

Arcilla de la formación geológica carbonera en el área metropolitana de Cúcuta: caracterización y aplicabilidad en la industria cerámica

Clay from the carbonera geological formation in the metropolitan area of Cúcuta: characterization and applicability in the ceramic industry

^aVivianne Isel Cáceres, ^bJorge Sánchez-Molina, ^cAmanda Lucía Chaparro-García

-  a. Magister en Química, vivianneiselcaceres@gmail.com, Secretaria de Educación del Departamento de Arauca, Arauca, Colombia.
-  b. Doctorado en avances en ingeniería de los materiales, jorgesm@ufps.edu.co, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia.
-  c. Doctora en Química, achaparro@unipamplona.edu.co, Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia.

Recibido: Julio 19 de 2021 **Aceptado:** Noviembre 5 de 2021

Forma de citar: V.I. Cáceres, J. Sánchez-Molina, A.L. Chaparro-García
“Arcilla de la formación geológica carbonera en el área metropolitana de Cúcuta: caracterización y aplicabilidad en la industria cerámica”, *Mundo Fesc*, vol. 11, no. 22, pp. 106-121, 2021

Resumen

Material arcilloso proveniente de la formación geológica carbonera, del nororiente colombiano, fue utilizado en este estudio. La caracterización de este material se realizó mediante diferentes técnicas complementarias como difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja, dilatometría, granulometría por hidrómetro, índice de plasticidad, contenido de sulfatos solubles y de carbonatos. Adicionalmente se analizaron propiedades tecnológicas como contracciones de secado y cocción, absorción de agua, resistencia mecánica a la flexión y a la abrasión profunda, resistencia al ataque químico y evaluación de eflorescencias con el fin de establecer la aplicabilidad de este material arcilloso en la industria cerámica. Los resultados obtenidos permitieron establecer que el material contiene minerales como cuarzo, caolinita, moscovita y hematita lo que hace que sea de gran importancia en la industria cerámica. De igual forma se evidenció que este material se caracteriza por tener una fracción amorfa cercana al 23 %. El contenido de minerales filosilicatos presentes, así como la distribución granulométrica permiten la aplicabilidad de este material para la fabricación de cerámicos de construcción.

Palabras clave: Caracterización mineralógica, cerámicos de construcción, formación geológica carbonera, industria cerámica, propiedades tecnológicas.

Autor para correspondencia:

*Correo electrónico: jorgesm@ufps.edu.co



Abstract

Clay material from the carbonera geological formation, from the Colombian northeast, was used in this study. The characterization of this material was carried out using different complementary techniques such as X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy, dilatometry, hydrometer granulometry, plasticity index, soluble sulfate and carbonate content. Additionally, technological properties such as drying and firing contractions, water absorption, mechanical resistance to bending and deep abrasion, resistance to chemical attack and efflorescence evaluation were analyzed in order to establish the applicability of this clay material in the ceramic industry. The results obtained allow us to establish that the material contains minerals such as quartz, kaolinite, muscovite and hematite, which makes it of great importance in the ceramic industry. On the other hand, it was evidenced that this material is characterized by having an amorphous fraction close to 23%. The content of phyllosilicate minerals and the particle size distribution allow the applicability of this material for the manufacture of ceramic construction.

Keywords: Mineralogical characterization, building ceramics, carbonera geological formation, ceramic industry, technological properties.

Introducción

Los materiales cerámicos han tenido un rol muy relevante para la humanidad desde tiempos muy antiguos [1-2]. Siendo usados como recipientes, pavimentos o como elementos de mampostería, como en el caso del imperio romano. La arcilla como tal, es el material más relevante en la producción de materiales cerámicos de construcción, aunque en la actualidad se ven involucrados otros materiales como los feldespatos, calizas, arenas e incluso residuos de la industria como escombros, vidrios, entre otros [3,4].

El nororiente colombiano se caracteriza por la abundancia de materiales arcillosos, los cuales han aportado a la consolidación de una gran cantidad de empresas dedicadas a la fabricación de materiales cerámicos de construcción tradicional en los últimos 40 años como, ladrillos, bloques, tejas y baldosas. Este último producto es de gran reconocimiento a nivel nacional e internacional debido a su durabilidad y las tonalidades que son obtenidas en los hornos de cocción [5,6]. Diferentes investigaciones han sido realizadas a fin de establecer los usos de las arcillas de la región en relación

con su caracterización y aplicabilidad en la industria cerámica de construcción [7-11]. Sin embargo, la información obtenida está asociada principalmente con materiales provenientes del grupo geológico guayabo, puesto que la gran mayoría de minas de las empresas fabricantes de cerámicos tradicionales se ubican sobre los depósitos de arcilla de este grupo. Además del grupo guayabo, en esta región, afloran otras formaciones geológicas como “carbonera” y “león” ricas en materiales arcillosos las cuales han sido poco utilizadas debido al escaso conocimiento que se tiene sobre ellas [12]. De las dos formaciones anteriormente mencionadas, la formación carbonera resalta porque sus arcillas pueden generar tonalidades claras en los cerámicos obtenidos, sin embargo, solo se han realizado algunos análisis que no aportan suficiente información sobre su verdadera aplicabilidad en la industria de cerámicos de construcción [4, 13,14].

Este tipo de arcilla contiene una serie de rocas sedimentarias de grano fino-muy fino con combinaciones de arenas y mantos de carbón en puntos inferiores y superiores de la formación [12]. Estas arcillolitas son de color gris con características abigarradas y

de alta presencia de carbonatos y nitratos; en la profundidad y la superficie del material arcilloso se denota la presencia de arcillas ligeramente metamórficas de color gris oscuro [15]. De igual manera las areniscas que se encuentran en este tipo de arcilla son de color gris verdoso de granos finos a gruesos de tipo arcillosos, en algunas partes superiores e inferiores de la formación se encuentran areniscas glauconíticas, pequeñas capas de caliza y mantos de carbón que hacen de esta formación una arcilla de gran importancia en la industria cerámica. La formación se encuentra situada sobre la formación mirador estimando un espesor de 410 y 720 m de formación en la que predomina la presencia de areniscas gruesas de unos 500 m de espesor; la formación remota desde la edad Eoceno siendo esta la superior y Oligoceno inferior [12,16].

