



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Recursos naturales: Arcillas de uso cerámico, la sepiolita.

Alumno: M^a Carmen Delgado Hernández

Octubre, 2015

ÍNDICE

1. Resumen.....	2
2. Introducción y objetivos.....	3
3. Materiales.....	6
4. Métodos:.....	8
4.1 <i>Caracterización de la materia prima</i>	
4.1.1 <i>Método de indentación. Plasticidad: Limite Líquido y Plástico de Atterberg.</i>	
4.1.2 <i>Método de absorción de Rayos X (Sedigraph). Analisis granulométrico.</i>	
4.1.3 <i>Método termodilatométrico</i>	
4.2 <i>Preparación de la mezclas</i>	
4.3 <i>Caracterización de las probetas</i>	
4.4 <i>Difracción de Rayos X (XRD).</i>	
4.5 <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	
5. Resultados.....	24
5.1 <i>Caracterización tecnológica de la materia prima y mezclas.</i>	
5.1.1 <i>Materia prima</i>	
5.1.2 <i>Mezclas</i>	
5.2 <i>Caracterización mineralógica de las mezclas conformadas</i>	
6. Discusión.....	48
7. Bibliografía.....	49

1. RESUMEN

En este trabajo se ha evaluado el uso de la sepiolita para elaborar materiales cerámicos.

Más del 75% de la sepiolita empleada se caracteriza por una fracción granulométrica $< 0,5 \mu\text{m}$. Es un mineral que se caracteriza por una elevada plasticidad, con un límite líquido de 297,3% H_2O , límite plástico de 103,3% H_2O e índice de plasticidad 194,0% H_2O .

Esta elevada plasticidad impide su conformado mediante las técnicas clásicas de extrusión o prensado. Sin embargo, la mezcla de sepiolita con materias primas complementarias en diferentes proporciones podría permitir su empleo en cerámica. La mezcla de esta con barro diatomítico (mezcla 1) y de la mezcla 1 con residuos de vidrio termosolar (mezcla 2) han sido objeto de caracterización mediante el empleo de diversas técnicas que han permitido conocer las propiedades tecnológicas de las mismas. Entre las mismas destacan: extrusión a vacío, ensayos relacionados con el proceso de secado (contracción lineal, resistencia mecánica a flexión) y ensayos relacionados con el proceso de cocción (cocción a tres temperaturas 975 °C, 1025 °C y 1075 °C, contracción lineal, resistencia mecánica a flexión).

La caracterización mineralógica y textural mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido ha permitido determinar las principales transformaciones minerales que operan a temperaturas entre 975 °C y 1075 °C, entre las que destacan la cristalización de wollastonita, formación de polimorfos de alta temperatura del cuarzo, y los principales cambios texturales, como es el caso de la reducción de porosidad, incremento del tamaño de cristal.

ABSTRACT

This paper has evaluated the use of sepiolite to develop ceramic materials.

Over 75% of sepiolite used is characterized by a grain size fraction $<0.5 \mu\text{m}$. It is a mineral that is characterized by high plasticity, with a liquid limit 297.3% H_2O , plastic limit of 103.3% H_2O and 194.0% plasticity index H_2O .

This high plasticity prevents to be conformed by conventional techniques of extrusion or pressing. However, mixing sepiolite with additional raw materials in different proportions may allow use it in ceramics. The mixture of this with diatomitic mud (mix 1) and the mixture 1 with thermal glass waste (mixture 2) have been subjected to characterization by using various techniques that have allowed to know the technological properties of them. Among these are: extrusion under vacuum related drying process (linear shrinkage, flexural mechanical resistance) and related to the cooking process (cooking at three temperatures 975 °C, 1025 °C and 1075 °C, linear shrinkage test trials, Mechanical bending) resistance.

The mineralogical and textural characterization by X-ray diffraction and scanning electron microscopy has allowed identifying the major mineral transformations that operate at temperatures between 975 °C and 1075 °C, among which are the crystallization of wollastonite, formation of silica polymorphs of high temperature and major textural changes, such as porosity reduction and increase of crystal size.

2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La sepiolita es una arcilla, concretamente, un filosilicato de magnesio hidratado. Este mineral pertenece al sistema ortorrómbico y su densidad es de 2 gr/cm³. Es opaco, de dureza 2 y aspecto mate.

La disposición de los elementos que forman parte de su composición química en la red cristalina es la responsable de su enorme porosidad. En realidad, es como una esponja rígida, cuyo interior está atravesado por una enorme cantidad de tubos y galerías huecos que hacen disminuir al mínimo la densidad del mineral y permiten que, sorprendentemente, flote en el agua. Se conoce como "espuma de mar" por este motivo.

La formación de este mineral se puede producir en dos situaciones diferentes, aunque ambas están relacionadas con la infiltración del agua entre los sedimentos del suelo.

La primera de ellas tiene lugar en la superficie. El agua rica en magnesio se filtra en el suelo y va depositando su carga mineral. Al desecarse debido a cambios en la

climatología de la región forma lo que se conoce como suelos antiguos formados, en buena medida, por sepiolita.

La segunda situación es algo distinta, ya que el material rico en magnesio no es el agua que se infiltra sino la arcilla que forma el estrato geológico. Este proceso de formación se produce a mayor profundidad que el anterior, pero también depende de las condiciones de aridez reinantes en la zona.

La sepiolita se utiliza habitualmente como absorbente industrial debido a su enorme porosidad, característica que reduce en gran medida su densidad. Así, interviene en la producción de diferentes materiales de construcción entre ellos algunos tipos especiales de mortero o cementos. Por otra parte, al presentar los canales interiores rellenos de aire, actúa como un buen aislante térmico de superficies.

Uno de los yacimientos más conocidos e importantes en los que se encuentra la sepiolita se localiza en la Comunidad de Madrid.

El objetivo de este trabajo es evaluar la aptitud de la sepiolita para fabricar cerámica y nuevos materiales cerámicos no fabricados actualmente. Para ello se ha llevado a cabo la caracterización de numerosas propiedades como la plasticidad, granulometría y análisis termodilatométrico.

La mezcla de sepiolita con materias primas complementarias en diferentes proporciones podría permitir su empleo en cerámica. Con este fin, se ha llevado a cabo la caracterización tanto tecnológica como mineralógica y textural de dos mezclas de sepiolita con barro diatomítico y residuos de vidrio termosolar sometidas a diferentes temperaturas.

Los productos cerámicos son los productos finales de un proceso industrial (proceso cerámico) en el que se transforman y endurecen los materiales de partida (materias primas).

El proceso cerámico consta de cinco etapas:

1) La selección y preparación de las materias primas, 2) la preparación del cuerpo cerámico, que consiste en la preparación de la mezcla, homogenización y amasado,

3) el moldeado, que puede hacerse por varios procedimientos, 4) el secado, y 5) la cocción. Todas las etapas son importantes, pero es sin duda la cocción la más crítica e interesante porque en esta etapa se consigue realmente el producto cerámico final (Galán y Aparicio, 2005).

La industria cerámica comprende las siguientes ramas industriales:

- Cerámica de construcción: ladrillos, tejas, gres, azulejos, baldosas y materiales refractarios.
- Cerámica fina: productos de alfarería, loza, gres fino, porcelana, electroporcelana y loza sanitaria.
- Cerámica técnica.

Las dos primeras constituyen la cerámica tradicional, y estos productos están preparados con materias primas naturales, que pueden ser según su función, plásticas o no plásticas. Las primeras son esencialmente arcillas. La arcilla es un sedimento formado por partículas muy finas ($>50\%$ es $<2\mu m$), que mezclada con agua es plástica, que endurece con el secado y calor, y que contiene mayoritariamente filosilicatos de tamaño de grano muy fino, los llamados minerales de la arcilla (tamaño de grano $<2\mu m$). También contiene minerales asociados (cuarzo, feldespatos, calcita, pirita) y ciertas fases asociadas no cristalinas, que pueden o no impartir plasticidad, además de materia orgánica. Las no plásticas pueden tener una función de "desgrasantes" (materiales que reducen la plasticidad permitiendo una mejor trabajabilidad y facilitando el secado), o ser elementos "fundentes" (los que facilitan una cocción a menor temperatura e introducen los elementos necesarios para la formación de nuevas fases).

En general, las materias primas cerámicas mayormente utilizadas son silicatos y rocas silicatadas. Los principales minerales que entran en composiciones cerámicas son: cuarzo, feldespatos, nefelina, talco, magnesita, olivino, serpentina, sepiolita, vermiculita, wollastonita, cromita, grafito, andalucita/sillimanita/distena, cordierita, pirofilita, minerales de Li y B, zircón (Galán y Aparicio, 2005).

La industria cerámica de Bailén está basada, fundamentalmente, en la fabricación de ladrillos y bloques perforados. Las arcillas comúnmente utilizadas pertenecen a los materiales neógenos de la cuenca del Guadalquivir (Vázquez y Jiménez-Millán, 2004). Estas materias primas son margas de color gris oscuro (barro negro), arcillas margosas de color amarillento con algunas intercalaciones de limos y arenas (barro rubio) y margas arcillosas de color gris claro (barro blanco) (Vázquez, 2004).

3. MATERIALES

Los materiales empleados en este trabajo han sido: Sepiolita, barro diatomítico y vidrio termosolar.

Sepiolita: Materia prima de la que partimos. La sepiolita tiene una fórmula química: $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$, es un mineral perteneciente al grupo de los filosilicatos (subclase de los silicatos). La sepiolita empleada en este estudio procede de la mina de Vicálvaro (Madrid) uno de los yacimientos de este mineral más importantes, con el 70% de las reservas mundiales (figura 1).

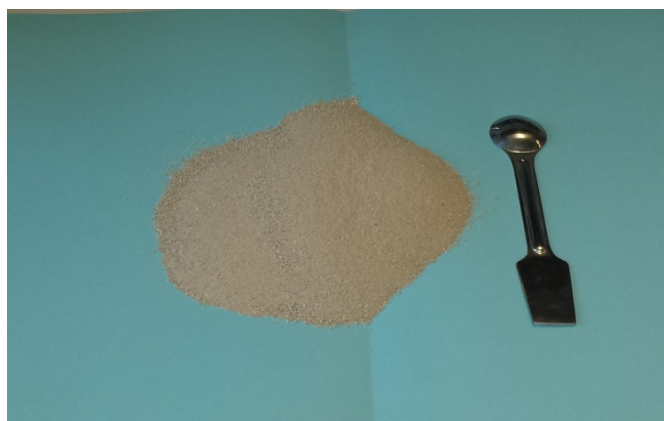


Figura 1: Sepiolita empleada en el trabajo, procedente la mina de Vicálvaro (Madrid).

Corresponde a una mineralización sobre materiales arcillosos, de origen lacustre, de edad miocena. El yacimiento es explotado por la empresa TOLSA, que es la que ha suministrado la materia prima para la realización de este trabajo.

Barro diatomítico: Las diatomitas son rocas sedimentarias formadas esencialmente por fósiles de diatomeas y otros organismos como radiolarios, foraminíferos y espículas de esponjas, constituidos por sílice prácticamente pura.

Alguna de sus propiedades físicas son: elevada porosidad, baja densidad, alta capacidad para absorber líquidos, punto de fusión entre 1.400-1.750 °C e inercia química. Se usa para un gran número de aplicaciones industriales.

El principal uso de las diatomitas es como filtro en industrias alimentarias (aceites, vinos, cervezas, etc), tanto naturales como calcinadas, aunque en los últimos años se han usado como fertilizantes e insecticidas en polvo y/o mezcladas con agua.

España se encuentra entre los 7 primeros países (50000 t/año) de producción mundial (Adolfo y otros, 2013). En Andalucía existen numerosos afloramientos de este tipo de materiales asociados a sedimentos margosos del Oligoceno-Mioceno de la cuenca del Guadalquivir (figura 2). Por esta razón se ha considerado de interés valorar las posibles aplicaciones industriales de los materiales diatomíticos de la provincia de Jaén.



Figura 2: Diatomita con laminación presente en la Cuenca del Guadalquivir.

Con este material se ha pretendido reducir la plasticidad (la Sepiolita es muy plástica). Además, la diatomita tiene un cierto contenido de carbonatos lo cual significa que durante la sinterización actúa como formador de poros.

