

ESTUDIO DE PATOLOGÍAS SUPERFICIALES EN PIEZAS CERÁMICAS DEL SECTOR PRODUCTIVO DE SUPÍA CALDAS

Andrés Mauricio Muñoz,¹ Martín Eduardo Espitia,² Edgar Ricardo Monroy³ y Henry Yesid Bustos⁴
Corporación Universitaria Minuto de Dios, UNIMINUTO
Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Civil, Grupo GEIC

Fecha de recibido: Julio 23 de 2015 | Fecha de aprobado: Septiembre 16 de 2015

Resumen

El presente artículo muestra la metodología y los resultados de un proceso experimental de identificación y prevención de eflorescencias de piezas cerámicas de construcción fabricadas en Supía en el departamento de Caldas-Colombia, las cuales manifiestan una serie de patologías. Éstas fueron causadas –de acuerdo a documentación bibliográfica– por sales solubles de sodio, potasio, calcio, magnesio y óxido de vanadio presentes en la materia prima y las partes finalizadas. Una muestra de materia prima y una serie de probetas moldeadas y quemadas en condiciones industriales fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la cantidad de sulfatos, así como los diferentes elementos metálicos que pueden generar eflorescencias calcáreas como es el caso del sulfato de calcio (Ca_2SO_4), sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de magnesio (MgSO_4) y sulfato de sodio (Na_2SO_4), además de la eflorescencia de vanadio por exceso de óxido de vanadio (VO_2) en la muestra; también fue analizada una muestra de agua de uso industrial y, finalmente, se propuso un método de solución a las patologías identificadas.

Palabras clave: arcillas comunes, patologías, eflorescencias, sales solubles

¹ Ingeniero Físico, Magíster en Ingeniería-Materiales y Procesos, PhD (c) en Geociencias. Líneas de trabajo profesional e investigación: caracterización Físicoquímica de materiales, geofísica, procesamiento de datos sísmicos y modelado computacional de fenómenos físicos

² Ingeniero Físico con MBA, Magister en ingeniería Industrial, Especialista en Dirección de Producción y operaciones con 7 años de experiencia en docencia, investigación y gestión de planes estratégicos especializados en empresas de sector servicios y manufactura en áreas de producción, operaciones e I+D+i. Consultor y conferencista en países como España, Brasil, México, entre otros, en temáticas relacionadas con la ingeniería, ciencia y tecnología de materiales.

³ Ingeniero Civil, especialista en Docencia Universitaria, Universidad Santo Tomás Bogotá, especialista en gestión para el desarrollo empresarial, Universidad Santo Tomás Bogotá, especialista en gerencia de instituciones de educación superior, Universidad Santo Tomás Bogotá y doctor en Ingeniería. Universidad Nacional de Rosario Argentina

⁴ Director del programa de Ingeniería Civil de la Corporación Universitaria Minuto de Dios –UNIMINUTO, Ingeniero Civil, Ingeniero Topográfico, Magister en Educación y conferencista en temas de geomática, movilidad y seguridad vial. Experiencia Docente y empresarial.

STUDY OF THE CAUSES OF PATHOLOGIES IN CERAMIC PIECES OF THE PRODUCTIVE SECTOR SUPÍA - CALDAS

Abstract

The present article shows the methodology and results of an experimental process of identification and prevention of efflorescence in ceramic construction pieces built in Supía in the department of Caldas-Colombia, which manifests a number of pathologies. These were caused –according with bibliographic reports– by soluble salts of sodium, potassium, calcium, magnesium and vanadium oxides presented in the raw material and finished parts [4]. A sample of raw materials and a series of molded and burned in industrial conditions test tubes were analyzed by Atomic Absorption Spectrometry and Scanning Electron Microscopy (SEM) to determine the amount of sulfates, as well as the different metallic elements that may generate calcareous efflorescence such as calcium sulfate (Ca_2SO_4), potassium sulfate (K_2SO_4), magnesium sulfate (MgSO_4), sodium sulfate (Na_2SO_4) and vanadium efflorescence due to an excess of vanadium oxide (VO_2) excess in the sample; a water sample of industrial uses was also analyzed and, finally, a solution method for the identified pathologies was proposed.