La finalidad del presente trabajo ha sido aportar información sobre la mineralogía de materiales arcillosos de la formación carbonera, su composición química y el potencial que representa en el área metropolitana de Cúcuta para ser utilizado como componente principal de producción de materiales cerámicos de construcción.

Procedimiento experimental

Material arcilloso de la formación carbonera fue recolectado utilizando como herramienta de referencia el mapa geológico de Norte de Santander, ubicando en este las coordenadas 1175410 – 1371132 que fueron las de mayor presencia de material arcilloso para ser tratado en este trabajo.

El material obtenido fue utilizado para la caracterización fisicoquímica, así como para el conformado de probeta cerámicas para el análisis de las propiedades tecnológicas. La caracterización mineralógica fue realizada mediante la técnica DRX y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [18].

El material arcilloso fue molturado hasta lograr que el total de la muestra pudiese atravesar la malla 400 Tyler.

Los análisis de Difracción de Rayos X, se realizaron agregando un estándar interno (20 % de corindón) a la muestra con la finalidad de conocer la cantidad de fase amorfa presente (mediante el uso de refinamiento Rietveld). Para determinar el análisis de DRX, se utilizó un “difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci” [12, 17] bajo las siguientes condiciones de operación: radiación de cobre tipo $K\alpha_1$, barrido paso a paso, con un paso de 0.01526° , tiempo de muestreo de 0.4 segundos, detector lineal LynxEye, filtro de níquel, carga eléctrica de 40 kV y corriente de 30 mA. El análisis cualitativo se realizó teniendo en cuenta las fases presentes en la muestra, las cuales se verificaron con los datos reportados en la base de datos del ICDD [17].

Las mediciones por FT-IR se realizaron por el método de la pastilla de KBr en un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo IR Prestige-21, del que se lograron obtener espectros en la región media, realizando “un barrido de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} ”; en el barrido 4000 cm^{-1} se alcanzó un valor de 4 cm^{-1} y scans de 40 [18]. 1.0 mg de material arcilloso fue mezclado con 100 mg de KBr homogenizado para posteriormente ser prensado a fin de obtener las pastillas requeridas en el espectrofotómetro [9].

Los análisis dilatométricos se realizaron en un dilatómetro marca NETZSCH modelo Dil 402C; empleando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Se elaboró una probeta de $25\text{ mm} \times 6,5\text{ mm} \times 6,5\text{ mm}$ de longitud la cual se mido en el equipo, posterior a esto se realizó el método de extruido

Los ensayos para evaluar la composición

química se realizaron en un espectrómetro de marca BRUKER modelo S8 TIGER, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, con una longitud de onda dispersiva de 4 KW [4,14]. Los análisis cuantitativos se realizaron por el método QUANT-EXPRESS teniendo en cuenta rangos de sodio a uranio [4,19]. La muestra se sometió a una temperatura de 950 °C durante 2 horas, con el fin de establecer las pérdidas por ignición [6].

La distribución granulométrica se realizó mediante hidrómetro (vía húmeda), empleando la metodología de la norma ASTM D422-63 [20]. Se utilizó hexametafosfato de sodio, como agente defloculante y las lecturas se realizaron con el hidrómetro ASTM 152H [21]. Para llevar a cabo los ensayos de límite de consistencia, se utilizó una “cazuela Casagrande marca CONTROL T-30” [18], en la que se determinó el límite plástico, límite líquido y el índice de plasticidad mediante la metodología de Atterberg mencionado en Norma ASTM D4318 [22].

Para la extracción y cuantificación de sulfatos presentes en la muestra se realizó por la técnica de extracción por microondas doméstico, utilizando un horno marca HACEB; la cuantificación de los sulfatos se llevó a cabo en un Fotómetro de haz de luz ultravioleta marca THERMO SCIENTIFIC, [18] y para la turbidimetría de los materiales arcillosos se utilizaron las técnicas de extracción teniendo como referencia la metodología trabajada por Cáceres, Sánchez & Chaparro [23].

En lo referente a la presencia de carbonatos en la muestra a tratar se utilizó un calcímetro de Pizzarelli, usando 1g de material arcilloso de la formación previamente molido y seco, tamizado en un tamiz marca ASTM de malla N° 230; una vez obtenido el material se agregó en el portamuestras del calcímetro, se graduó el cilindro y se aforo

con agua, posteriormente se abrió la llave para dejar caer gota a gota el HCl hasta lograr la reacción [18].

Las probetas se conformaron por el método de extrusión en un equipo de laboratorio marca Venco Super Twin. Las dimensiones de las probetas usadas en el ensayo tenían las siguientes medidas: 12 cm de longitud, 4 cm de ancho y 1 cm de alto [18]. Después del conformado, los especímenes se sometieron a un período de 24 horas de secado natural, luego fueron llevadas a un secadero artificial a 60 °C de temperatura durante 6 horas. Finalmente, la temperatura se elevó a 110 °C durante 24 horas antes del proceso de cocción. La cocción se realizó en un horno eléctrico de 80 litros de capacidad marca Gabrielli. En el siguiente ciclo de calentamiento y enfriamiento: Inicialmente se tomó la velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 90 minutos, seguidamente se aumentó la velocidad a 3 °C/min durante 100 minutos más. Posteriormente se volvió a reducir a 1 °C/min durante 200 minutos a fin de superar de forma controlada las transformaciones del cuarzo y la deshidroxilación de la caolinita [4]. Luego se incrementó la velocidad a 4 °C/min durante 75 minutos más, seguido por una reducción de la velocidad a 2.85°C/min durante 35 minutos llegando así a la temperatura de cocción de 1100 °C, donde se mantuvo esta temperatura de cocción por 60 minutos más. La temperatura final de cocción se ha establecido acorde con el proceso industrial de cocción de las empresas de la región [4,6].