Vidrio termosolar (VTS) : El reciclaje de los residuos de vidrio de paneles solares es una cuestión importante. Por ejemplo, la masa de paneles solares de desecho en Taiwán es de 1000 toneladas por año. Los residuos de vidrio (figura 3) de paneles solares son una fuente potencialmente valiosa de óxidos, incluyendo SiO_2 y Na_2O .



Figura 3: Vidrio termosolar triturado.

Varias investigaciones evaluaron la viabilidad de convertir los desechos de paneles solares de vidrio en nuevos materiales vitrocerámicos utilizando difracción de rayos X(DRX) y análisis térmico diferencial(DTA) (Lin y otros, 2012). Se observó que a medida que el material se calienta a 600 °C y después a 850 °C, la dureza y el grado de cristalización de las muestras va aumentado lentamente.

Esto indica que los residuos de paneles solares son adecuados para obtener materiales vitrocerámico (Lin y otros, 2012).

Con este material lo que se busca es aportar resistencia a la mezcla. El vidrio actúa como desgrasante durante el proceso de conformado porque es una materia prima no plástica. Lo que se consigue al añadirlo es reducir la humedad de moldeo porque reduce la plasticidad de la mezcla, como consecuencia de ello, reduce la contracción de secado.

Durante la sinterización, el vidrio actúa como fundente, formando un líquido viscoso, el cual va rellenando los poros presentes en el material, lo que origina un aumento de la densidad y la resistencia mecánica del material.

4. MÉTODOS

El estudio tecnológico que se ha realizado sobre la Sepiolita en el Centro Tecnológico Innovarcilla (Bailén) comprenderá la caracterización de los siguientes parámetros, estructurados en dos fases.

■ Fase 1: Caracterización de la Materia Prima

- Plasticidad. Límite Líquido y Plástico de Atterberg
- Análisis Granulométrico
- Análisis Termodilatométrico

■ Fase 2: Conformado mediante Extrusión y Caracterización de materiales

1-Preparación de la Muestra :

- . Trituración y Molienda
- . Amasado

2-Extrusión a vacío

3-Ensayos relacionados con el proceso de secado:

- . Contracción lineal de secado
- . Densidad aparente en seco
- . Resistencia mecánica a flexión en seco

4-Ensayos relacionados con el proceso de cocción :

- . Cocción a tres temperaturas (975 °C, 1025 °C y 1075 °C)
- . Contracción lineal en cocido
- . Densidad aparente en cocido
- . Resistencia mecánica a flexión en cocido
- . Absorción de agua
- . Pérdida de peso en cocción

4.1 Caracterización de la materia prima

La caracterización de la Sepiolita se ha realizado en el Centro Tecnológico Innovarcilla (Bailén) y en la Universidad de Jaén.

4.1.1 Método de indentación. *Plasticidad: Limite Líquido y Plástico de Atterberg.*

La plasticidad es la propiedad mecánica de un material de deformarse permanentemente e irreversiblemente cuando se encuentra sometido a tensiones por encima de su rango elástico, es decir, por encima de su límite elástico.

Las arcillas manifiestan plasticidad cuando se mezclan con cantidades discretas de agua. Cuando a una arcilla se le añade agua se va moldeando más fácilmente; a esto se le llama que es más trabajable.

En esta propiedad se basa la determinación de la plasticidad por el sistema de los límites de Atterberg:

El límite plástico, es el punto en el que se pasa del estado plástico (moldeable) al semisólido. Representa la humedad mínima que la arcilla debe contener para poder ser moldeada. Por debajo de ese límite de humedad, al perder plasticidad, la arcilla se rompería al intentar moldearla.

El límite líquido, es el punto de paso del estado líquido al plástico. Corresponde a la máxima humedad que la arcilla puede contener siendo todavía moldeable; por encima de dicho porcentaje de humedad, la cohesión interna o atracción entre las partículas arcillosas, es tan baja que la pieza no tiene suficiente plasticidad para soportar su propia forma.

El índice de plasticidad es la diferencia entre la humedad correspondiente al límite líquido y al límite plástico.

La determinación experimental se realiza mediante el método de indentación, que en el caso de las arcillas cerámicas resulta, en general, trazable con los resultados obtenidos mediante el método de la Cuchara de Casagrande.

Para determinar el límite líquido (L.L.) se realizan 3 ensayos con una consistencia, medida con el plasticímetro (figura 4) comprendida entre 0,8 y 1,25 N después de la homogeneización. La homogeneización consiste en amasar sepiolita con H₂O destilada y dejar reposar en bolsas de plástico durante 24 horas. Después se amasa la muestra durante cinco minutos para conseguir la homogeneización.

Para determinar el límite plástico (L.P.) se realizan otros 3 ensayos con una consistencia, medida con el plasticímetro, comprendida entre 11 y 16 N.



Figura 4: Plasticímetro.

4.1.2 Método de absorción de Rayos X (Sedigraph). Analisis granulométrico.

La distribución del tamaño de las partículas, en el caso de la fracción fina ($< 60\mu\text{m}$), se llevó a cabo mediante Absorción de Rayos X, utilizando un equipo de Sedigraph (figura 5), método muy preciso basado en la velocidad de sedimentación por gravedad inducida. Permite determinar los diferentes tamaños de partículas dispersadas en líquidos de propiedades conocidas. Su uso implica conocer la densidad real inicial de la sepiolita, para lo que se utilizó el picnómetro de Helio.

La picnometría de Helio es un método que permite determinar la densidad real de materiales sólidos en estado pulverulento midiendo la cantidad de Helio desplazado por la muestra de masa conocida.



Figura 5: Picnómetro de Helio (izquierda) y equipo Sedigraph (derecha).

El equipo Sedigraph proporciona una gráfica donde se muestra la distribución granulométrica de las diferentes fracciones de tamaño de partícula seleccionadas.

4.1.3 Método termodilatométrico

Es un ensayo fundamental en la caracterización de una arcilla. Mediante este análisis se pueden conocer las dilataciones y contracciones que tienen lugar durante la cocción de las arcillas o de mezclas de estas y establecer una curva de cocción acorde con las mismas.

De esta curva se puede deducir una serie de valores que constituyen una información valiosa sobre el contenido en cuarzo de la arcilla, sus condiciones de calentamiento y enfriamiento, su granulometría, plasticidad y contenido en fundentes.

Se pesan 25 g de sepiolita y se añade un 5-7 % de agua. Tras homogenizar la mezcla se realiza un prensado a 5 bares con la prensa neumática (figura 6).

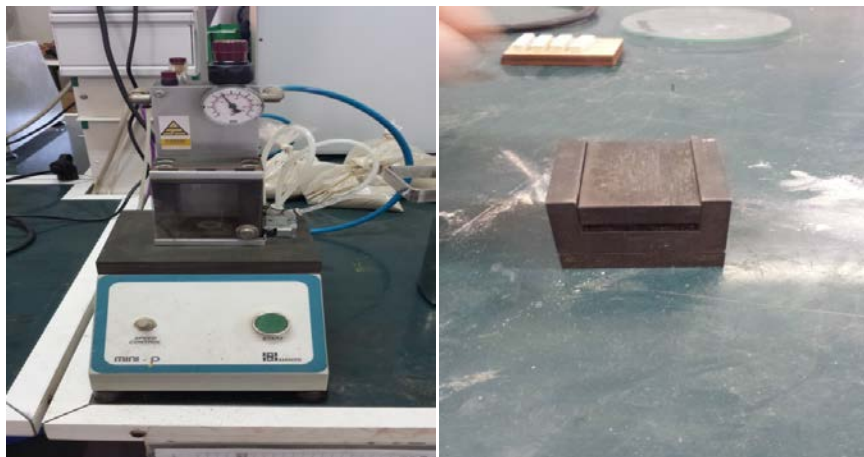


Figura 6: Prensa neumática a la izquierda y molde de conformado a la derecha.

A través de este prensado obtenemos unas probetas (figura 7), que se introducen en la estufa, aproximadamente 2 horas, para eliminar la humedad.

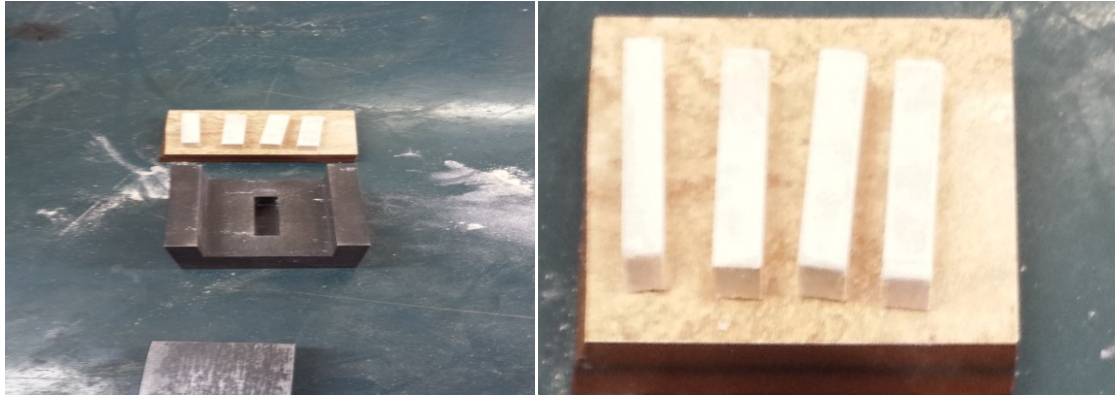


Figura 7: Probetas (mezcla de sepiolita y H₂O).

Una vez eliminada la humedad, se introducen las probetas en el dilatómetro (figura8).

El dilatómetro es un instrumento que sirve para medir el alargamiento que experimenta un cuerpo al incrementar la temperatura. La medición ayuda a encontrar el coeficiente de contracción o dilatación de un material en particular, a diferentes temperaturas.

El dilatómetro consta de un horno que se enfría con una bomba, y que contiene un portamuestras y un sensor de temperatura. Se introduce la probeta en el portamuestras y se inicia el ensayo.

El resultado es una gráfica en la que se representa el % de dilatación y la temperatura.



Figura 8: Dilatómetro.

4.2 Preparación de la mezclas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de la materia prima (Sepiolita) es complicado pensar en una aplicación cerámica tradicional, por ello se han preparado mezclas (Tabla 1), de Sepiolita con otras materias primas, a diferentes temperaturas, con el objetivo de obtener un material que pueda emplearse en cerámica.

MEZCLA 1 (MP15082)	MEZCLA 2 (MP15083)
20% Sepiolita + 80% Diatomita	70% Mezcla 1+ 30% Vidrio termosolar
975 °C	975 °C
1025 °C	1025 °C
1075 °C	1075 °C

Tabla 1: Mezcla de sepiolita con otras materias primas: barro diatomítico y vidrio termosolar.

4.2.1 Método de conformado mediante extrusión.

Se realiza la trituracion de la materia, en este caso de la diatomita y el VTS, después se molturan con molino de martillos (figura 9), la diatomita con un tamiz de 3 mm y el VTS de 1 mm.



Figura 9: Molino de martillos.

Y por último, antes de la extrusión, se realiza el amasado (figura 11) en una amasadora (figura 10) donde se introduce la mezcla correspondiente y se le va añadiendo H_2O destilada de forma progresiva entre un 15-20%.



Figura 10: Amasadora.



Figura 11: Amasado de la mezcla 1 (izquierda), amasado de la mezcla 2 (derecha).

La extrusora empleada es de tipo hélice (figura 12). El sistema de hélice es el más generalizado debido a que se logra una producción continua, se trabaja en vacío y se consigue una mejor homogeneización de la pasta. Una vez que se introduce el material, éste es desplazado, gracias a la hélice, a lo largo de la extrusora y pasa a través de una rejilla hasta llegar a la boquilla que le da la forma deseada al material obtenido (figura 13). Además, el churro ha de ser cortado manualmente mediante una espátula.



Figura 12: Extrusora.



Figura 13: Salida del material de la extrusora.

La consistencia, se mide con el penetrómetro de bolsillo (figura 14), el cual determina la resistencia a la penetración hasta conseguir una consistencia aproximada a $1,4\text{Kg/cm}^2$.



