudo observar lo siguiente:

- En la primera columna correspondiente a piezas elaboradas con agua desmineralizada, se observaron los porcentajes más bajos (entre 5 % - 20 %) de superficie afectada, esto debido al uso de un agua libre de sales solubles.
- En los resultados obtenidos de las piezas elaboradas con el agua de hidrocaptal (dureza total 221 mg/L y sulfato 126 mg/L), se pudo observar una mayor tendencia a la eflorescencia comparándola con las piezas elaboradas con agua desmineralizada (libre de sales).
- Para el caso de las piezas elaboradas con las aguas de pozo (dureza total 444 mg/L y sulfato 387 mg/L) y pozo profundo (dureza total 481 mg/L y sulfato 392 mg/L), que son las que tienen mayor contenido de sales solubles, se pudo observar la mayor tendencia a la eflorescencia al compararlas con el agua desmineralizada.
- En cuanto al tipo de procesamiento tecnológico, se pudo observar en los resultados de la primera fila de secado y cocción a nivel de laboratorio, un velo fino con el uso de las diferentes aguas, esto debido al uso de estufa y hornos eléctricos libres de gases, que dificultan la aparición del defecto.
- En la siguiente fila de secado lento y cocción lenta (industrial), se observó la aparición de velo grueso y manchas. Viendo así cómo el procesamiento industrial induce el defecto de eflorescencia. Lo que deja ver cómo los gases de combustión de las etapas de secado y cocción favorecen la formación de eflorescencia.
- En cuanto al secado rápido y cocción rápida (industrial), es el tipo de procesamiento donde se acentúa más el defecto de eflorescencia (hasta un 50 % superficie afectada). Esto debido a que la cocción es muy rápida y durante el proceso de descarbonatación del CaCO_3 , el CaO no se logra disolver en la matriz ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), por

lo que al mojar el ladrillo, dicho óxido se disuelve en el agua, y es arrastrado en forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que al estar en contacto con el CO_2 de la atmósfera forma CaCO_3 (formador de eflorescencia).

- Para el caso donde se alterna el procesamiento de secado lento con la cocción rápida (industrial), comparadas con secado en laboratorio y cocción rápida industrial, se observa que estos dos grupos presentan el mismo comportamiento entre ellos, pero se ve atenuado el defecto comparándolo con el caso anterior, el porcentaje de superficie afectada más alto es de 20 % para ambos casos.
- El otro caso donde se alterna el procesamiento de secado rápido con la cocción lenta (industrial), comparadas con el secado en laboratorio y cocción lenta (industrial), se observa que estos dos grupos presentan el mismo comportamiento entre sí, con la diferencia con respecto al grupo anterior que la cocción lenta disminuye aún más el defecto de eflorescencia. Para este caso, la proporción de superficie afectada más alta es de 10 %.

Evaluación mineralógica.

A fin de identificar la naturaleza de las sales solubles activas en las piezas de arcilla cocida, se tomó una muestra del ladrillo en la zona de eflorescencia y se determinaron las fases mineralógicas que la componen, observándose como se indica en la Tabla 12 que la fase CaCO_3 se presenta como fase principal.

En la micrografía de MEB de la Fig. 6 realizada al ladrillo cocido en la zona eflorescida, se pudo observar la presencia de cristales de carbonato de calcio, lo que se corrobora con el alto porcentaje de CaO (40,57 %) obtenido en el análisis químico puntual por EDS, mostrado en la Tabla 13.

Tabla 12. Fases cristalinas presentes en la zona eflorescida del ladrillo.

Muestra:	Arcilla Venezuela (sedimentada)
Cuarzo (46-1045 ICDD)	Pico alto fuerte 3,22 Å, presenta picos bien definidos. Fase secundaria
Calcita (CaCO_3) (290305 ICDD)	Pico principal fino a 3,02 Å, presenta picos bien definidos. Fase principal
Paragonita (24-1047 ICDD)	Pico fino 3,16 Å, presenta buena cristalinidad. Fase secundaria

Tabla 13. Análisis químico por EDS de la zona afectada por eflorescencia en el ladrillo.