Keywords: common Clays, pathologies, efflorescence, soluble salts.

ESTUDO DE PATOLOGIAS SUPERFICIAIS EM PEÇAS CERÂMICAS DO SETOR PRODUTIVO DE SUPÍA CALDAS

Resumo

O presente artigo apresenta a metodologia e os resultados de um processo experimental de identificação e prevenção de eflorescências de peças cerâmicas de construção fabricadas em Supía no departamento de Caldas-Colômbia, as quais manifestam uma série de patologias. Uma mostra de matéria prima e uma série de amostras moldadas e queimadas em condições industriais foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (SEM) para determinar a quantidade de sulfatos, bem como os diferentes elementos metálicos que possam gerar eflorescências calcárias como é o caso do sulfato de cálcio (Ca_2SO_4), sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4), e sulfato de sódio (Na_2SO_4) ou eflorescência vanádio por excesso de óxido de vanádio na mostra (VO_2); também foi analisada uma mostra de água de uso industrial e finalmente, se propôs um método de solução às patologias identificadas.

Palavras-chave: argilas comuns, patologias, eflorescências, sais solúveis

INTRODUCCIÓN

Aproximadamente un 90 % de las arcillas comerciales en Colombia hacen parte de las llamadas arcillas comunes y se emplean preferentemente en la fabricación de materiales para construcción y agregados, el 10 % restante hace parte de las llamadas arcillas especiales y se utilizan en la fabricación de papel, pinturas, porcelanas, productos químicos, farmacéuticos y agrícolas (Laguna, o., Molina, C., Moreno; S. Molina, R., 2008).

Las arcillas comunes suelen encontrarse constituidas por dos o más minerales de arcilla, generalmente illita y esmectita con importantes cantidades de otros minerales (Amorós, J., Barba., A y Beltran, V, 1994). En la práctica, en una muestra de arcilla, aparte del mineral arcilloso cuya concentración varía entre el 30 % y el 50 %, existe una serie de compuestos complementarios no plásticos que suelen constituir las dos terceras partes de las muestras y son esenciales puesto que una arcilla pura no podría ser procesada (Fiori., et ál., 1989, pp: 461-473). Cada uno de estos compuestos complementarios le confieren a la pieza cerámica propiedades que están directamente relacionadas con la proporción en la que éstos se encuentren en la muestras, tales proporciones, juegan un papel importante en la dureza, ductilidad, absorción de agua, color y temperatura de cocción de la pieza moldeada entre otras. Algunos de estos compuestos suelen considerarse impurezas, puesto que su aparición en materias primas causa una serie de patologías que reducen la aplicación del material terminado (Brownell, T.M., 1995, pp: 253-256). Uno de los problemas o patologías más conocidos en el sector productivo del municipio de Supía se conoce por eflorescencias. Los defectos de eflorescencia obedecen generalmente a la presencia de sales solubles en la materia prima o piezas cerámicas terminadas que por acción del agua son arrastradas hasta la superficie, cara o canto de la pieza que más expuesta este a la evaporación causando manchas permanentes de color blanco o verdes en el material (Figura 2). En la mayoría de los casos, las sales solubles se encuentran en forma de sulfatos de sodio, potásico, calcio, magnesio y óxidos de vanadio presentes en la materia prima o en la pieza terminada (Brownell, 1956).