La contracción de secado y cocción se realizó acorde con la norma ASTM C326-03 [24] utilizando un pie rey como calibrador de 0 – 200 mm y de precisión de 0.01 mm [18]; para determinar la absorción del agua se siguió la metodología planteada en la norma NTC 4321-3 [25]; mediante el método de ebullición el agua logra impregnarse por los orificios del material y así lograr clasificar

las baldosas y dar especificaciones del producto [25]. Para conocer la masa del material a analizar se empleó una balanza marca OHAUS de capacidad máxima de 1500 g y precisión de 0.01g [18].

Por último se hallaron las resistencias del material; empezando por la resistencia mecánica a la flexión de las probetas cocidas la cual se determinó siguiendo la metodología de la Norma NTC 4321-4 [26], se usó un equipo de barras con prensas de soporte de flexión con precisión de 2.0 % [18]. Para hallar la resistencia a la abrasión profunda se siguieron las condiciones expuestas en la Norma NTC 4321-6 [27], se utilizó un abrasimétero marca GABBRIELLI TECHNOLOGY modelo CAP/3. La metodología descrita en la Norma Española experimental UNE 67:029 EX [28], se empleó para hallar el ensayo de eflorescencias de las probetas. Para determinar la resistencia química se utilizó el protocolo planteado en la Norma NTC 4321-13 [29]. Posteriormente se sometieron las probetas a soluciones de ensayos (agentes químicos, sales de piscina, ácidos y álcalis) y se examinaron visualmente después de un periodo previamente definido [23].

Resultados y Discusión

La caracterización fisicoquímica, así como las propiedades tecnológicas correspondientes a la muestra de la Formación Carbonera se presentan a continuación.

Caracterización fisicoquímica

Inicialmente se presentan los resultados de caracterización estructural mediante DRX y FTIR. En las figuras 1 y 2 se observa el perfil de DRX y los resultados del análisis cuantitativo obtenido a través de refinamiento Rietveld.

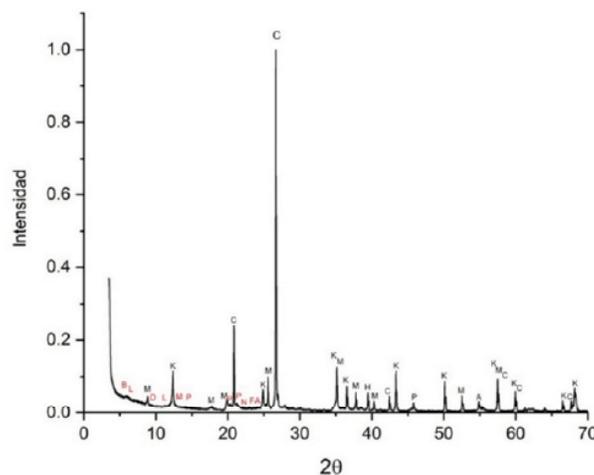


Figura 1 - Perfil de DRX del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera. M: Moscovita; K: caolinita; C: Cuarzo; A: Anatasa; H: Hematita; F: Microclina; D: Halloisita; N: Calcita; L: Sepiolita; P: Albita; B: Montmorillonita; B: Rancieita.

La muestra analizada con el perfil de difracción de rayos X mostro fases cristalinas que se identificaron como anatasa, caolinita, cuarzo, moscovita, halloisita, calcita, hematita, sepiolita, albita, microclina, y montmorillonita [30]. Hallados estos resultados en la muestra analizada se indica que la formación arcillosa contiene minerales formados por aluminosilicatos hidratados con impurezas de algunos minerales como el sodio, calcio, titanio, hierro y potasio, los cuales se validan en los resultados obtenidos con FRX [18].

Al analizar la figura 1 la cual representa el perfil de DRX del material arcilloso, se presenta un pico de intensidad en $21^\circ 2\theta$ (4.23 \AA) y una más pronunciado y de mayor intensidad a $26.7^\circ 2\theta$ (3.34 \AA) siendo estos valores indicadores de que hay sílice libre en forma de cuarzo; el pico más agudo en el plano de reflexión fue 101 [18]. Los valores $12.3^\circ 2\theta$ (7.17 \AA) y $24.8^\circ 2\theta$ (3.56 \AA) representan presencia de caolinita y son señalados en el plano (001) y (002) de la figura [18].

La figura 2, representa el análisis cuantitativo del material arcilloso el cual muestra los porcentajes de las fases cristalinas, teniendo en cuenta que la muestra analizada se asemejan diferentes fases, que se hace complejo la cuantificación de todas ya que algunas presentan baja concentración. La formación Carbonera contiene principalmente cuarzo con un 37.9 %, esto hace que la muestra tiene gran cantidad de partículas arenosas. El cuarzo se utiliza en la formación de pasta cerámica como material desgrasante con el fin de controlar la plasticidad en el material [31]. La fase de microclina es identificada en la muestra y se puede decir que es uno de los feldespatos que se puede cuantificar.

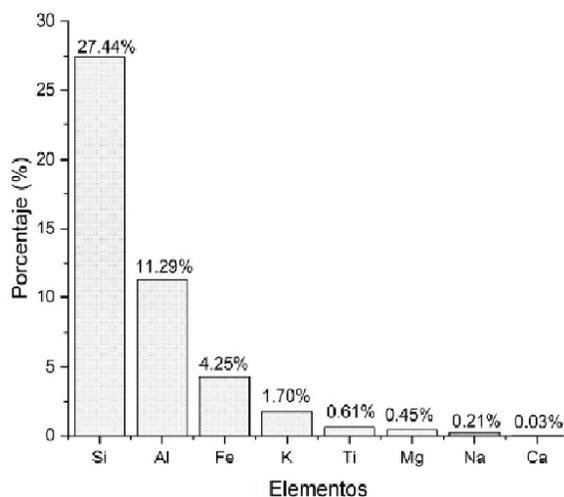


Figura. 2 - Análisis cuantitativo del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera./

En la Figura 3 se muestra el espectro FTIR del material arcilloso analizado, respecto al resultado de caracterización estructural mediante FTIR se evidencia un comportamiento similar al obtenido mediante DRX. Los análisis de Espectroscopia FTIR para los minerales del material arcilloso, originan bandas de absorción de grupos OH estructurales y Si-O, los cuales representan gran importancia al momento de identificar un mineral de otro presente en el mismo material arcilloso. Esta identificación se logra a la presencia de iones de apilamiento situados en sitios octaédricos y tetraédricos de la formación analizada. [18, 32].