Figura 14: Control de la consistencia con el penetrómetro de bolsillo.

La consistencia es la cohesión y adhesión de las partículas de una determinada masa o conjunto de material y depende fundamentalmente de la humedad y la plasticidad.

En las arcillas magras (no plásticas), las consistencias máximas son menores, pero se alcanzan con más bajos porcentajes de agua que en las plásticas. Como, por otra parte, las condiciones de flujo del material arcilloso a través de la extrusora dependen básicamente de su consistencia, se comprende la necesidad de mantener

lo más constante posible la proporción de arcilla y desgrasantes en la mezcla, es decir, la plasticidad.

En definitiva, se puede decir que cuanto menos plástica sea la arcilla, mayor sensibilidad presentará a los cambios de humedad. Un porcentaje de humedad que para una arcilla plástica no suponga ninguna variación, en una magra puede dar lugar a un cambio en la consistencia y, por consiguiente, en las condiciones de flujo a través del molde. Por lo tanto, si varía el contenido de humedad y la plasticidad de la arcilla, varía la consistencia.

Se obtuvieron un total de 50 probetas (figura 15) para cada mezcla, de 120×28×17 mm aproximadamente.



Figura 15: Probetas de la mezcla 1 secas (de color más claro) y probetas de la mezcla 2 húmedas (más oscuras).

Para los ensayos (tanto en seco como en cocido) las probetas se sitúan en bandejas frente a un ventilador durante unas 24 h aproximadamente. Es importante que las bandejas sean de rejillas para conseguir que la humedad no quede retenida en la bandeja y se acumule en la base de la probeta. Con este paso se consigue que cuando las probetas entren en la estufa (110 °C) ya hayan perdido buena parte de la humedad. Posteriormente, se introducen las probetas en la estufa para su secado.

4.3 Caracterización de las probetas

- Agua de amasado y contracción lineal de secado.

Inmediatamente después de ser extrusionadas (es decir, antes de que inicien el secado), se pesan cuatro probetas de cada mezcla (MH).

Tras secarlas en la estufa, se dejan enfriar en un desecador y de nuevo se pesan (MS). Por último, se marcan con el “patrón del comparador” (100 mm) (LS).

El comparador (figura 16) nos indica la distancia que hay entre las incisiones punteadas, lo que nos permitirá conocer la contracción que ha experimentado la probeta durante el secado.



Figura 16: Comparador patrón de 100 mm.

-Densidad (ρ) aparente en seco y en cocido.

Los métodos más comúnmente empleados en la industria cerámica para la determinación de la densidad aparente de piezas consisten en pesar la pieza y determinar el volumen de la misma basándose en el principio de Arquímedes, es decir, el peso de volumen desalojado durante la inmersión. El líquido más empleado para realizar estas pruebas de inmersión es el mercurio, puesto que es el único líquido que, debido a su alta densidad, no moja la cerámica y, por lo tanto, es una medida directa del volumen real desalojado. Este método tiende a desaparecer debido a la gran toxicidad que presenta el mercurio.

El equipo de determinación de la densidad aparente (figura 17) consta de un sistema de inmersión de la pieza y de un recipiente o cubeta de mercurio que está situado sobre una báscula de precisión 0,01 g.



Figura 17: Equipo de inmersión en mercurio.

El procedimiento consiste en pesar las probetas (M pieza) y en medir en mercurio el empuje de las probetas para calcular la densidad aparente (DAP).

El procedimiento para el cálculo de la densidad aparente de las probetas cocidas es idéntico al seguido para el de las probetas en seco. La única diferencia es que en la densidad aparente en seco se pesan nueve probetas por cada mezcla, mientras que para la densidad aparente en cocido se pesan tres probetas a $975\text{ }^{\circ}\text{C}$, tres probetas a $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tres probetas a $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$.

-Resistencia mecánica a la flexión en seco y en cocido.

La resistencia mecánica de una arcilla se determina hallando su resistencia a la flexión (flexión: encorvamiento transitorio que experimenta un sólido por la acción de una fuerza que lo deforma elásticamente) en un equipo de indentación (plasticímetro).

En primer lugar, se mide el largo y el ancho de cinco probetas secas para el caso de la flexión en seco y para la flexión en cocido se miden cinco probetas por temperatura ($975\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$) con el Pie de Rey (figura 18). A continuación se pesan, anotándose todas las medidas en el registro correspondiente.



Figura 18: Pie de Rey.

Para medir la resistencia mecánica en el plasticímetro (figura 19), se debe comprobar que el rodillo superior se encuentre centrado y perfectamente paralelo con respecto a los dos rodillos inferiores. Distancia entre rodillos: 100 mm en seco y en cocido 100 mm a 975 °C, 90 mm a 1025 °C y 80 mm a 1075 °C / Velocidad de rotura: 10 mm/min en seco y 5 mm/min en cocido.

Una vez situada la probeta sobre el puente de flexión centrada sobre los rodillos del soporte, se aproxima el apoyo superior (mediante las teclas del equipo) hasta que se encuentre a unos 2 mm de la pieza. Se inicia el ensayo introduciendo los valores de espesor y anchura de la probeta tras lo cual la cruceta descenderá. El equipo se detiene automáticamente cuando detecta la rotura de la probeta.

Se anota la carga de rotura: F_{MAX} (N), y R_{SECO} (Kg/cm^2) de cada probeta que ha calculado automáticamente el equipo.



Figura 19: Plasticímetro empleado.

-Contracción lineal de cocción.

El cálculo de este parámetro se realiza automáticamente (mediante sistema informático) teniendo en cuenta los datos introducidos para la densidad aparente y la pérdida del peso en cocción.

-Absorción de agua.

Se pesan tres probetas secas (MS) por cada temperatura de cocción (975 °C, 1025 °C y 1075 °C) correspondiente a cada mezcla.

Se determina la absorción de agua de las probetas cocidas. Para ello, se sumergen las probetas en baño de agua hirviendo (figura 20) durante dos horas; se enfrían dentro del baño media hora y, posteriormente, se continúan enfriando las probetas en una bandeja con agua fría. Se secan superficialmente con un paño húmedo y se pesan (M HIDRA) anotando los datos.



Figura 20: Inmersión de probetas para la determinación de absorción de agua.

-Pérdida de peso en cocción.

Se pesan tres probetas secas por cada temperatura de cocción antes (MO) y después de la cocción (Mf), y se halla la diferencia.

4.4 Difracción de Rayos X (XRD).

Para la caracterización mineralógica de la materia prima y de las probetas obtenidas se ha utilizado un Difractómetro de rayos X (figura 21) para muestras pulverizadas

Brucker-Siemens D5000, del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén.

El equipo dispone de un generador de rayos X fijo, con tubos con ánodo de cobre y de cobalto intercambiables, y un goniómetro unido a un soporte de muestra y a un detector de centelleo. El goniómetro es de geometría $\theta/2\theta$. El equipo está conectado a un ordenador de control que dispone del paquete del software "Diffrac Plus" para la adquisición de datos y "Diffplus Eval" para el tratamiento y evaluación de los datos de difracción.

El objetivo de analizar mediante difracción de rayos X, de polvo una sustancia, es identificar las fases cristalinas presentes mediante la comparación de los datos obtenidos con los tabulados.

Al incidir los rayos X en la muestra, estos son dispersados. Las direcciones privilegiadas en las que se produce la difracción están determinadas por la geometría de las redes cristalinas de las fases minerales presentes, es decir, por la celdilla unidad que las caracteriza. En el caso de material pulverizado, asumiendo que la orientación de todos los cristales que forman el polvo es perfectamente aleatoria, las direcciones privilegiadas forman superficies con forma de envolvente cónica con ángulos θ característicos, por lo que es suficiente con registrar la difracción en un solo plano, variando el ángulo que forman el haz de rayos X, la muestra y el detector.

Los datos se presentan como una gráfica de intensidad de señal recogida (rayos dispersados) frente al ángulo 2θ .



Figura 21: Difractómetro de rayos X empleado.

4.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Esta técnica se aplicó después de la obtención de los difractogramas. Este instrumento (figura 22) permite establecer asociaciones de minerales, además de obtener la composición química de los minerales y poder observar su textura de forma detallada a escala micrométrica. El microscopio electrónico de barrido (SEM) de la Universidad de Jaén, modelo MERLIN de Carl Zeiss, con capacidad analítica EDX y WDX de Oxford, es un sistema de alta resolución que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis. Consta de un cañón de emisión de electrones, que permite una resolución máxima de la imagen en electrones secundarios (SE) de 0,8 nm a 15 Kv, de 1,4 nm a 1kv y 2,4 nm a 0,2 Kv; el rango de potencial de aceleración está comprendido entre 0,02 V y 30 kV. Esta técnica se basa en barrer con un haz de electrones sobre un área de la muestra, mientras en el monitor se visualiza la imagen a escala de grises.

Lo que se obtiene es un espectro con la composición de elementos de cada mineral. Este análisis permite verificar la identificación del mineral llevada a cabo mediante los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X además de inferir aspectos de carácter microanalítico y microestructural.



Figura 22: Microscopio electrónico de barrido empleado en este estudio.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización tecnológica de la materia prima y mezclas.

5.1.1 Materia prima.

- Plasticidad: Limite Líquido y Plástico de Atterberg.

	REF	m _v (g)	m _{v+sh} (g)	Consistencia (N)	m _{v+ss} (g)	H (%)	a	b		Límites (%)	IP (%)
L.L.	1	35,09	58,61	2,46	42,12	234,6	20,62	-3,6207	L.L.	297,3	194,0
	2	38,51	57,67	2,49	44,27	232,6					
	3	30,54	49,29	2,26	36,17	233,0					
L.P.	1	38,85	49,72	19,33	43,60	128,8			L.P.	103,3	
	2	32,45	44,03	22,20	37,59	125,3					
	3	34,46	54,17	23,03	43,09	128,4					

Tabla 2: Datos obtenidos de los límites de Atterberg, limite líquido (L.L.), limite plástico (L.P.) y el índice de plasticidad (I.P.).

Los límites de Atterberg y el índice de plasticidad se determinan a partir de las parejas de valores consistencia/humedad (figura 23).

La consistencia es la fuerza del indentador en el momento en el que se ha introducido completamente la parte cónica del mismo.

Por otro lado, el contenido de agua se calcula a partir de la expresión:

$$H = \frac{M_{v+sh} - M_{v+ss}}{M_{v+ss} - M_v} \cdot 100$$

Donde :

H = contenido de agua de la muestra (%).

M_{v+sh}= masa del vaso + masa del sólido húmedo (g).

M_{v+ss} = masa del vaso + masa del sólido seco (g).

M_v= masa del vaso (g).

Los datos experimentales se ajustan a la siguiente ecuación:

$$\ln W = A + B \ln H$$

Donde W = consistencia, A y B = parámetros de ajuste.

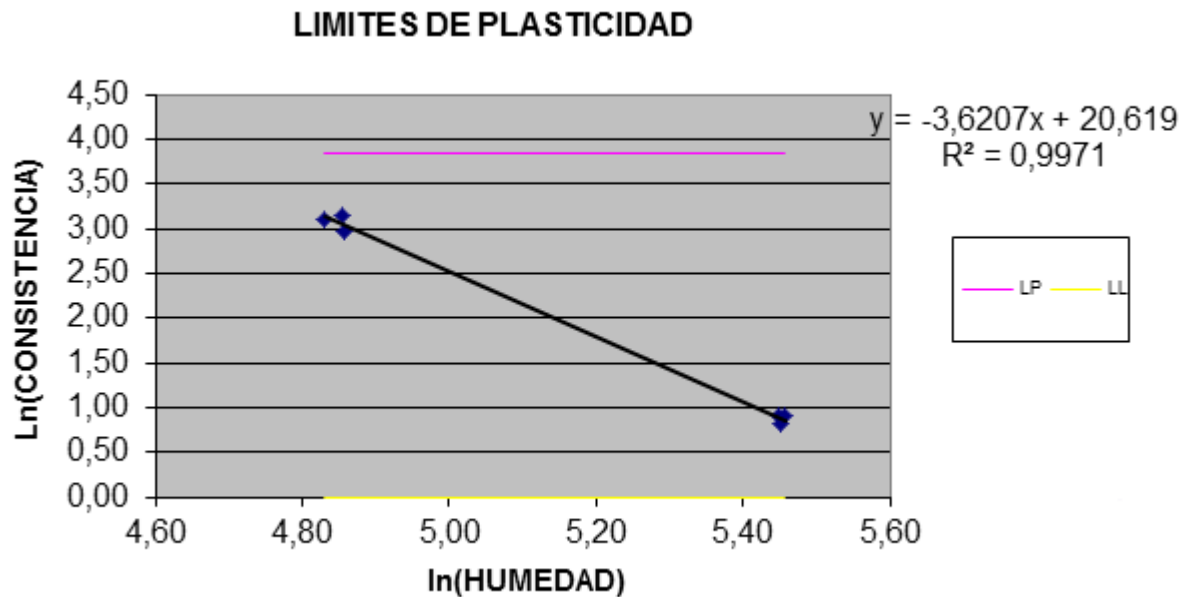


Figura 23: Representación gráfica de la consistencia frente a la humedad.