El presente artículo muestra la metodología y resultados en el estudio de patologías en piezas cerámicas producidas por sector industrial del municipio de Supía (Caldas). Fueron identificadas diferentes patologías en la inspección de piezas

terminadas, medidas las propiedades fisicoquímicas de la materia prima y del agua de uso en el conformado del material. Finalmente, se puso en práctica de laboratorio un método de solución a algunos de los problemas identificados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización fisicoquímica

Cuatro muestras solidas fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (termo element, modelo, ICE 3000) y microscopia electrónica de barrido ambiental (E-SEM marca Phillips XL30 tungsteno con 30 KeV de energía máxima y una sonda de energía dispersiva –EDS– marca EDAX estándar con ventana de Berilio) con el objetivo de determinar la cantidad de sulfatos, así como los diferentes elementos metálicos que puedan generar eflorescencias calcáreas como es el caso del sulfato de calcio (Ca_2SO_4), sulfato de potasio (K_2SO_4), sulfato de magnesio (MgSO_4), y sulfato de sodio (Na_2SO_4) o eflorescencia vanadio por exceso de óxido de vanadio en la muestra (VO_2); con este tipo de análisis se busca también evaluar el proceso que lleva a la formación de sulfatos solubles y óxidos de vanadio en el proceso de quemado. La muestra N° 1 (M1) fue tomada directamente de la banda transportadora en el proceso de extrusión (este material fue usado también en el moldeo de tabletas para ensayos de eflorescencia), las muestras N° 2 (M2), N° 3 (M3) y N° 4 (M4) hacen parte de un conjunto de tabletas moldeadas en el laboratorio con materia prima M1 y quemadas en condiciones industriales.

Una muestra de agua empleada industrialmente en el amasado de materia prima fue también analizada por espectrofotometría de absorción atómica y los resultados son mostrados en la *sección 3.2*.

Ensayo de eflorescencias

La muestra M2 con replicas M2a, M2b y M2c, de las cuales, la primera fue tomada como muestra patrón (sin ensayo de eflorescencia) y las dos últimas sometidas al ensayo de eflorescencia. El ensayo de eflorescencia es un procedimiento con el que se busca arrastrar las sales solubles presentes en una pieza cerámica hacia su exterior en el ciclo de humectación-secado en el proceso que se describe a continuación:

Se introducen las probetas de ensayo apoyadas por el canto en un recipiente que no produzca sales (figura 1), lleno de agua destilada y con un cierre que sólo deje visto el canto superior de la tableta. Las probetas a ensayar deben tener una separación mínima de 2.5 mm.

Figura 1. Recipiente usado para el ensayo de eflorescencia



Fuente: elaboración propia.

- El nivel de agua destilada debe ser > 2.5 cm desde la base del recipientes y así permanecerá por 7 días.
- Pasados los 7 días se introducen las probetas en una estufa a 110° durante 24h y se comparan los resultados.

Una vez hechas las observaciones, la clasificación puede ser:

- No eflorecido
- Ligeramente eflorecido
- Eflorecido

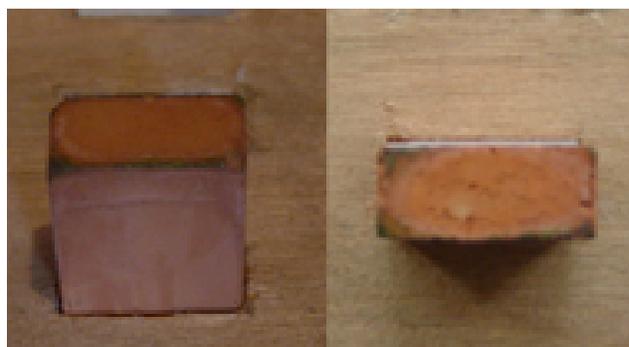
Tratamiento de eflorescencias

La muestra M3 fue moldeada con materia prima M1 y 10 % en peso de carbonato de calcio (CaCO_3), siguiendo la proporción recomendada para el tratamiento de eflorescencia de vanadio (Marcelino, 2000, p. 43).