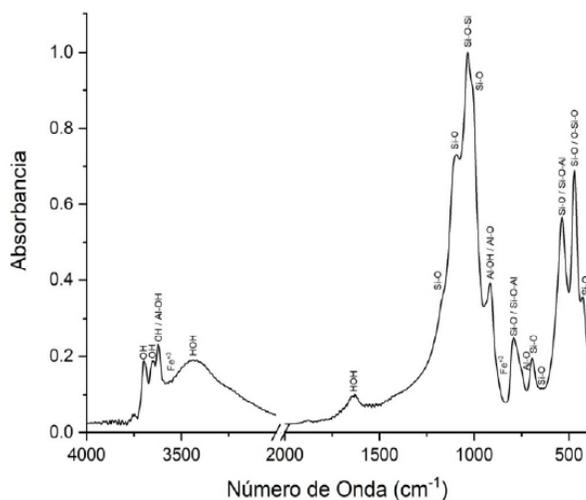


Figura 3 - Espectro FTIR del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera.

Las bandas observadas en la región más izquierda de los espectros (3697 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} , 3624 cm^{-1} y 3598 cm^{-1}) están asociadas a vibración de los grupos OH en la caolinita entre la capa tetraédrica y octaédrica; de igual manera en la parte superficial de la capa octaédrica, se crean enlaces de hidrogeno débiles entre sí con los oxígenos de los enlaces Si-O-Si [18]; por otra parte, las bandas presentes en 1105 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} y 914 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de la caolinita corroborando los resultados obtenidos por DRX [32, 33]. Las bandas en 3430 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} están asociadas en la literatura a vibraciones del enlace H-O-H del agua físicamente concentrada en las muestras arcillosas, aunque la primera de ellas podría estar también relacionada con vibraciones del grupo OH de la moscovita [34, 35]. La banda en 1169 cm^{-1} hace referencia a las vibraciones de tensión asimétricas que se presentan en los enlace Si-O del cuarzo, también se asocian a esta fase “las bandas de estiramiento Si-O en 792 cm^{-1} y 692 cm^{-1} asociadas a este mineral” [18] y a fases como la moscovita y la caolinita. Moscovita presenta una banda en 3625 cm^{-1} que se solapa con las bandas de la caolinita en esta región, de igual manera este mineral comparte información con la caolinita y en algunos casos con la microclina en 1105 cm^{-1} , “ 1003 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 534 cm^{-1} , 467 cm^{-1} y 424 cm^{-1} ” [18]. Los minerales óxidos al no mostrar mucha información en el infrarrojo intermedio son difíciles de identificar, más cuando su concentración es tan baja como en el caso de la muestra estudiada, aun así, se podría llegar a pensar que la intensidad de la banda en 534 cm^{-1} contiene contribuciones de mayor intensidad de la hematita la cual se da entorno a los 530 cm^{-1} [35, 36]. Al igual que con la hematita las bandas en 534 cm^{-1} y 467 cm^{-1} se encuentran dentro de las regiones donde aparecen las vibraciones más intensas de los enlaces de anatasa/rutilo acorde con la revisión de la literatura [35, 36].

Por otra parte el análisis químico se llevó a cabo por el método de FRX; con los datos obtenidos se completó la caracterización mineralógica de la muestra tratada. La Figura 4 expresa los resultados de los óxidos en función de los porcentajes de pérdidas por ignición (LOI). Por otra parte, la Figura 5 indica la forma elemental de los óxidos presentes en la muestra analizada [18].

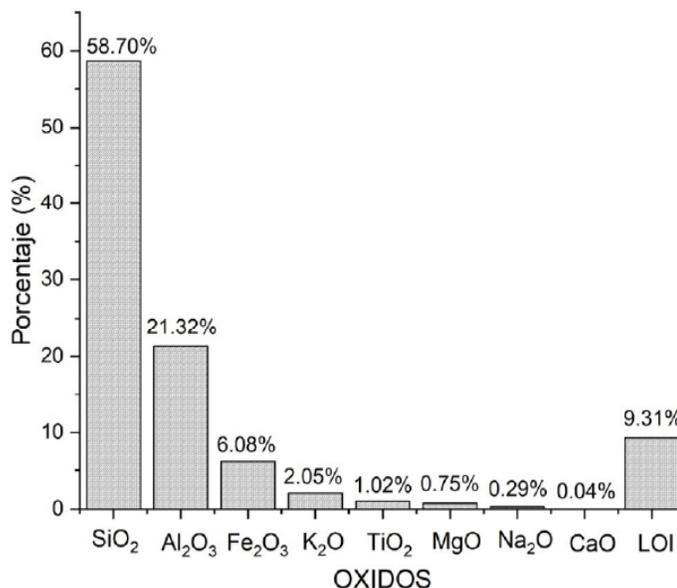


Figura 4 - Composición química de la muestra analizada en función de óxidos por FRX.

En la Figura 4 se pueden apreciar los valores de la composición química de la formación analizada, en la que se muestran los componentes con porcentajes mayores al 1.0 % en la muestra analizada son: el “SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O” [18]. El contenido de óxido de titanio, Oxido de Magnesio, Oxido de Calcio y Oxido de Sodio son menores al 1.0 %. La muestra analizada “contiene BaO (0.05%), P₂O₅ (0.13 %), V₂O₅ (0.05 %), SO₃ (0.05 %), ZnO (0.03 %), CuO (0.02 %), Cr₂O₃ (0.02 %), ZrO₂ (0.03 %) y SrO (0.01 %)” [18]. Algunos elementos obtenidos en el ensayo de FRX se encuentran en concentraciones menores al 100 mg/kg, lo cual estos elementos se consideran como elementos traza, en la muestra analizada se percibe el Mn, Ni, Y, Ga, As y Nb. Además, se encuentran los elementos Pb y Sc con baja proporción, los cuales no se logran cuantificar [18].