Los resultados determinados mediante el método de indentación son (Tabla 2):

Límite Líquido: **297,3** % H₂O

Límite Plástico: **103,3** % H₂O

Índice de Plasticidad: **194,0** % H₂O

Los resultados indican que la Sepiolita es un material que presenta una elevada plasticidad. A continuación se muestra (Tabla 3) los valores del L.L., L.P., y I.P. de las arcillas de bailén para comparar y ver la alta plasticidad de la Sepiolita.

Arcilla	L.L.	L.P.	I.P.
Blanca	45,4	15,5	29,9
Rubia	32,8	11,1	21,7
Negra	38,8	18,6	20,2
Roja	25,6	14,1	11,5

Tabla 3: Valores de plasticidad de las arcillas de Bailén, límite líquido (L.L.), límite plástico (L.P.) y el índice de plasticidad (I.P.).

- Análisis granulométrico (Sedigraph).

El valor de densidad absoluta (picnometría de Helio) es de 1.86 ± 0.01 g/cm³.

Se muestra en la siguiente figura (figura 24) la distribución granulométrica de las diferentes fracciones de tamaño de partícula seleccionadas. Destaca que aproximadamente el 77% de la muestra presenta un tamaño inferior a 0,5 μm .

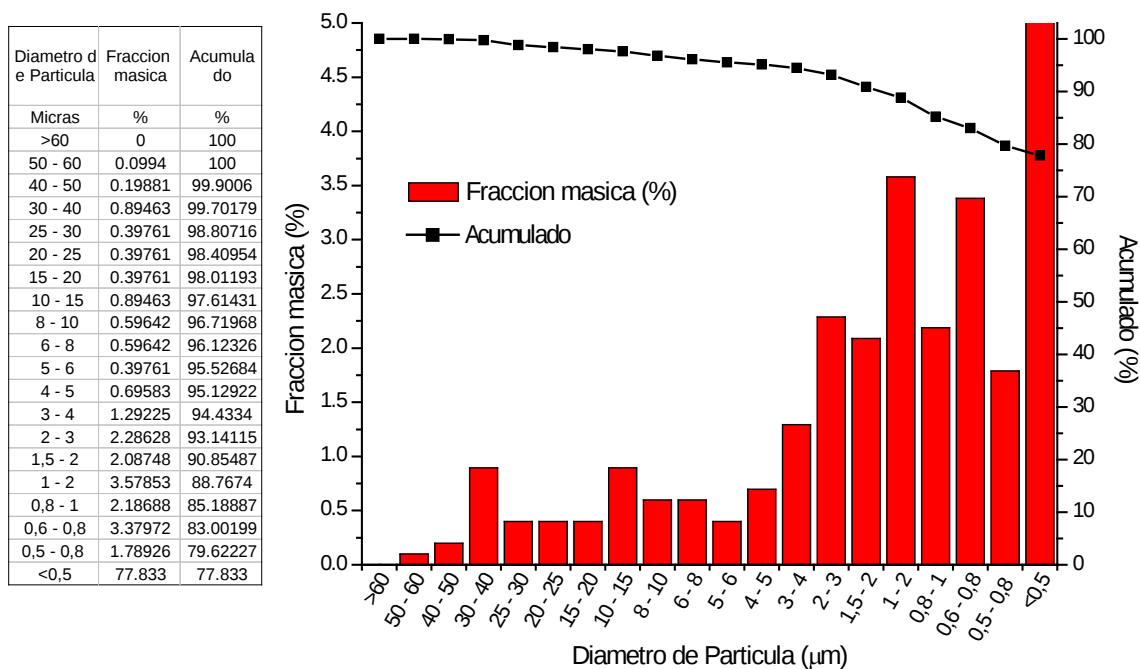


Figura 24: Distribución granulométrica de las diferentes fracciones de tamaño de partículas.

- Dilatometría

En la siguiente Figura (figura 25), se representa la curva de dilatación/contracción de la sepiolita MP15073 con la temperatura, así como la correspondiente derivada, hasta una temperatura máxima de 1050 $^{\circ}\text{C}$ y 1200 $^{\circ}\text{C}$.

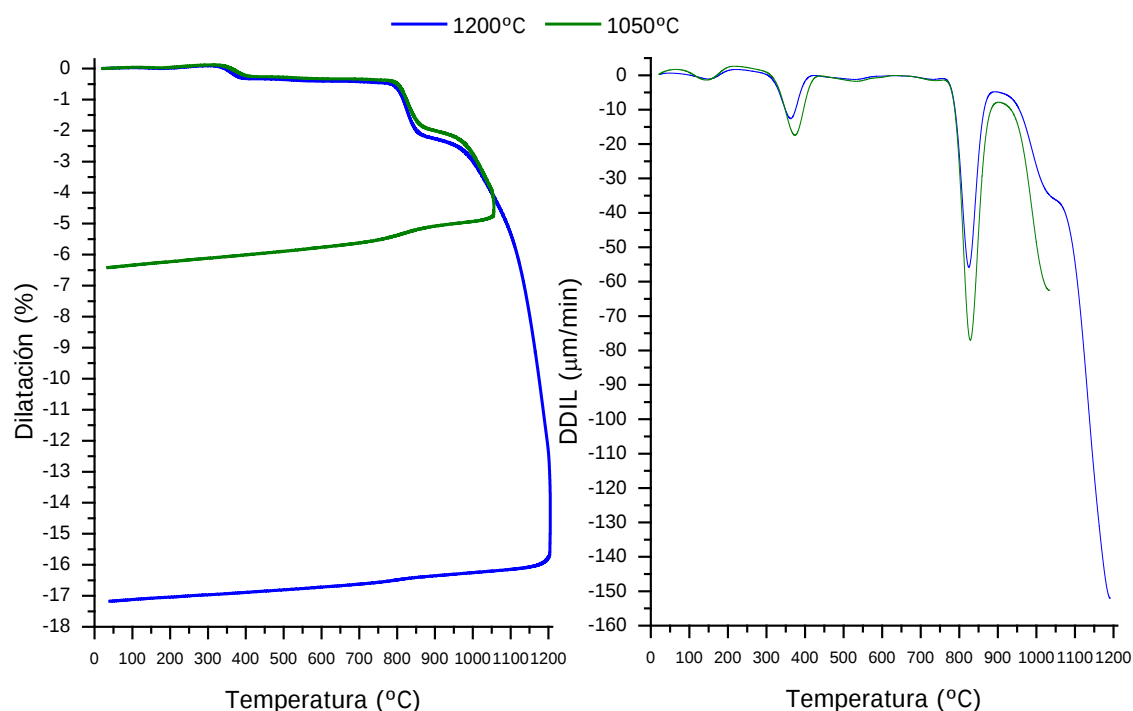


Figura 25: Dilatometría de la materia prima (sepiolita) hasta 1050 °C y 1200 °C.

Se observa en primer lugar que la dilatación durante las primeras etapas de calentamiento es mínima, lo que indica que se trata de una materia prima con un comportamiento muy refractario durante esas etapas. Posteriormente, se inicia una primera contracción a partir de aproximadamente 340 °C. A partir de esta temperatura no se observan modificaciones dimensionales significativas hasta aproximadamente 825 °C, momento en el que se produce una brusca contracción de aproximadamente el 1,5 %. Finalmente, el material comienza de nuevo a contraer a partir de unos 950 °C, alcanzando una velocidad máxima de contracción en torno a 1030 °C. La contracción total de la pieza, hasta la temperatura de ensayo seleccionada, es de aproximadamente el 6,5 %.

Resulta además de interés resaltar que la probeta ensayada en el dilatómetro mantiene tras el tratamiento a 1050 °C una elevada porosidad y no muestra signos evidentes de fusión (figura 26). Este aspecto revelaría que las transformaciones y contracciones observadas responden más a un proceso de transformación de fases cristalinas que a un proceso de vitrificación.



Figura 26: Probeta de sepiolita utilizada en el dilatómetro.

En la gráfica anterior se muestra como en el ensayo realizado hasta 1200 °C, aparece un proceso de desaceleración en el proceso de contracción entre 1025°C y 1075 °C, el cual era imperceptible en el ensayo realizado hasta 1050 °C. Es de destacar que tras la realización del ensayo hasta 1200 °C, la muestra de sepiolita no presenta signos evidentes de vitrificación, al igual que ocurría en el ensayo realizado hasta 1050 °C.

5.1.2 Mezclas.

- Conformado por extrusión

Obtenemos como resultado 50 probetas para la mezclas MP15082 y MP15083 de dimensiones 120x28x17 mm aproximadamente.

La siguiente figura (figura 27) muestra con detalle las probetas conformadas.



Figura 27: Probetas de las dos tipos de mezclas obtenidas por extrusión.

- Dilatometría

En la figura siguiente se muestra las dilatometrías de las mezclas conformadas hasta 1100 °C.

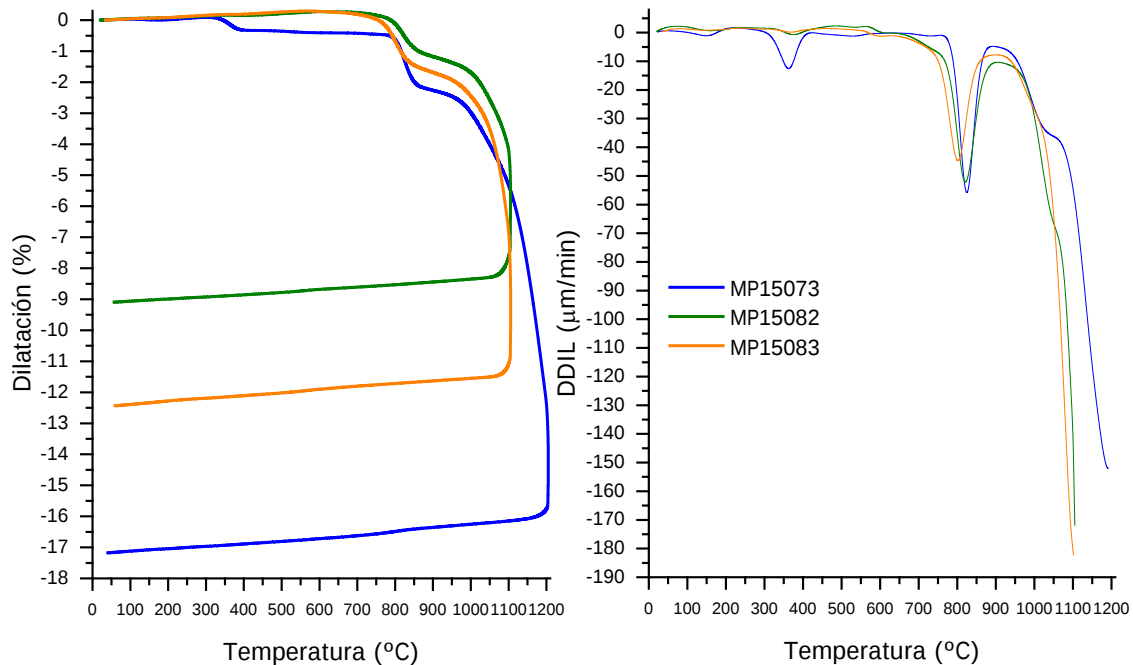


Figura 28: Dilatometría de las mezclas conformadas hasta 1100 °C.