La muestra M4 fue moldeada con materia prima M1 y 10 % de carbonato de bario BaCO_3 . Dicha proporción es la recomendada para el tratamiento de eflorescencia de sulfato de calcio (Marcelino, 2000, p. 36).

En la figura 2 se observa un ejemplo de eflorescencias de probetas de ensayo:

Figura 2. Eflorescencia en probetas de ensayo



Fuente: elaboración propia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez terminado el ensayo de eflorescencia de las réplicas de M2, se notó a primera vista la aparición de manchas blancas y verdes en la superficie de gran parte de las probeta de ensayo, dichas manchas (Figura 2) fueron analizadas por E-SEM y comparadas con muestras de superficie limpia consideradas patrón. A continuación se muestran estos resultados:

Caracterización fisicoquímica

Al estar sumergida parcialmente la pieza en el agua destilada, se presenta una separación física al interior de la pieza debido al nivel del agua, contribuyendo a la formación de gradientes de presión, temperatura y composición. Los gradientes de composición generan una difusión iónica o compuestos salinos cuya naturaleza corresponde a elementos que conforman las moléculas de arcillas, es decir, que los iones son naturales a los componentes de la pieza cerámica. Los iones mediante difusión son transportados de una región a otra, concentrándose en mayor medida en la superficie de la pieza expuesta al ambiente y al interactuar con el entorno se presenta la formación de óxidos y sulfatos, manifestándose con variación en sus propiedades físicas, tales como cambios de coloración debidos a la presencia de nuevos compuestos, tal como se mostró en la figura 2.

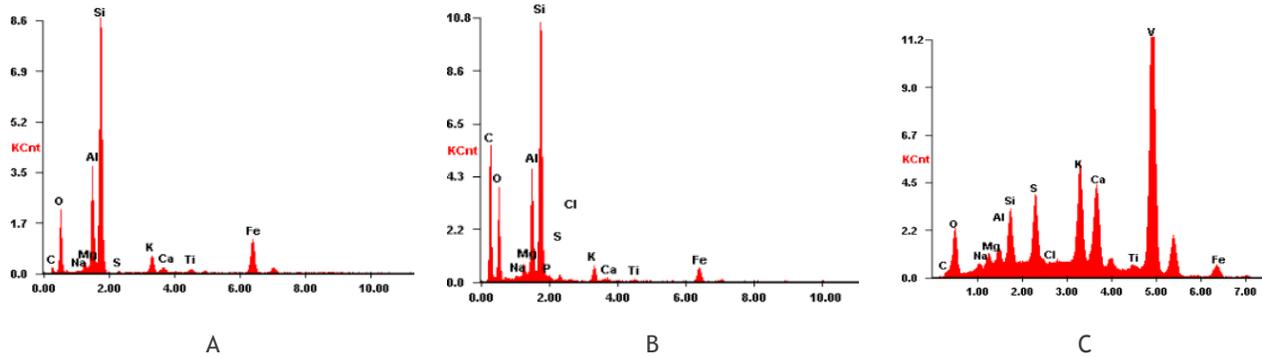
Con el fin de entender la naturaleza de las eflorescencias se analizan espectros de EDS (figura 3), obteniendo información de los elementos presentes en los compuestos y sales de la eflorescencia.

En la figura 3a se ilustró el espectro EDS para muestra M2b, del cual se puede observar claramente la

presencia de elementos metálicos y sulfatos, lo cual implica la presencia de eflorescencias, producto de los sulfatos de calcio, potasio, aluminio, entre otros. De otro lado, la carencia de vanadio da a entender que en esta primera muestra no hay eflorescencia por óxido de Vanadio. En la figura 3b se ilustra un espectro EDS

para la muestra tipo M2c, de la cual se puede observar un espectro similar al que se ilustra en la figura 3a, debido a que ambas muestras presentan características equivalentes, con ello se podría considerar una patología similar para muestras de igual naturaleza.

Figura 3. Espectros EDS.



Fuente: elaboración propia.