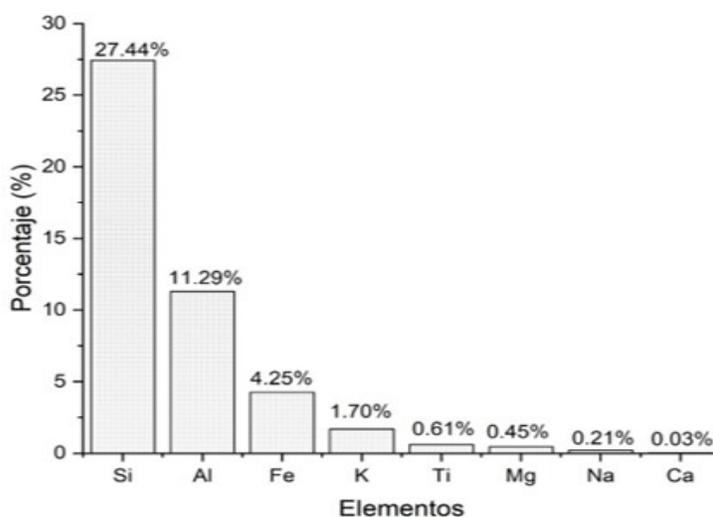


Figura 5 - Composición química de las muestras analizadas en forma elemental por FRX.

La Figura 5 representa el análisis elemental de la muestra. Para confirmar lo anteriormente expresado se puede concluir que el elemento con mayor presencia en la muestra es el Silicio 27.44 %, esto expresa que la muestra analizada hay gran cantidad de cuarzo, silicoaluminatos y amorfos [18]. De igual manera, la muestra presenta gran cantidad de aluminio, esto se relaciona a “los aluminosilicatos” presentes en la formación arcillosa [18]. El porcentaje de titanio que se presenta en la muestra puede ser atribuido a la anatasa y a otras fases amorfas presentes en la muestra; la más significativa y a la que se le puede atribuir este porcentaje mineral es a la anatasa, ya que, en el análisis de características fisicoquímica del material se apreciaron formas octaédricas y cristalinas características claves de este mineral [18, 37].

La pureza de la caolinita presente en el material arcilloso se realiza utilizando el $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ el cual sirve como indicativo. Según Cáceres, Chaparro y Sánchez (2021), una arcilla caolinita pura presenta un valor teórico de 0.85, dando a entender que a mayor cantidad de caolinita en la muestra mayor es la relación [18, 30]. En el caso de la muestra de la formación Carbonera la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ fue de 0.36; teniendo en cuenta el valor teórico se puede decir que la relación es media [18].

El calcio, el magnesio y sodio pueden estar asociado a los carbonatos y sulfatos, evidenciados mediante calcimetría y turbidimetría, que se encuentran en muy baja concentración para ser identificados mediante DRX. Según el análisis por turbidimetría la muestra analizada tiene una concentración de sulfatos solubles de $0.053\% \pm 0.003\%$ y los carbonatos por el calcímetro de Pizzarelli fue de $2.33\% \pm 0.40\%$. El calcio y el magnesio también podrían asociarse como cationes de compensación en los minerales filosilicatos (caolinita /moscovita). El sodio está en una muy baja concentración su presencia podría estar asociada a los feldespatos presentes o como catión de intercambio.

Finalmente se presenta los resultados de caracterización mediante dilatometría. La información es presentada en la figura 6.

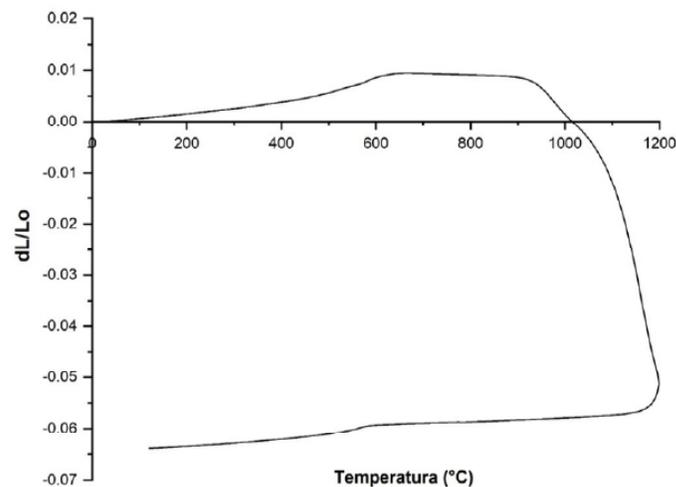


Figura. 6 - Perfil dilatométrico del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera.

El perfil de dilatometría mostrado en la Figura 6 corresponde al análisis que fue realizado en dos etapas, el primero de temperatura ambiente hasta los 920 °C y el segundo desde esta temperatura pasando por la máxima temperatura de cocción (1200 °C), y finalmente enfriamiento hasta temperatura ambiente. En la primera zona o región de expansión se evidencia que el material de la Formación Carbonera tiene un menor cambio dimensional. La dilatación en esta región se daría a causa del efecto generado por la salida de vapor de agua, la transformación de la caolinita en metacaolinita, del cuarzo en la forma α a β (expansión), la deshidroxilación de la moscovita y los cambios en la transformación de la metacaolinita a espinela [38-41]. El análisis de segunda derivada del perfil en esta región permitió identificar dos eventos relevantes en 589 °C correspondientes al cuarzo y 661 °C posiblemente asociado a los cambios en la moscovita [4,41].

La segunda zona o región de contracción es más acelerada para la muestra arcillosa, las razones que explican este comportamiento se asocian a las reacciones de alta temperatura que conllevan al aumento de sinterización de granos y a la formación del estado vítreo [4]. Estas reacciones se deben a la transformación caolinita, transformación de la moscovita y los efectos de los óxidos fundentes de potasio, hierro y sodio [41]. La fase vítrea contribuye a rellenar los poros aun presentes, lo cual trae consigo una contracción en las dimensiones de la probeta [4]. El análisis de segunda derivada del perfil permitió evidenciar dos eventos dilatométricos, los eventos se dieron en 985 °C y 1137 °C. Estos eventos de contracción estarían relacionados con procesos exotérmicos de recristalización de fases como la mullita y la cristobalita [42].