El comportamiento dilatométrico de las mezclas estudiadas es similar al comportamiento de la sepiolita, diferenciándose en que en ambas mezclas presentan una pequeña contracción en torno a los 700 °C debido a la descarbonatación del barro diatomítico, tal y como muestran las curvas DDIL, justo antes de la segunda contracción importante que sufren debido a la sepiolita presente en las mezclas. Además, el proceso de desaceleración de la contracción entre 1025 °C y 1075 °C, que aparece en la sepiolita, se muestra en la mezcla MP15082 mientras que en la mezcla con VTS, prácticamente no se manifiesta. Este hecho justifica que hasta 1050 °C, la velocidad de contracción sea mayor en la mezcla MP15082, mientras que a partir de dicha temperatura, la mezcla MP15083 presente mayor velocidad de contracción, siendo por tanto una mezcla más fundente.

Como muestran las curvas representadas en la figura anterior, la mezcla MP15083, presenta una mayor fundencia que la mezcla MP15082, ya que la contracción total experimentada por dichas mezclas durante el análisis termodilatométrico realizado hasta 1100 °C es del 12,4% y 9,1% respectivamente.

- Agua de amasado

El agua de amasado es la diferencia entre la masa en verde (masa de las probetas recién salidas de la extrusora) y masa seca (masa de las probetas secadas en la estufa a 105 °C). Es decir, es la cantidad de agua añadida a la mezcla de arcillas para ser conformada mediante extrusión.

Los valores normales de agua de amasado (humedad de moldeo) para la fabricación de materiales cerámicos mediante extrusión oscilan entre el 18% y el 25% de humedad.

Se muestra a continuación (Tabla 4) valores de agua de amasado que se obtienen como valor medio de 4 determinaciones. La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Agua de Amasado} = \frac{\text{Masa Verde} - \text{Masa Seco}}{\text{Masa Seco}} \times 100$$

Agua de Amasado				
Mezcla	Probeta	Masa Verde (g)	Masa Seco (g)	Agua Amasado (%)
MP15082	1	99,17	63,34	56,6
	2	99,09	63,20	56,8
	3	99,88	63,56	57,1
	4	99,19	63,13	57,1
				56,9 ± 0,6
MP15083	1	104,78	72,83	43,9
	2	104,85	72,68	44,3
	3	105,34	73,19	43,9
	4	104,99	72,92	44,0
				44,0 ± 0,2

Tabla 4: Datos obtenidos de agua de amasado de las mezclas conformadas en seco.

Se observa que la mezcla MP15083 presenta menos cantidad de agua de amasado (44%) que en la mezcla MP15082 (56,9%) debido a dos factores, 1) presenta menor cantidad de sepiolita en su formulación, y 2) tiene en su composición vidrio termosolar, el cual es un material que carece de plasticidad actuando en la mezcla como desgrasante. Estos dos hechos hacen que se reduzca el agua de amasado con respecto a la mezcla MP15082).

- Contracción lineal de secado

A medida que se desarrolla la operación de secado, el agua superficial eliminada se reemplaza por el agua proveniente del interior de las piezas. Debido a ello, las

partículas se van acercando, de modo que se produce una contracción. Al final, sucede una situación en la que ya no es posible extraer más agua, pues se ha alcanzado el estado de equilibrio. Así es importante conocer la contracción de secado de la arcilla para prevenir roturas o fisuras en esta operación, sobre todo en los ciclos de secado rápido.

Según Bueno y Álvarez (2008) los valores de contracción de secado normales para materiales cerámicos oscilan entre el 4% y 7%. Cuanto más bajo sea el valor, menor riesgo de que aparezcan patologías (fisuras, deformaciones...) en las piezas durante el proceso de secado.

A continuación, se muestran los valores de contracción de secado (Tabla 5), como valor medio de 4 determinaciones. La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Contracción de Secado} = \frac{\text{Longitud Verde} - \text{Longitud Seco}}{\text{Longitud Seco}} \times 10$$

Contracción de Secado				
Mezcla	Probeta	Longitud Verde (mm)	Longitud Seco (mm)	Contracción de Secado (%)
MP15082	1	100,0	94,0	6,4
	2	100,0	94,0	6,4
	3	100,0	94,2	6,2
	4	100,0	93,9	6,5
				6,4 ± 0,1
MP15083	1	100,0	94,7	5,6
	2	100,0	94,5	5,8
	3	100,0	94,6	5,7
	4	100,0	94,6	5,7
				5,7 ± 0,1

Tabla 5: Datos obtenidos para la contracción lineal de secado de las mezclas conformadas en seco.

Se observa que en la mezcla MP15083 presenta un valor más bajo de contracción de secado (5,7%) que la mezcla MP15082 (6,4%), por lo que la muestra MP15083 presentaría menor riesgo de roturas, fisuras, etc.

- Densidad aparente en seco

Es una medida de compacidad, que es una de las propiedades más importantes de la pieza moldeada, ya que determina su comportamiento en las diferentes etapas del proceso cerámico y ejerce una marcada influencia, tanto sobre las propiedades de la

pieza cruda (resistencia mecánica, permeabilidad, etc.), como sobre las propiedades del producto cocido (tamaño, absorción de agua, etc).

La compacidad no es un parámetro que se utilice para interpretar los resultados en este tipo de materiales, aunque se puede utilizar, pero no es el adecuado.

A continuación, se muestran los valores de densidad aparente en seco de las mezclas conformadas (Tabla 6), obtenidos como valor medio de 9 determinaciones.

La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Densidad Aparente en Seco} = \frac{\text{Masa Seca} \times \text{Densidad Hg (13,63}^g/cm^3)}{\text{Empuje Seco}}$$

Densidad Aparente en Seco				
Mezcla	Probeta	Masa Seco (g)	Empuje Seco (g)	Densidad Aparente Seco (g/cm ³)
MP15082	1	63,34	696,6	1,25
	2	63,20	694,0	1,25
	3	63,56	698,2	1,25
	4	63,13	693,8	1,24
	5	63,69	696,8	1,25
	6	63,21	691,6	1,25
	7	63,64	697,6	1,24
	8	63,72	696,6	1,25
	9	63,47	695,0	1,24
MP15083	1	72,83	715,2	1,39
	2	72,68	714,6	1,39
	3	73,19	718,2	1,39
	4	72,92	717,0	1,39
	5	73,51	718,2	1,40
	6	72,85	713,8	1,39
	7	73,26	716,2	1,39
	8	73,09	714,2	1,39
	9	72,95	713,0	1,39

Tabla 6: Datos obtenidos de la densidad aparente de las mezclas conformadas en seco.

Se observa que la mezcla MP15083 presenta mayor densidad aparente en seco por lo tanto mayor compacidad (1,39%) que la muestra MP15082 (1,25%).

- Resistencia mecánica a flexión en seco

Los valores de resistencia a flexión en seco se utilizan para ver si es posible utilizar la mezcla de arcillas conformada dentro de un proceso industrial de fabricación, es decir para determinar su viabilidad técnica, ya que el material necesita una

resistencia mínima para que pueda ser manipulado mecánicamente dentro de un proceso de fabricación industrial.

El valor mínimo de resistencia a flexión en seco debe ser superior a 30 Kg/cm² (Bueno y Álvarez, 2008).

A continuación, se muestran los valores de resistencia a flexión en seco de las mezclas conformadas (Tabla 7), obtenidos como valor medio de 5 determinaciones.

La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Resistencia a Flexión} = \frac{3 \times \text{Fuerza} \times \text{Separación Rodillos}}{2 \times \text{Anchura} \times \text{Espesor}^2} \times \frac{100}{9,81}$$

Resistencia a Flexión en Seco						
Mezcla	Prob.	Separación Rodillos (mm)	Anchura (mm)	Espesor (mm)	Fuerza (N)	Resistencia a Flexión Seco (Kg/cm ²)
MP15082	11	100	27,47	16,52	143,4	29
	12		27,31	16,54	163,7	34
	13		27,33	16,56	168,0	34
	14		27,49	16,84	150,4	29
	15		27,42	16,66	168,8	34
MP15083	11	100	27,61	16,94	145,8	28
	12		27,81	16,80	131,6	26
	13		27,83	17,00	150,2	29
	14		27,87	16,77	138,8	27
	15		27,61	16,78	153,6	30

Tabla 7: Datos obtenidos de la resistencia mecánica a flexión de las mezclas conformadas en seco.

Se Observa que la mezcla MP15082 presenta una resistencia a flexión mayor (32 Kg/cm²), resistencia mínima que debe presentar para que pueda ser manipulado mecánicamente dentro de un proceso de fabricación industrial, mientras que la muestra MP15083 no presenta una resistencia mínima (28 Kg/cm²).

- Contracción lineal en cocido

Esta contracción indica la capacidad de densificación del material, es decir a mayor contracción de cocción mayor será la densidad y la resistencia del material y menor será su capacidad de absorción de agua. Físicamente esta contracción indica la cantidad de fase líquida que se forma la cual va rellenando los poros. A mayor contracción, mayor fase líquida que rellena los poros, lo que produce una

disminución del volumen total de la pieza y por tanto un aumento de la densidad del material.

Los valores de contracción en cocido normales para materiales cerámicos son <2% para la fabricación de materiales porosos para revestir (ladrillos) y >2% para materiales gresificados (Bueno y Alonso, 2008).

A continuación, se muestran los valores de Contracción Lineal de Cocción de las mezclas conformadas (Tabla 8), obtenidos como valor medio de 3 determinaciones.

La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Contracción Lineal de Cocción} = \frac{1}{3} \times \frac{\text{Empuje Seco} - \text{Empuje Cocido}}{\text{Empuje Seco}} \times 100$$

Contracción Lineal de Cocción					
Mezcla	Probeta	T (°C)	Empuje Seco (g)	Empuje Cocido (g)	Contracción Lineal de Cocción (%)
MP15082	1	975	696,6	613,4	4,0
	2		694,0	612,2	3,9
	3		698,2	616,0	3,9
	4	1025	693,8	558,0	6,5
	5		696,8	554,6	6,8
	6		691,6	553,0	6,7
	7	1075	697,6	354,8	16,4
	8		696,6	346,4	16,8
	9		695,0	353,0	16,4
MP15083	1	975	715,2	617,6	4,5
	2		714,6	612,6	4,8
	3		718,2	614,8	4,8
	4	1025	717,0	484,2	10,8
	5		718,2	490,6	10,6
	6		713,8	479,4	10,9
	7	1075	716,2	421,0	13,7
	8		714,2	419,0	13,8
	9		713,0	416,4	13,9

Tabla 8: Datos obtenidos de contracción lineal de las mezclas conformadas en cocido.

Se observa que en la mezcla MP15083 tiene mayor contracción y por lo tanto mayor resistencia a 975 °C y 1025 °C debido a la presencia de vidrio termosolar, el cual a esas temperaturas sea fundido mientras que en la mezcla MP15082 a 1075 °C la contracción es mayor debido a la contracción de la sepiolita (mayor cantidad de sepiolita).

- Densidad aparente en cocido

Al igual que la densidad aparente en seco es una medida de la compacidad.

A continuación, se muestran los valores de Densidad Aparente en Cocido de las mezclas conformadas (Tabla 9), obtenidos como valor medio de 3 determinaciones.

$$\text{Densidad Aparente en Cocido} = \frac{\text{Masa Cocido} \times \text{Densidad Hg} (13,63 \frac{g}{cm^3})}{\text{Empuje Cocido}}$$

Densidad Aparente en Cocido					
Mezcla	Probeta	T (°C)	Masa Cocido (g)	Empuje Cocido (g)	Densidad Aparente Cocido (g/cm³)
MP15082	1	975	53,55	613,4	1,19
	2		53,29	612,2	1,19
	3		53,65	616,0	1,19
	4	1025	53,17	558,0	1,30
	5		53,38	554,6	1,31
	6		52,93	553,0	1,30
	7	1075	53,28	354,8	2,05
	8		53,28	346,4	2,10
	9		53,11	353,0	2,05
MP15083	1	975	64,79	617,6	1,43
	2		64,73	612,6	1,44
	3		65,15	614,8	1,44
	4	1025	64,82	484,2	1,82
	5		65,17	490,6	1,81
	6		64,63	479,4	1,84
	7	1075	65,00	421,0	2,10
	8		64,87	419,0	2,11
	9		64,67	416,4	2,12

Tabla 9: Datos obtenidos de la densidad aparente de las mezclas conformadas en cocido.