Muestra	% Al_2O_3	% SiO_2	% Fe_2O_3	%CaO	%MgO	% K_2O	% Na_2O
Zona eflorescida	13.95	30.62	7.75	40.57	3.46	1.90	1.76

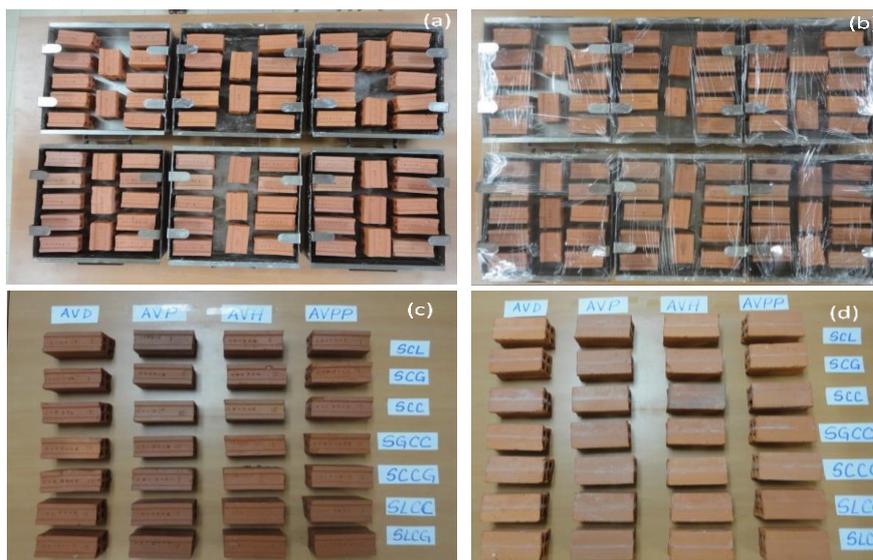


Figura 5. Piezas sometidas al ensayo de Eflorescencia: (a) Disposición de las muestras para el ensayo de eflorescencia, (b) Muestras sumergidas en agua destilada provista de un sistema de cierre que solo deja al descubierto la cara vista, (c) Muestras húmedas después de transcurridos los siete (7) días de inmersión en agua, (d) Muestras secas después de transcurrido los 7 días después de sacarlas del agua.

Tabla 11. Resultado del ensayo de eflorescencia de acuerdo al proceso tecnológico y agua de producción utilizada.

Condiciones de Secado y Cocción	Agua Desmineralizada AV-D		Agua Hidrocapital AV-H		Agua de Pozo AV-PP		Agua de Pozo Profundo AV-PP	
	Superficie Afectada	Valoración	Superficie Afectada	Valoración	Superficie Afectada	Valoración	Superficie Afectada	Valoración
Secado y cocción controlada en laboratorio	No presente eflorescencia		5 %	Velo fino	5 %	Velo fino	5 %	Velo fino
Secado y cocción lento industrial	8 %	Velo grueso	30 %	Mancha	24 %	Velo grueso	30 %	Mancha
Secado y cocción rápido industrial	20 %	Velo grueso	50 %	Mancha	50 %	Mancha	50 %	Mancha
Secado lento y cocción rápido industrial	7 %	Velo grueso	10 %	Velo grueso	15 %	Velo grueso	20 %	Velo grueso
Secado rápido y cocción lenta industrial	9 %	Velo grueso	7 %	Velo grueso	9 %	Velo grueso	10 %	Velo grueso
Secado en laboratorio y cocción rápida industrial	9 %	Velo grueso	9 %	Velo grueso	13 %	Velo grueso	20 %	Velo grueso
Secado en laboratorio y cocción lenta industrial	5 %	Velo fino	9 %	Velo grueso	9 %	Velo grueso	10 %	Velo grueso
Imágenes representativas del defecto								
	Probeta con Velo grueso (20 %)		Probeta con mancha (50%)		Probeta con mancha (50%)		Probeta con mancha (50%)	

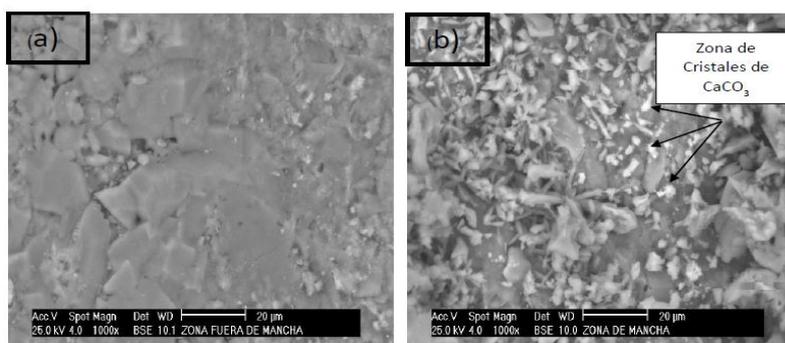


Figura 6. Micrografía (a) Ladrillo en la zona sin eflorescencia (b) Ladrillo zona afectada por eflorescencia

5. CONCLUSIONES

REFERENCIAS

En esta investigación, sobre la evaluación de la aparición del defecto de eflorescencia en piezas de arcilla cocida, se pudo observar que tanto la cantidad de sales solubles presentes en la materia prima utilizada durante el conformado de las piezas, como la combinación de las variables del procesamiento tecnológico pueden favorecer o dificultar la aparición de este defecto. Una vez analizada estas variables se pudo concluir lo siguiente:

La materia prima estudiada dentro de su composición presenta un 8 % de CaO, porcentaje que promueve la aparición de las eflorescencias.