En la figura 3A se ilustra el espectro para la muestra M2a y en la figura 3B se ilustra el espectro de la muestra M2b. En la figura 3C se ilustra la respuesta para la muestra M2c.

los elementos son los mismos en las tres muestras (a excepción del P y V), lo que permite afirmar que hay un patrón similar en el análisis atómico de las muestras M2.

La figura 3C corresponde a una muestra con 0.1 de carbonato de calcio y se puede observar una respuesta notoria de elementos metálicos que incluyen vanadio, es decir, que en la muestra M3 aparecen eflorescencias por sulfatos y por óxido de vanadio, por tanto, las eflorescencias presentan tonalidades blancas y verdes. El cambio de coloración está asociada a manifestaciones de compuestos formados en la superficie de la pieza mediante difusión, que necesariamente al ser compuestos presentan propiedades físicas diferentes, es por esto que la coloración es diferente a la pieza cerámica, debido a que el color depende del estado de oxidación de los elementos metálicos.

Tabla 1. Semicuantificación EDAX de elementos en muestras M2a, M2b y M2c

ELEMENTO	% M2A	%M2B	% M2C
C	58.80	13.46	7,26
O	27.36	35.42	35,41
Na	00.24	00.50	2,96
Mg	00.64	01.44	3,27
Al	03.54	10.47	3,09
Si	07.50	28.65	5,61
P	0,13	0	0
S	00.14	00.24	4,81
Cl	00.06	0	1,02
K	00.42	01.78	5,86
Ca	00.08	00.43	4,75
Ti	00.08	00.53	1
V	0	0	23,44
Fe	01.01	07.07	1,52

Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 1, se indican los porcentajes de cada elemento en las eflorescencias correspondientes a las muestras M2a, M2b y M2c. Los porcentajes varían en cada muestra, dado que el análisis EDS es localizado y depende de la región o el área de la pieza en la que se haya realizado el análisis, a saber, que no se toma un promedio general. Por dicha razón, la mayoría de elementos se encuentran en ambas muestras, pero al no tener las mismas proporciones se indica la distribución de sales heterogéneas en la superficie de la pieza. A pesar de las diferencias de los elementos presentes en eflorescencias, hay una similitud justamente en la respuesta, debido a que

En este marco, se corroboró la posibilidad de establecer un patrón de comportamiento para las respuestas en piezas cerámicas que consideran las variaciones de concentración.

Condiciones de proceso

Con el objetivo de determinar la fuente contaminante de eflorescencia se hizo un análisis elemental de la materia prima (M1) comparada con la muestra M2a; también fue necesario evaluar la concentración de calcio y azufre/ sulfatos en una muestra de agua usada para el amasado:

Tabla 2. Cuantificación elemental

COMPOSICIÓN	UNID.	MATERIA PRIMA (M1)	TERMINADA (M2)
Azufre/ Sulfato	mg/kg	43.26	38.11
Calcio	mg/kg	61,96	80.44
Potasio	mg/kg	1159,76	999.51
Magnesio	mg/kg	4879,39	397.42
Sodio	mg/kg	462,97	824.69
Vanadio	mg/kg	62,21	27.09

Fuente: elaboración propia

En la tabla 2, se observa una medición de elementos característicos en eflorescencias para dos tipos de muestras (M1 y M2). Asimismo, se observan claras diferencias entre la composición de ambas muestras, debido al tratamiento térmico recibido por la muestra M2 (se debe considerar que la muestra M1 es materia prima sin tratamiento alguno, mientras la M2 ha sufrido un calentamiento hasta vitrificación siguiendo las condiciones industriales de calentamiento a temperatura máxima de 1200°C). De este modo, es importante tener en cuenta que si bien la patología por eflorescencias es un proceso difusivo espontáneo, también es posible prevenir el efecto resultante a partir del procesamiento de la pieza, ya sea mediante adición de compuestos que cumplan con la función de disminuir la difusión iónica o mediante tratamientos térmicos que permitan mayor estabilidad estructural en las respectivas piezas.