Se observa que la muestra MP15083 presenta mayor densidad aparente en cocido y por lo tanto mayor compacidad (1,44%; 1,82% y 2,11%) que la muestra MP15082 (1,19%; 1,31%; 2,06%).

- Resistencia mecánica a flexión en cocido

Es un parámetro muy importante para evaluar las características del producto final obtenido y comprobar que su comportamiento mecánico es acorde al tipo de producto fabricado.

Los valores de resistencia a flexión en cocido indican el valor de la resistencia que tiene el material: <50 Kg/cm² resistencia muy baja, 50-100 Kg/cm² resistencia

aceptable, 100-150 Kg/cm² resistencia normal, >150 Kg/cm² resistencia muy alta y >2000 Kg/cm², resistencia para materiales gresificados. A mayor capacidad de absorción de agua menor resistencia a flexión en cocido. A mayor densidad en cocido mayor resistencia.

A continuación, se muestran los valores de Resistencia a Flexión en Cocido de las mezclas conformadas (Tabla 10), obtenidos como valor medio de 5 determinaciones.

$$\text{Resistencia a Flexión} = \frac{3 \times \text{Fuerza} \times \text{Separacion Rodillos}}{2 \times \text{Anchura} \times \text{Espesor}^2} \times \frac{100}{9,81}$$

Resistencia a Flexión en Cocido							
Mezcla	Prob.	T (°C)	Sep. Rodillos (mm)	Espesor (mm)	Anchura (mm)	Fuerza (N)	Resistencia a Flexión (Kg/cm ²)
MP15082	21	975	100	15,86	26,22	367,6	85
	22			15,84	26,32	320,2	74
	23			15,78	26,21	371,6	87
	24			15,90	26,22	341,4	79
	25			15,83	26,21	338,2	79
	31	1025	90	15,06	24,87	571,2	139
	32			15,21	24,80	584,2	140
	33			15,24	25,80	472,6	109
	34			15,44	25,60	498,4	112
	35			15,24	25,10	489,6	116
	41	1075	80	12,54	21,12	945,2	348
	42			12,47	21,03	1299,2	486
	43			12,51	21,06	1108,8	412
	44			12,60	21,22	1211,6	440
	45			12,74	21,01	1018,6	365
MP15083	21	975	90	15,91	26,34	464,0	96
	22			15,89	26,30	460,2	95
	23			15,90	26,40	505,0	104
	24			15,92	26,52	404,4	83
	25			15,96	26,27	460,4	95
	31	1025	90	14,16	23,68	861,6	250
	32			14,29	23,65	816,8	233
	33			14,22	23,76	750,4	215
	34			14,49	23,95	758,2	207
	35			14,38	23,74	806,2	226
	41	1075	80	13,53	22,70	1279,0	376
	42			13,56	22,61	1340,4	394
	43			13,53	22,71	1366,8	402
	44			13,54	22,76	1256,8	368
	45			13,59	22,63	1125,8	329

Tabla 10: Datos obtenidos de la resistencia mecánica a la flexión de las mezclas conformadas en cocido.

Se observa que la mezcla MP15083 presenta valores más altos de resistencia (95, 226 y 374 Kg/cm²), que la mezcla MP15082 (81, 123 y 410 Kg/cm²).

- Absorción de agua

Proporciona información para la formulación y ajuste de las pastas destinadas a la fabricación cerámica estructural.

Los valores de absorción de agua indican de forma indirecta la porosidad del material, ya que el agua absorbida por el material tiene que ocupar un espacio y ese espacio es el poro del material. Por tanto, cuanto mayor capacidad de absorción de agua tenga un material mayor será su porosidad.

Los valores normales para materiales cerámicos de construcción son del 12%-25% para materiales porosos a revestir (ladrillos), <6% para materiales gresificados e <0.5% para porcelanas.

A continuación, se muestran los valores de Absorción de Agua de las mezclas conformadas (Tabla 11), obtenidos como valor medio de 3 determinaciones.

$$\text{Absorción de Agua} = \frac{\text{Masa Hidratada} - \text{Masa Cocido}}{\text{Masa Cocido}} \times 100$$

Absorción de Agua					
Mezcla	Probeta	T (°C)	Masa Cocido (g)	Masa Hidratada (g)	Absorción de Agua (%)
MP15082	1	975	53,55	76,76	43,3
	2		53,29	76,47	43,5
	3		53,65	76,95	43,4
	4	1025	53,17	72,79	36,9
	5		53,38	72,49	35,8
	6		52,93	72,24	36,5
	7	1075	53,28	56,27	5,6
	8		53,28	55,31	3,8
	9		53,11	55,30	4,1
MP15083	1	975	64,79	85,64	32,2
	2		64,73	85,27	31,7
	3		65,15	85,68	31,5
	4	1025	64,82	75,58	16,6
	5		65,17	76,22	17,0
	6		64,63	74,98	16,0
	7	1075	65,00	65,48	0,7
	8		64,87	65,35	0,7
	9		64,67	65,11	0,7

Tabla 11: Datos obtenidos de absorción de agua de las mezclas conformadas.

Se observa que la mezcla MP15082 presenta mayor capacidad de absorción de agua y por tanto más porosidad (43,4%; 36,4% y 4,5%) que la mezcla MP15083, que presenta menos capacidad de absorción de agua (31,8%; 16,5% y 0,7%).

- Pérdida de peso en cocido

Las pérdidas de peso que sufre un material durante su cocción son:

La eliminación de la humedad y el agua ligada (eliminación producida hasta aprox. los 200 °C).

La combustión/oxidación de la materia orgánica (entre 200 °C y 450 °C).

La deshidroxilación de los minerales arcillosos (entre 450 °C y 700 °C).

La descomposición de los carbonatos (entre los 700 °C y 850 °C).

A continuación, se muestran los valores de Pérdida de Peso en Cocción de las mezclas conformadas (Tabla 12), obtenidos como valor medio de 3 determinaciones.

$$\text{Pérdida de Peso en Cocción} = \frac{\text{Masa Seca} - \text{Masa Cocido}}{\text{Masa Seca}} \times 100$$

Pérdida de Peso en Cocción					
Mezcla	Probeta	T (°C)	Masa Seca (g)	Masa Cocido (g)	Pérdida de Peso en Cocción (%)
MP15082	1	975	63,67	53,55	15,9
	2		63,46	53,29	16,0
	3		63,79	53,65	15,9
	4	1025	63,35	53,17	16,1
	5		63,69	53,38	16,2
	6		63,21	52,93	16,3
	7	1075	63,64	53,28	16,3
	8		63,72	53,28	16,4
	9		63,47	53,11	16,3
MP15083	1	975	73,04	64,79	11,3
	2		72,88	64,73	11,2
	3		73,38	65,15	11,2
	4	1025	73,09	64,82	11,3
	5		73,51	65,17	11,3
	6		72,85	64,63	11,3
	7	1075	73,26	65,00	11,3
	8		73,09	64,87	11,2
	9		72,95	64,67	11,4

Tabla 12: Datos obtenidos de la pérdida de peso de las mezclas conformadas en cocido.

Se observa que la mezcla MP15082 presenta mayor pérdida de peso (15,9%; 16,2% y 16,3%) debido a la mayor cantidad de carbonatos que hay en la mezcla, este aporte de carbonatos lo hace el barro diatomítico, donde se presenta en mayor cantidad que en la mezcla MP15083 (11,2%; 11,3% y 11,3%).

5.2 Caracterización mineralógica de las mezclas conformadas

- Difracción de Rayos X de las mezclas conformadas
 - Mezcla 15082, la fases presente son:

A 975° C	A 1025° C	A 1075° C
Sepiolita	Sepiolita	Sepiolita
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Wollastonita	Wollastonita	Wollastonita
Dolomita	Dolomita	Dolomita
Piroxenos	Piroxenos	Piroxenos
	Feldespatos potásico	Feldespatos potásico
		Cristobalita

Tabla 13: Fases presentes en la difracción de rayos X de la mezcla MP15082.

El difractograma (figura 29) de la mezcla MP15082 a 1075 °C, indica las fases más importantes presentes.

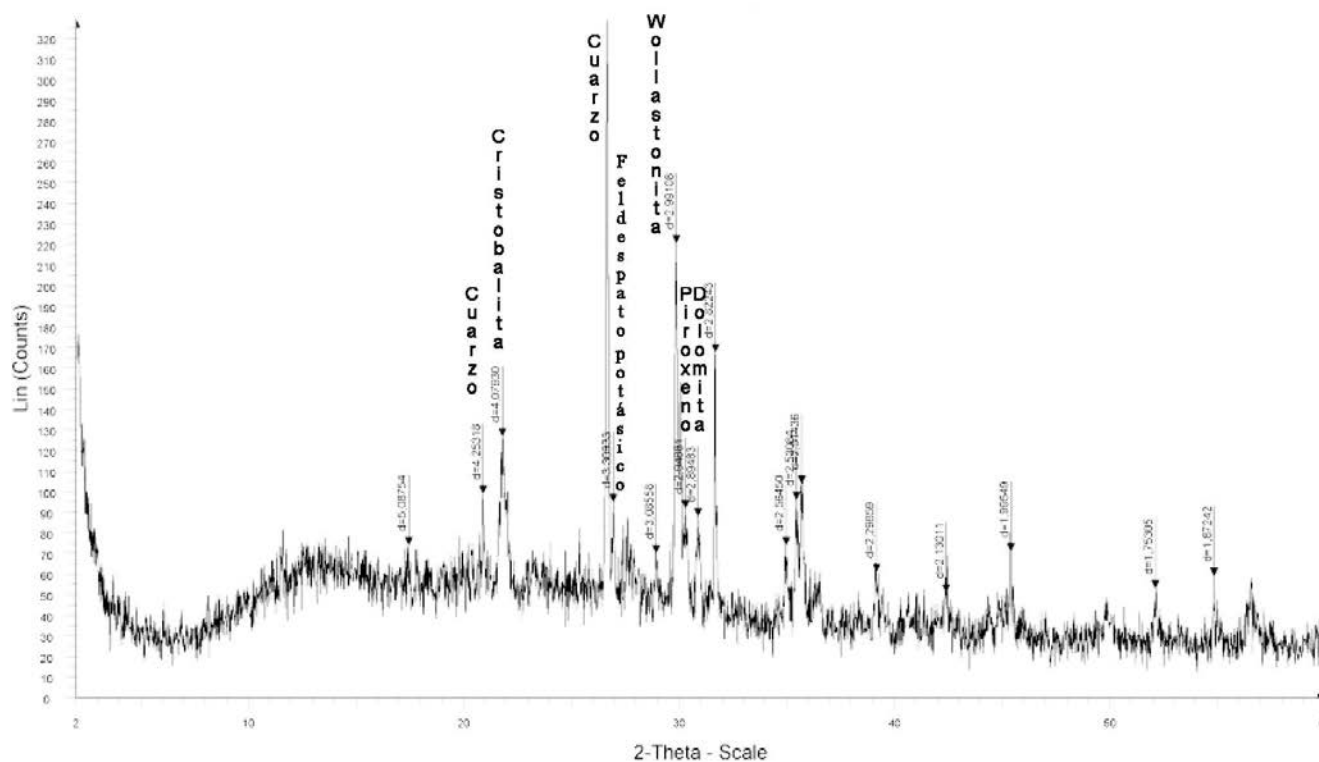


Figura 29: Difractograma de la muestra MP15082 a 1075 °C.

➤ Mezcla 15083, las fases presentes son:

A 975° C	A 1025° C	A 1075° C
Sepiolita	Sepiolita	Sepiolita
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo
Tridimita	Tridimita	Tridimita
Wollastonita	Wollastonita	Wollastonita
Dolomita	Dolomita	Dolomita
Feldespato potásico	Piroxenos	Piroxenos
Feldespato Na-Ca	Feldespato potásico	Feldespato potásico
	Feldespato cálcico	Feldespato cálcico

Tabla 14: Fases presentes en la difracción de rayos X de la mezcla MP15083.