Propiedades tecnológicas

Identificadas las principales características fisicoquímicas de las materias primas se evaluaron los efectos de estas variables sobre las principales propiedades tecnológicas de un material cerámico elaborado de este suelo arcilloso [44]. Las tablas I y II muestran los resultados.

Tabla I - Propiedades físico-cerámicas del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera.

Retenido Malla 230 (%)		5.61
Tipo de Suelo (%)	Arcilla	37.36
	Limo	28.97
	Arenas	33.66
Límites de Atterberg	Índice de plasticidad	20.81
	Límite líquido	39.44
	Límite plástico	18.63
Contracción (%)	Secado	4.99
	Cocido	3.16
Absorción de agua a 1100°C (%)		6.57
Resistencia Flexión a 1100°C	Carga de rotura (N)	984
	Módulo de rotura (N/mm ²)	18.4
Resistencia a la abrasión profunda (mm ³)		203
Eflorescencias		No eflorescido
Clasificación según norma NTC 919-2015		Grupo All _{b-1}

Tabla II - Resultados del análisis de resistencia al ataque químico de probetas cerámicas elaborada a partir del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera.

Sales de piscina	Agentes químicos domésticos	Ácidos y álcalis – baja concentración (L)			Ácidos y álcalis – alta concentración (H)		
		Ácido clorhídrico 3%	Ácido cítrico 100 g/L	Hidróxido de potasio 30 g/L	Ácido clorhídrico 18%	Ácido láctico 5%	Hidróxido de potasio 100 g/L
Hipoclorito de sodio 20 mg/L	Cloruro de amonio 100 g/L	ULA	ULA	ULA	UHA	UHA	UHA

* Clase A: Ningún efecto visible (UA, ULA, UHA).

Fuente: elaborado por los autores, adaptado a datos obtenidos a partir de estudios de material arcilloso (2021).

El tamaño y distribución de grano de las materias primas es una variable relevante en la industria cerámica, puesto que pueden afectar la compactación del cerámico conformado, ya que puede mejorar o disminuir la resistencia mecánica, también puede dificultar o facilitar el proceso de conformado y secado de las piezas cerámicas, especialmente cuando se hace el moldeado por extrusión [43]. La información de la Tabla I permite observar que la muestra recolectada de la formación carbonera se caracteriza por ser suelos de granulometría muy fina [3,40]. Este aspecto podría ser interesante en la industria cerámica ya que favorecería las reacciones en altas temperaturas del cuarzo tal como se ha evidenciado en el trabajo realizado por Álvarez y su equipo de trabajo [42]. Aun así esta característica de estos suelos también puede llegar a traer efectos negativos durante el proceso cerámico, como por ejemplo mayores usos de agua de humectación (mayor superficie específica), tiempos más largos en la etapa de secado y dificultades para la difusión de fases gaseosas hacia dentro y fuera de la pieza cerámica originando en este último caso posibles acumulaciones de gas y formación de reducciones en el interior del cerámico, efecto conocido como corazón negro, el cual puede generar disminuciones en la resistencia mecánica del mismo [41,43].

El triángulo de Winkler ha sido una herramienta útil para determinar la aplicabilidad de suelos arcillosos en la elaboración de materiales cerámicos de construcción a partir de los resultados de distribución granulométrica [4,44]. Tal como se muestra en la Tabla I en el tipo de suelo, se evidenció que este material es un suelo franco arcilloso y es apta para la producción de tejas y bloques ligeros. Para ampliar la aplicabilidad del material (aptitud cerámica) y favorecer el proceso cerámico, se requiere de mezclas con otras materias primas de mayor granulometría preferiblemente de baja concentración en cuarzo. Acorde con los límites de Atterberg la muestra de la Formación Carbonera puede clasificarse como una arcilla inorgánica de mediana plasticidad [44]. Estos resultados tienen una influencia importante en el proceso cerámico, especialmente cuando se hace moldeo por extrusión como ya se ha explicado con anterioridad. Uno de estos efectos es que ocasionará mayores contracciones de secado en el material, las cuales se reflejan en los resultados de la Tabla 1, es importante resaltar la necesidad de realizar mezclas de materias primas, con el fin de obtener materiales que presenten mejores propiedades mecánicas. Las contracciones en secado se asocian al proceso de moldeo y de amasado con agua; esto se hace para proporcionar pasta cerámica moldeable, para permitir al material elaborado una curva de secado que elimina el agua y no causen tensiones; esto se ya que, en el material se podrían presentar fisuras o roturas. El material utilizado en el análisis presento valores bajos de concentración en la cocción, debido a la presencia de carbonatos y cuarzo los cuales tienden a que la muestra reduzca la concentración de vitrificación [18].

Datos interesantes sobre el “porcentaje de absorción de agua, resistencia mecánica a la flexión y a la abrasión” [42] fueron obtenidos. Es común encontrar una relación inversamente proporcional entre las dos primeras propiedades, es decir que si se reduce la absorción de agua (porosidad) debe aumentar la resistencia mecánica a la flexión [4,43]. Al identificar estos dos parámetros es más fácil la comercialización de los productos, ya que se conocen que cumplen con los estándares mínimos. En la Tabla 1 se aprecia que la muestra analizada presenta un valor medio tanto para la absorción de agua como para la resistencia mecánica, lo que permite clasificarla según la norma NTC 919-2015 en el grupo AIIb-1 [45]. Evidenciando que es posible obtener cerámicos con aplicabilidad en revestimientos y en pisos de tráfico medio debido a su resistencia a la abrasión.

En relación a la resistencia química, los resultados de la Tabla 2 permite observar que las probetas cerámicas (tipo baldosa) obtenidas con este material, son resistentes a fases químicas domésticas y a los ácidos y álcalis de baja concentración, que son los escenarios comunes de aplicabilidad en productos cerámicos de construcción. Finalmente, los resultados prueba de eflorescencia (ver Tabla 1) confirman los datos del ensayo de sulfatos solubles, evidenciando que la muestra analizada no genera eflorescencias en la superficie del cerámico. Este resultado permite evidenciar que este material se puede utilizar en la fabricación de materiales cerámicos como recubrimientos de pared, pisos, cubiertas de techo o materiales a la vista.