De otra parte, en la tabla 3, se muestran cuantificaciones para las proporciones de sulfato y calcio en la materia prima que permiten predecir la concentración de sales en la eflorescencia.

Tabla 3. Cuantificación de calcio y sulfatos en muestra de agua

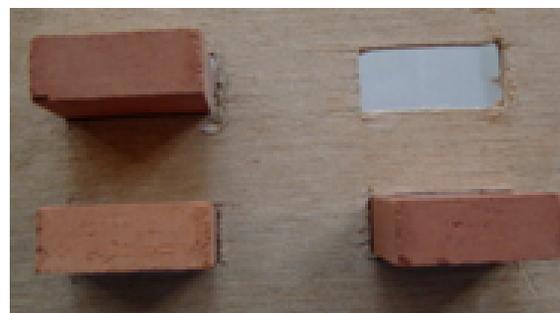
COMPOSICIÓN	UNIDADES	RESULTADOS
Azufre / Sulfato	mg S-SO4/L	303,64
Calcio	mg/L	1,22

Fuente: elaboración propia.

Tratamiento de eflorescencias

Como se menciona anteriormente, es conocida la causa de las eflorescencias y, por ende, es posible establecer mecanismos de prevención, por ello en este trabajo para las muestras M4 se adicionaron cantidades dosificadas de carbonato de bario ($BaCO_3$) para prevenir eflorescencias. En la figura 4 se muestran imágenes de las muestras sin eflorescencias luego de permanecer el mismo tiempo que las demás muestras y a las mismas condiciones, es decir, que se muestra un importante resultado al disminuir el efecto de la patología a partir de la pequeña adición de compuestos externos a los componentes de la materia prima.

Figura 4. Control de eflorescencias en probetas de ensayo con la adición de $BaCO_3$ a la mezcla



Fuente: elaboración propia.

CONCLUSIONES

El análisis químico, antes y después del quemado, muestra una cantidad considerable de azufre en forma de sulfato, como el responsable de eflorescencias calcáreas.

La cuantificación elemental, muestran una gran cantidad en mg/Kg de vanadio (v), que en forma de óxido (vO_2) genera un problema grave de eflorescencia

La eflorescencia de vanadio es la que más afecta a este tipo de piezas, debido al alto contenido de

vanadio en forma de VO_2 presente en la materia prima que sobrevive en proporciones más bajas después del quemado como muestran los análisis químicos. De otro lado, la alta solubilidad en agua de este tipo de sales también genera afección.

Una vez terminado el ensayo de eflorescencia, todas las tabletas, a excepción de aquellas moldeadas con las proporciones indicadas de CaCO_3 , muestran problemas de eflorescencias calcáreas en diferentes proporciones y pronunciadas eflorescencia de vanadio en las aristas y vértices del canto visto (figura 2).

La proporción usada de BaCO_3 fue suficiente para prevenir completamente la aparición de eflorescencias de vanadio y calcáreas (figura 4).

REFERENCIAS

1. Amorós J.; Barba, A.; y Beltrán, V. (1994). *Estructura cristalina de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas*. Bogotá: Castellón Instituto de Tecnología Cerámica.
2. Brownell, T. (1956). Effect of Sulfur Dioxide Atmospheres on Efflorescence. En: *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 39, n° 7, pp. 253-256.
3. Fernández, M. (2000). *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos, Eflorescencia de Vanadio*. Terrassa: Beralmar.
4. Fiori, C.; et ál. (1989). Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian industry. En: *Appl. Clay*, Vol. 39, No. 5; pp.461-473.
5. Laguna, O; Molina, C.; Moreno, S.; y Molina, R. (2008). Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (Noreste del Tolima Colombia). En: *Boletín de ciencias de la tierra*. No. 23.