El difractograma (figura 30) de la mezcla MP15083 a 1075 °C, indica las fases más importantes presentes.

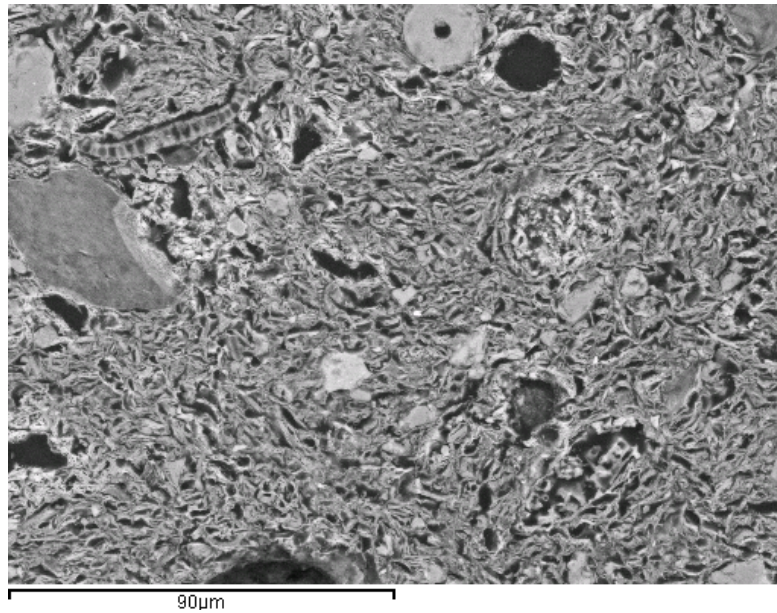


Figura 31: Aspecto general de la muestra MP15082 a 975 °C.

También se han identificado algunos cristales de periclasa (óxido de magnesio) de tamaño menor y hábito xenomorfo. Los restos de diatomeas y otros fragmentos fósiles procedentes del barro diatomítico también se observan con facilidad (figura 32).

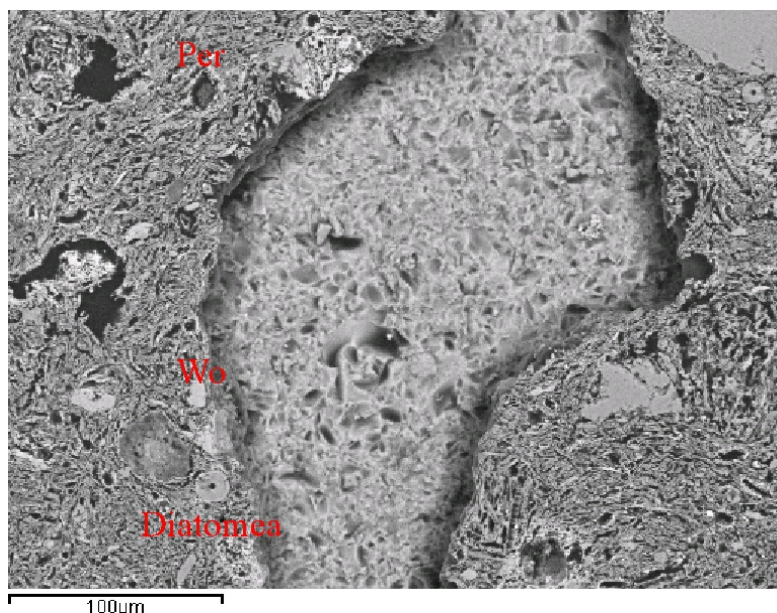


Figura 32: Clasto de wollastonita (Wo), cristales de periclase (Per) y restos de diatomeas de la mezcla MP15082 a 975 °C.

La mezcla MP15082 a 1025 °C se caracteriza por un tamaño de grano de mayor orden que la mezcla anterior (a 975 °C), alrededor de las 100 μm. La misma se

caracteriza por una matriz formada por sepiolita, feldespato potásico y wollastonita. También se han identificado cristales mayores de cuarzo (figura 33).

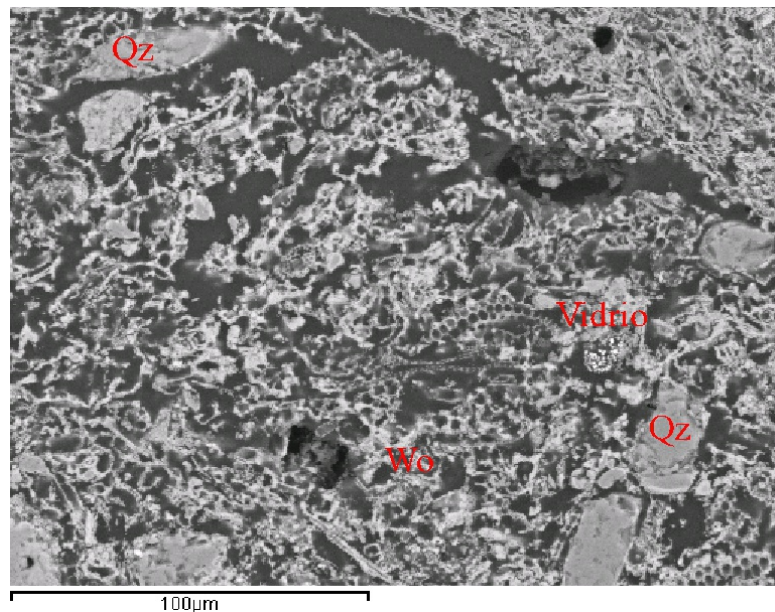


Figura 33: Wollastonita (Wo) y cristales mayores de cuarzo (Qz) de la muestra MP15082 a 1025 °C.

Además se pueden observar con facilidad los restos de organismos fósiles y vidrio mezclado con wollastonita como se puede apreciar (figura 34).

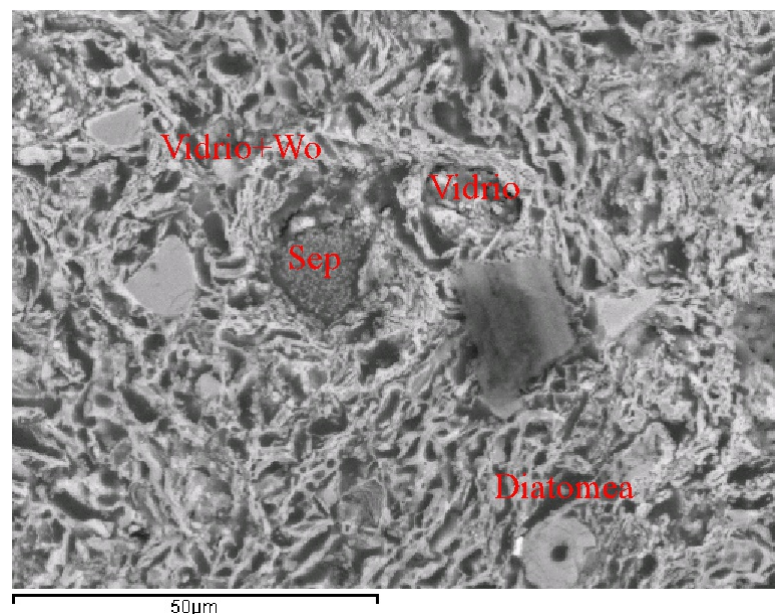


Figura 34: Wollastonita (Wo) mezclada con vidrio, sepiolita (Sep) y restos de organismos fósiles (diatomeas).

La mezcla MP15082 a 1075 °C se caracteriza por un tamaño de grano medio de 130 µm. La misma se caracteriza por una matriz de grano mayor que las dos temperaturas anteriores (975 y 1025 °C) formada por sepiolita, piroxeno de pequeño tamaño y aspecto vidrioso (figura 35).

También se identifican cristales algo mayores de cuarzo (probablemente, polimorfos de alta temperatura, como se han identificado por DRX).

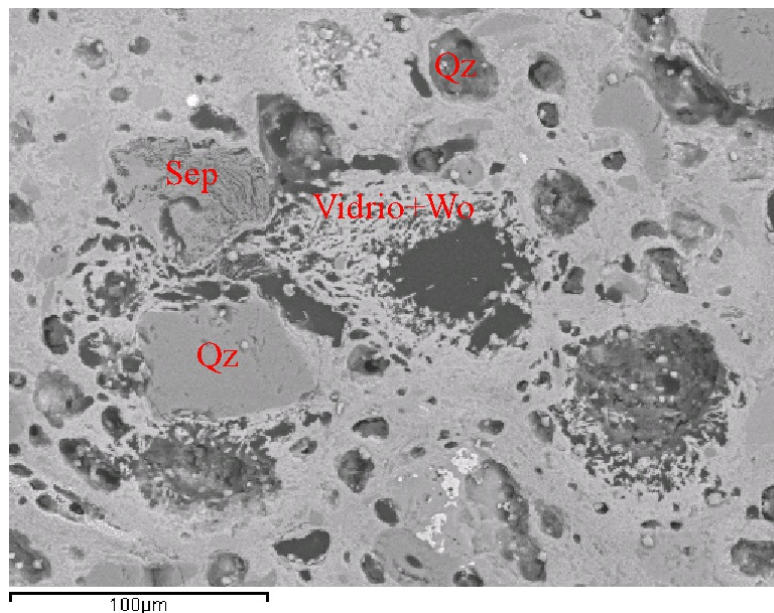


Figura 35: Cristales de sepiolita (Sep) y cuarzo (Qz) en una masa vítrea.

También se han identificado cristales de feldespato potásico con un tamaño considerable (figura 36).

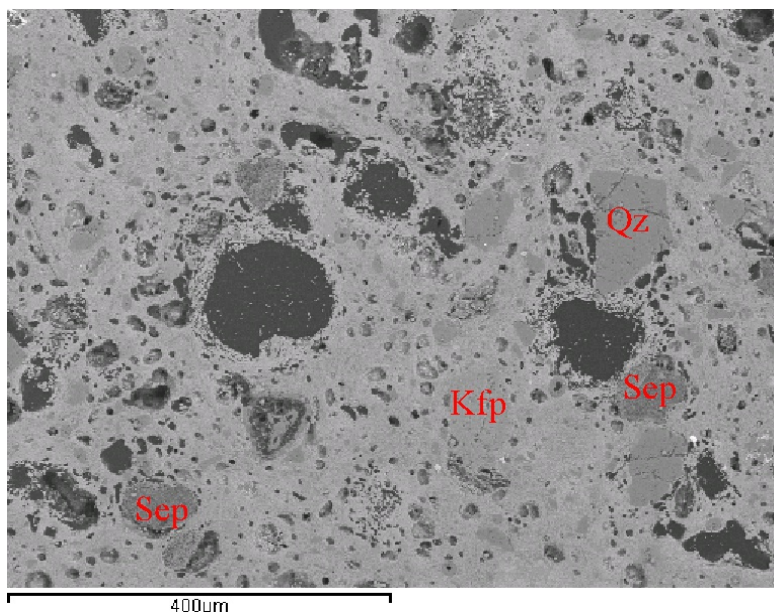


Figura 36: Feldespato potásico (Kfp), sepiolita (Sep) y polimorfos de la sílice (Qz).

La mezcla MP15083 a 975 °C presenta un tamaño de grano de 150 µm. La misma se caracteriza por una matriz formada por sepiolita, cuarzo, wollastonita y feldespato potásico. También se ven los trozos del VTS (figura 37).