Conclusiones

Se logró establecer las principales características fisicoquímicas del material arcilloso proveniente de la Formación Carbonera que aflora en el área

metropolitana de Cúcuta. Se evidenció que este material contiene una cantidad apreciable de minerales filosilicatos como caolinita y moscovita, hecho que hace que el material arcilloso tenga un índice de plasticidad apropiado para elaboración de materiales cerámicos para la construcción como tejas y bloques ligeros.

El análisis mineralógico indica que el material arcilloso estudiado de la Formación Carbonera en condiciones de temperatura ambiente contiene minerales como el cuarzo, la caolinita, la moscovita, la hematita y anatasa, cuyo carácter es caolinita-illita.

Al someter la muestra al análisis dilatométrico en el proceso de calentamiento y enfriamiento se presentan cambios de volumen; esto es provocado a que la pasta cerámica pasa por transformaciones físico-químicas. En cuanto a los procesos de cocción-enfriamiento y la composición mineralógica, se tuvieron en cuenta los puntos críticos; esto con el fin de proporcionar tiempo necesario al que se puede someter la pasta cerámica a procesos de calentamiento y enfriamiento y de este modo lograr un material con propiedades tecnológicas óptimas.

Las propiedades tecnológicas evaluadas muestran un desempeño bastante interesante. El contenido de filosilicatos y la presencia de potasio en la moscovita hacen posible que de este tipo de formación se puedan obtener productos cerámicos con alta resistencia mecánica a la flexión y a la abrasión, del mismo modo productos con porosidad media y resistentes al ataque químico para compuestos y ambiente químicos tradicionales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Francisco de Paula Santander y Universidad de Pamplona por la financiación y apoyo brindado en la ejecución de este trabajo.

Referencias

- [1] H. Ruiz González, "Las placas cerámicas decoradas de la Antigüedad Tardía: un análisis morfológico e iconográfico de los materiales encontrados en la actual Andalucía", *Arqueología y Territorio*, no. 11, pp. 113-122, 2014
- [2] Y. Ito, "Las bóvedas de ladrillo fingido en la iglesia de Santiago de Peñalba y los préstamos estéticos de monumentos antiguos en el reino de León en el siglo X", *Anuario del Departamento de Historia y Teoría del Arte*, vol. 24, pp. 9-26, 2012
- [3] E. Galán y P. Aparicio, "Materias primas para la industria cerámica", *Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*, 2006
- [4] D. Álvarez-Rozo, J. Sánchez-Molina, F. Corpas-Iglesias y J.F. Gelves, "Características de las materias primas usadas por las empresas del sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta (Colombia)", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, vol. 57, no. 6, pp. 247-256, 2018. doi: 10.1016/j.bsecv.2018.04.002
- [5] J.S. Molina, J. F. Gelves y Y. Romero-Arcos, "Caracterización tecnológica y del talento humano de las empresas fabricantes de cerámica roja ubicadas en el área metropolitana de Cúcuta", *Respuestas*, vol. 17, no. 2, pp. 71-80, 2012
- [6] O. Flórez-Vargas, J. Sánchez y D. Blanco-Meneses, "Las arcillas de las formaciones geológicas de un área metropolitana, su uso en la industria cerámica e impacto en la economía regional", *Revista EIA*, vol. 15, no. 30, pp. 133-150, 2018
- [7] R. Mora-Basto, D. Torres-Sánchez, A. Chaparro-García y J. Sánchez-Molina, "Physicochemical and mineralogical properties of clays used in ceramic industry at North East Colombia", *DYNA*, vol. 86, no. 209, pp. 97-103, 2019. doi: 10.15446/dyna.v86n209.74291
- [8] O. Florez, J. Sánchez, F. García y J. Bautista-Ruiz, "Technological characterization of Guayabo group clays from Cúcuta-El Zulia sector for use in ceramic industry", *JPhCS*, vol. 1126, no. 1, pp. 012036, 2018. doi 10.1088/1742-6596/1126/1/012036
- [9] V. Cáceres, J. Sánchez-Molina, A. Chaparro-García, "Evaluation kaolinitic-illitic clays from the guayabo formation of the Cucuta's Metropolitan Area, Norte de Santander (Colombia)", *Revista ION*, vol. 30, no. 1, pp. 117-127, 2017. Universidad Industrial de Santander. doi: 10.18273/revion.v30n1-2017009
- [10] M. Quintero, Y. Acevedo, L. Illera y J. Niño, "Influencia de la molienda húmeda en el comportamiento estructural y mecánico de productos cerámicos conformados por extrusión de una arcilla del Zulia (Norte de Santander, Colombia)", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, vol. 58, no. 5, pp. 190-198, 2019. doi: 10.1016/j.bsecv.2019.01.001
- [11] L. Cely-Illera, "Raw materials for the ceramics industry from norte de santander. I. Mineralogical, chemical and physical characterization", *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, vol. 80, pp. 31-37, 2016. doi: 10.17533/udea.redin.n80a04
- [12] J. Sánchez Molina y P. Ramírez Delgado, *El cluster de la cerámica del Área Metropolitana de Cúcuta (Primera Ed)*. Cúcuta: Universidad Francisco de Paula Santander, 2013
- [13] S. Rozo-Rincón, J. Sánchez-Molina y J.F.