El agua de Hidrocapital, presenta menos contenido de sales solubles (dureza total 220mg/L y sulfatos 126 mg/L) que las aguas de pozo (dureza total 480 mg/L y sulfatos 390 mg/L), por lo que al usar estas últimas en el proceso de amasado de la pasta, se tiene mayor tendencia de inducir el defecto de eflorescencia.

De acuerdo con el ensayo de eflorescencia de la norma UNE 67-029 95, las aguas utilizadas a nivel industrial (Hidrocapital, pozo y pozo profundo) acentúan la aparición del defecto.

El secado en estufa y cocción en horno eléctrico, donde las atmósferas son libres de gases y humos, dificultan la aparición del defecto.

El secado y cocción rápido acentúan la aparición del defecto de eflorescencias, se observa que bajo estas condiciones es donde se obtienen los mayores porcentajes de superficie afectada (50 %), obteniéndose una calificación del ladrillo como muy eflorescido.

La interacción de los procesos secado rápido y cocción lento industrial minimiza la aparición del defecto de eflorescencia.

Se determinó por medio del ensayo de DRX y MEB-EDS, realizado a las piezas cocidas sobre la zona eflorescida, que los velos de eflorescencias presentes en las piezas analizadas son sales solubles de calcita, proveniente del carbonato de calcio presente en la arcilla.

RECONOCIMIENTOS

La Ingeniero Silvia Grimán agradece al Centro de Asistencia a la Industria Cerámica, CAIC, y al equipo de profesores de la especialidad de Cerámica del IUT-FRP de Venezuela por todos sus aportes y colaboración técnica y tecnológica. Asimismo, el Dr. Rafael Uribe agradece que este trabajo científico ha sido financiado en parte por el Proyecto PROMETEO de la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Ecuador.

- [1]. Actualización Tecnológica. "Evaluación de las causas de la eflorescencia en los productos manufacturados de concreto y pautas recomendadas para el control de eflorescencia" Recuperado el 11 de septiembre del 2013. Disponible en: www.basf-cc.com.mx
- [2]. Agudelo, W. y Jiménez, D. (2004). "Estudio de las Eflorescencias y Velos en Ladrillos de la Ladrillera San Cristóbal". Escuela de Procesos e Ingeniería, Facultad Nacional de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. pp. 31.
- [3]. Fernández, M. (2010). Manual sobre fabricación de baldosas tejas y ladrillos. Capítulo I "La Arcilla". Barcelona-España.
- [4]. Flor, G. (2010). Elaboración del sustrato cerámico para bujías de encendido automotriz. Revista Politécnica, 2010, Vol. 31(2): 34-40
- [5]. García, Verduch, A., (1999). "Velos, Florescencias y Manchas en Obras de Ladrillo". Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón.
- [6]. García, Verduch, A. (1982). I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios, Ed. Soc.Esp.Ceram. Vidrio. Madrid pp. 577-584.
- [7]. Gazulla, M. (2010). "Determinación de sales solubles y eflorescencias en tejas cerámicas". Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. Vol. 49,3 189-196
- [8]. Mayo, C. y Lashera, M. (2012). "Movilidad de las eflorescencias en función del caudal de aire de secado 4º Congreso de patología y rehabilitación de edificios". Patología. 3. Patología de los materiales y elementos constructivos. Madrid. pp 314.
- [9]. Osuna J, (1998). "Estudio general sobre la eflorescencia en obra". FRUPESA. Madrid.
- [10]. Pereira, M. (2005). Cerámicas tradicionales, Capítulo 2 Alfarería Industrial, IUT-FRP Caracas, Venezuela.
- [11]. Rincón, J. Ma. y Romero M, (2000). "Fundamentos y clasificación de las eflorescencias en ladrillos de construcción". Materiales de Construcción, Vol. 50, n°260. pp. 63-69
- [12]. Rojas J. (2005). "Problemas patológicos presentados en fachadas de ladrillo a la vista tipo catalán en la ciudad de Medellín" Universidad Nacional de Colombia facultad de arquitectura. Escuela de construcción. Medellín.
- [13]. Romero, J. Ma. y Romero M, (2001). "Prevención y eliminación de eflorescencias en la restauración de ladrillos de construcción". Materiales de Construcción, Vol. 51, n°261. España. pp. 73-78.
- [14]. Schmid, CH., (1993). Tile and Brick Internacional, 9 4, pp. 199-204.
- [15]. Velasco Vélez, J. (2005). "Patología de las piezas cerámicas para la construcción". Cúcuta, Aitemin.