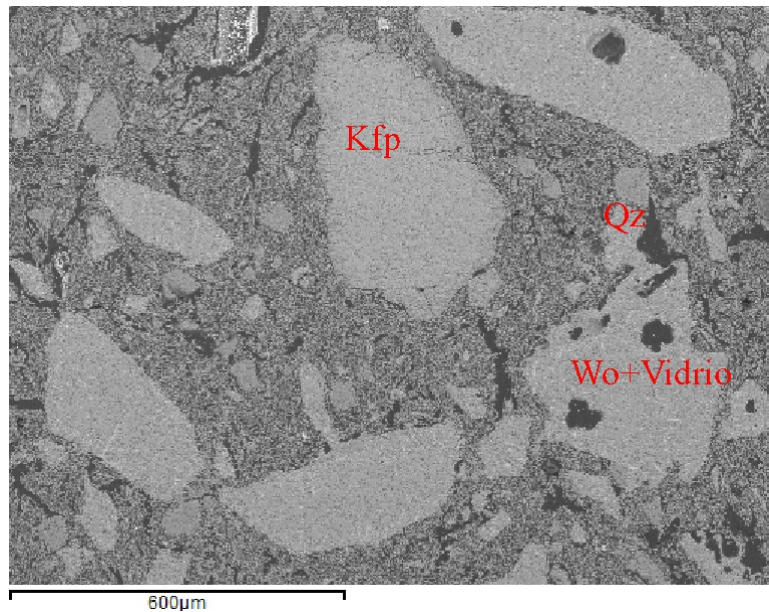


Figura 37: Cristales de cuarzo (Qz), feldespato potásico (Kfp), wollastonita (Wo) y vidrio.

Además se aprecian cristales de wollastonita de hábito prismático alargado (figura 38).

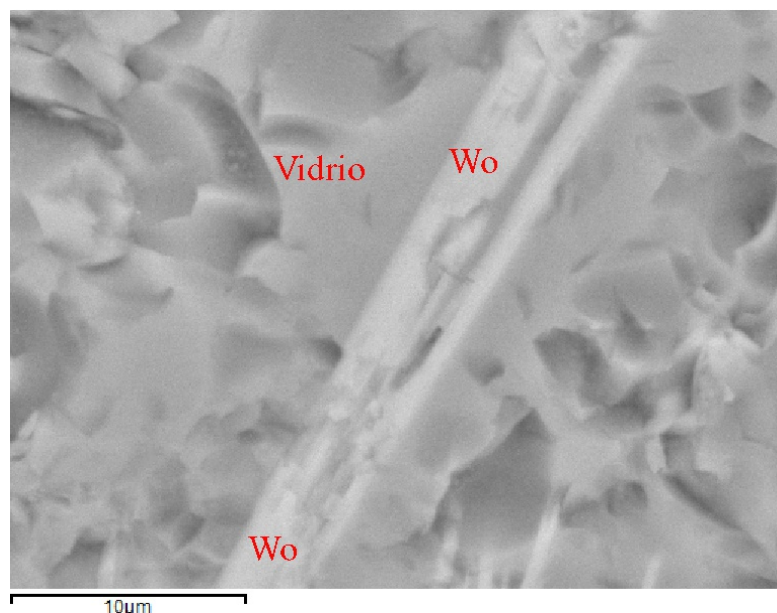


Figura 38: Wollastonita (Wo) en forma prismática.

La mezcla MP15083 a 1025 °C presenta un tamaño de grano de 130 µm. La misma se caracteriza por una matriz que es más homogénea con presencia de wollastonita

de hábito prismático (figura 39).

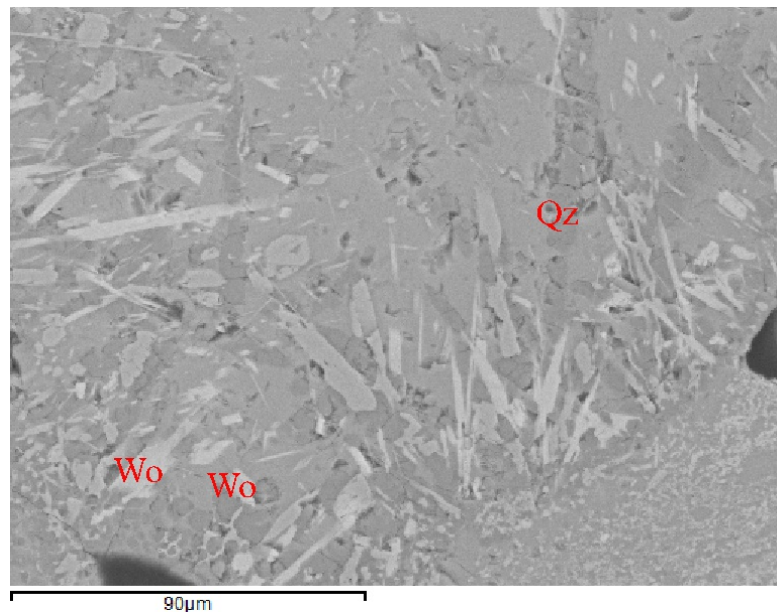


Figura 39: Cristales de wollastonita (Wo) prismáticos y cuarzo (Qz).

Además es más difícil ver los clastos de VTS, también se ven restos fósiles y de diatomeas (figura 40).

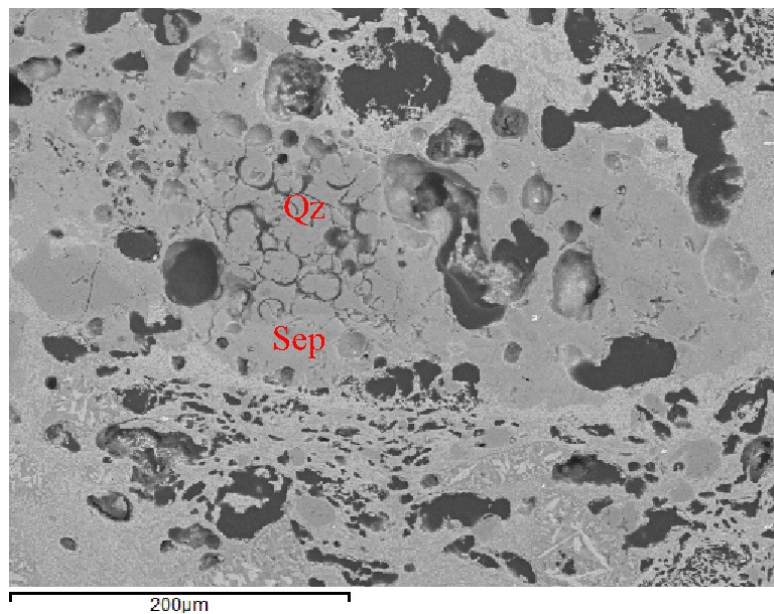


Figura 40: Cuarzo (Qz) y sepiolita (Sep).

La mezcla MP15083 a 1075 °C presenta un tamaño de grano de 100 μm. La misma se caracteriza por una matriz de igual composición a la de temperatura 1025 °C, donde se encuentra presente wollastonita, VTS (figura 41).

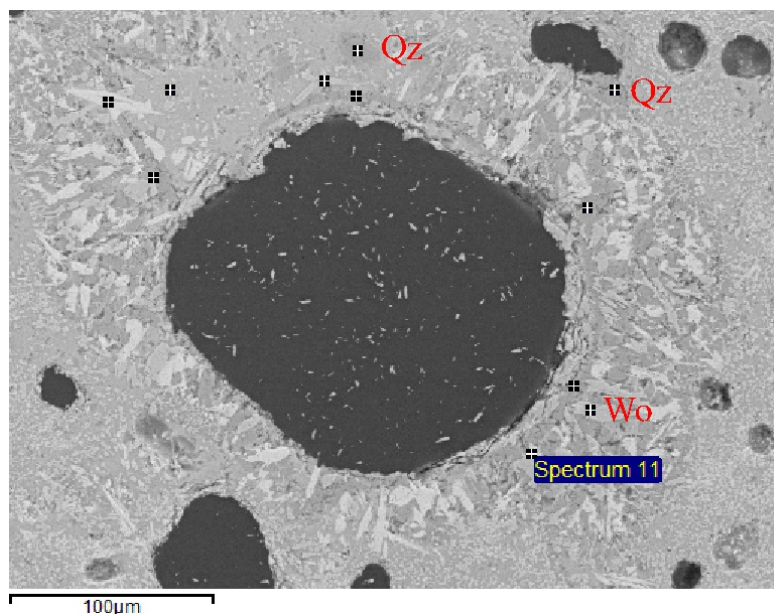


Figura 41: Wollastonita (Wo) cristales prismáticos claros, vacuolas (zonas más oscuras) donde se pueden apreciar pequeños cristales dentro, que han precipitado.

6. DISCUSIÓN

Con toda la información y resultados obtenidos resulta complicado pensar en una aplicación cerámica tradicional para esta materia prima. Productos usuales de la cerámica tradicional son: las cerámicas de mesa, pavimentos y revestimiento de sanitarios refractarios, porcelanas (aislantes, decorativas) etc.

Por una parte, la elevada plasticidad de la sepiolita (L.L. 297,3% H₂O, L.P. 103,3% H₂O y I.P. 194,0% H₂O) impide su conformado mediante las técnicas clásicas de extrusión o prensado. Por otro lado, la elevada contracción de las piezas (contracción total de la pieza a 1025 °C, es de aproximadamente el 6,5 %), puede dar lugar a tensiones termo-mecánicas durante el proceso de cocción y a una baja resistencia del material obtenido.

Por estas razones, se planteó combinar la sepiolita con otros materiales como el barro diatomítico, del que se tienen numerosos afloramientos en la Cuenca del Guadalquivir y con el que se ha pretendido reducir la plasticidad y, por otro lado, el vidrio termosolar, procedente de residuos de vidrio de paneles solares con el que se ha pretendido aportar resistencia a la mezcla. El hecho de reciclar un residuo como

es el vidrio, puede tener gran interés desde el punto de vista ambiental, ya que sería una manera de reducir el impacto de su acumulación.

La mezcla con el barro diatomítico y el VTS ha permitido modificar determinados parámetros como la plasticidad o la resistencia.

Comportamiento en seco: es mejor el material MP15083 ya que presenta valores más bajos de agua de amasado (MP15082 56,9% y MP15083 44,0%) y contracción de secado (MP15082 6,4% y MP15083 5,7%), aunque en ambos materiales la resistencia en seco está al límite para ser introducida dentro de un proceso de fabricación industrial ya que se recomiendan resistencia en seco superiores a 30 Kg/cm² (MP15082 32 Kg/cm² y MP15083 28 Kg/cm²). Por tanto, la viabilidad técnica del material MP15083 es más alta que la del material MP15082.

Comportamiento en cocido: es mejor el material MP15082 ya que presenta valores más altos de resistencia mecánica (MP15083 95, 226 y 374 Kg/cm² y MP15082 81, 123 y 410 Kg/cm²) a una densidad en cocido más baja (MP15082 1,19%; 1,31%; 2,06% y MP15083 1,44%; 1,82%; 2,11%) en comparación con el material MP15083. Es posible trabajar en esta línea, modificando los porcentajes de cada material y/o alguna de las temperaturas de cocción y, los tiempos de cocción, permitan finalmente obtener un producto con una finalidad cerámica.

Por lo tanto, se puede concluir que la sepiolita es un mineral que conviene utilizar en la industria cerámica mezclado con otras materia primas que reduzcan su plasticidad e incrementen la resistencia del producto final. Un aspecto a favor de la sepiolita es el color blanco que confiere a la cerámica, no siempre fácil de obtener y que incrementa su espectro de aplicaciones

7. BIBLIOGRAFÍA

Bueno S. y Alonso A. (2008). Estudio de Caracterización Tecnológica de la arcilla gris de Almuradiel. Junta de Andalucía. 31 pp.

Bueno S. y Álvarez J. (2008). Estudio de Caracterización Tecnológica de Materias Primas Cerámicas. Junta de Andalucía. 43 pp.

Galán E. y Aparicio P. (2005). Materias primas para la industria cerámica. En: Utilización de rocas y minerales industriales (MA García del Cura y JC Cañaveras eds.). Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía, 2, 31-48.

Lin K., Chu T., Cheng C., Lee C., Chang T.y Wang K. (2012).Environmental Progress & Sustainable Energy, 31, 612-618.

Miras A., González I., Galán E. y Romero A. (2013). Efectos del tratamiento térmico en la mejora de propiedades industriales en materiales diatomíticos. Macla, 17, 75-76.

Vázquez, M. y Jiménez-Millán, J. (2004). Materias primas ricas en arcilla de las Capas Rojas Triásicas (Norte de Jaén, España) para fabricar materiales cerámicos de construcción. Materiales de Construcción, 54, 5-20.

Vázquez Vílchez, M (2004). Posibilidades de uso cerámico de los minerales y rocas industriales de la provincia de Jaén. Universidad de Jaén. Tesis doctoral. 242 pp.