- Gelves-Díaz, "Evaluación de minerales aluminosilicatos de Norte de Santander para fabricar piezas cerámicas de gran formato", *Revista facultad de ingeniería*, vol. 24, no. 38, pp. 53-61, 2015. doi: 10.19053/01211129.3158
- [14] J.F. Gelves, J. Molina y G. Rodríguez, "Comportamiento de las arcillas del área metropolitana de Cúcuta sometidas a proceso de moldeo por extrusión", *Respuestas*, vol. 14, no. 2, pp. 32-38, 2009
- [15] Metodología de análisis, *Capítulo 5: litología y estructura geológica*. 2021. [En línea]. Disponible en: <http://desastres.medicina.usac.edu.gt/documentos/docgt/pdf/spa/doc0101/doc0101-parte05.pdf>
- [16] Instituto Colombiano de Geología y Minería Ingeominas, *Geología de las planchas 98-Durania y 99-Villa del Rosario, Norte de Santander - Colombia*. 2011. [En línea]. Disponible en: <https://recordcenter.sgc.gov.co/B13/23008010024473/documento/pdf/2105244731101000.pdf>
- [17] International Centre for Diffraction Data. (s.f.). Productos PDF-2. [En línea]. Disponible en: https://www.icdd.tWrwg5guV9IKK0aAuRMEALw_wcB
- [18] V. I. Cáceres, A. Chaparro García y J. Sánchez Molina, *Caracterización de materiales arcillosos y su potencial aplicación en la industria cerámica. (Primera Ed.)* Colombia: UNIPAMPLONA, 2021
- [19] M. Eloussaief, N. Kallel, A. Yaacoubi, and M. Benzina, "Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 3, pp. 1024–1031, 2011
- [20] American Society for Testing and Materials, *ASTM D422-63 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils*. West Conshohocken, PA, EE.UU.: ASTM International, 2007
- [21] P. Valencia y D. Huertas, "Análisis de granulometría por hidrómetro y un método automatizado para suelos bentónicos". Trabajo de grado. Universidad Católica de Colombia, Bogotá D.C., 2018
- [22] Norma ASTM D4318, *Método de Ensayo Estándar para Límite Líquido, Límite Plástico e Índice de Plasticidad de Límite Líquido, Límite Plástico e Índice de Plasticidad de Suelos*. 2015. [En línea]. Disponible en: <https://ensayosdelaboratoriosuelos.files.wordpress.com/2015/12/traduccic3b3n-astm-d4318.pdf>
- [23] V. Cáceres, J. Sánchez Molina and A. García, "Development and validation of an analytical method for the extraction and quantification of soluble sulfates in red clay", *Cerámica*, vol. 61, no. 359, pp. 277-284, 2015. doi: 10.1590/0366-69132015613591924
- [24] American Society for Testing and Materials. (2003). ASTM C326-03. Standard test method for drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays.
- [25] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, *NTC 4321-3 Baldosas cerámicas. Parte 3. Método de ensayo para determinar la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente*. Bogotá D.C.: Editorial ICONTEC, 2005
- [26] Instituto Colombiano de Normas

- Técnicas y Certificación, *NTC 4321-4 Baldosas cerámicas. Parte 4: Método de ensayo para determinar el módulo de rotura y la resistencia a la flexión*. Bogotá D.C.: Editorial ICONTEC, 2005
- [27] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, *NTC 4321-6 Baldosas cerámicas. Parte 6. Método de ensayo para determinar la resistencia a la abrasión profunda en baldosa no esmaltadas*. Bogotá D.C.: Editorial ICONTEC; 2005
- [28] AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación, *Norma Española Experimental UNE 67:029 EX. Ladrillos cerámicos de arcilla cocida: Ensayo de Eflorescencia*. Madrid – España: AENOR. 1995
- [29] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, *NTC 4321-13 Baldosas cerámicas. Parte 13. Método de ensayo para determinar la resistencia química*, Bogotá D.C.: Editorial ICONTEC; 2005
- [30] CH. Lung-Chin, Z. Arifin-Ahmad, S. Seng-Sow, "Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia)", *Applied Clay Science*, vol. 0169-1317, 2017. doi: 10.1016/j.clay.2017.03.037
- [31] R. L. Mora Basto, *Caracterización de arcillas provenientes de la mina murano del municipio el Zulia, Norte de Santander*, Colombia: Universidad de Pamplona, 2015
- [32] J. D. Santos Amado, P. Y. Malagón Villafrades y E. M. Córdoba Tuta, "Caracterización de arcillas y preparación de pastas cerámicas para la fabricación de tejas y ladrillos en la región de Barichara, Santander", *DYNA*, vol. 78, no. 167, pp. 0012-7353, 2011
- [33] J. Madejová "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectroscopy*. vol. 31, no. 1, pp. 0924-2031, 2003. doi: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6
- [34] J.D. Russell, A.R. Fraser, "Infrared methods. In: Wilson, M.J. (eds) Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", *Springer, Dordrecht*. 1994. doi: 10.1007/978-94-011-0727-3_2
- [35] H. W. van der Marel, R. Van Der Marel y H. Beutelspacher, *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier Scientific Pub. Co, 1976
- [36] N. V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species: extended library*. Springer Science & Business Media, 2014
- [37] S. Selmani, N. Essaidi, F. Gouny, Bouaziz, E. Joussein, A. Driss, S. Rossignol, "Physical-chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymers materials", *Journal of African Earth Sciences*, vol. 103, pp. 113–120, 2015. doi: 10.1016/j.jafrearsci.2014.12.009.
- [38] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian and E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans", *Construction and Building Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 276–281, 2012. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064
- [39] O. Castelein, B. Soulestin, J. Bonnet y P. Blanchart, "The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material",

- Ceramics International*, vol. 27, np. 5, pp. 517-522, 2001. doi: 10.1016/S0272-8842(00)00110-3
- [40] A. J. Leonard, "Structural analysis of the transition phases in the kaolinite mullite thermal sequence", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, no. 1, 2, pp. 37-43, 1977. doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb16089.x
- [41] A. Barba, V. Beltrán, C. Felú, J. García, F. Ginés, E. Sánchez, V. Saenz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Segunda ed.* Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002
- [42] D. Alvarez-Rozo, J. Sánchez Molina y J.F. Gelves, "Influence of raw materials and forming technique in the manufacture of stoneware ceramic", *Ingeniería y competitividad*, vol. 19, no. 2, pp. 93-105, 2017
- [43] M. Fernández Bajo, *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos.* Beralmar. Universidad Politecnica de Madrid, España, 2000
- [44] S. Fadil Djenabou, P. D. Ndjigui and J. A. Mbey, "Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic production", *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, no. 1, pp. 50-58, 2015. doi: 10.1016/j.jascer.2014.10.008
- [45] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, *NTC 919 Baldosas Cerámicas. Definiciones, Clasificación, Características y Rotulado.* Bogotá D.C.: Editorial ICONTEC; 2005