

Materias primas para la industria cerámica

Emilio Galán y Patricia Aparicio

Universidad de Sevilla

INTRODUCCIÓN

El término “*cerámica*” proviene de la palabra griega “Kerameicos”, que significa “de barro”. Los productos cerámicos son artículos hechos por el “hombre”, que han sido primero moldeados o modelados usando un amplio número de minerales y rocas, y luego permanentemente endurecidos por el calor (Adams, 1961). Esta definición clásica de producto cerámico se puede simplificar como: “objeto moldeado con materias primas naturales plásticas y endurecido permanentemente por el calor”. Pero también se puede generalizar como “el producto final 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 (Figura 1): 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. Como resultado de todo ello se obtiene el producto cerámico, que deberá pasar controles de calidad. Todas las etapas son importantes, pero es si duda la cocción la más crítica e interesante, tanto desde un punto de vista básico, por cuanto supone un conjunto de reacciones del mayor interés científico, como aplicado porque en esta etapa se consigue realmente el producto cerámico final.

El proceso de cocción se realiza a temperaturas superiores a los 900°C, cuando la mayoría de los minerales comunes que entran a formar parte de la pasta son inestables. A estas temperaturas unos minerales se transforman en polimorfos de alta y otros funden parcial o totalmente y se producen reacciones entre los distintos fundidos o reaccionan con los más resistentes, y se neoforman fases estables ante las nuevas condiciones termodinámicas. Con el enfriamiento, más o menos rápido, se produce en general una congelación del equilibrio

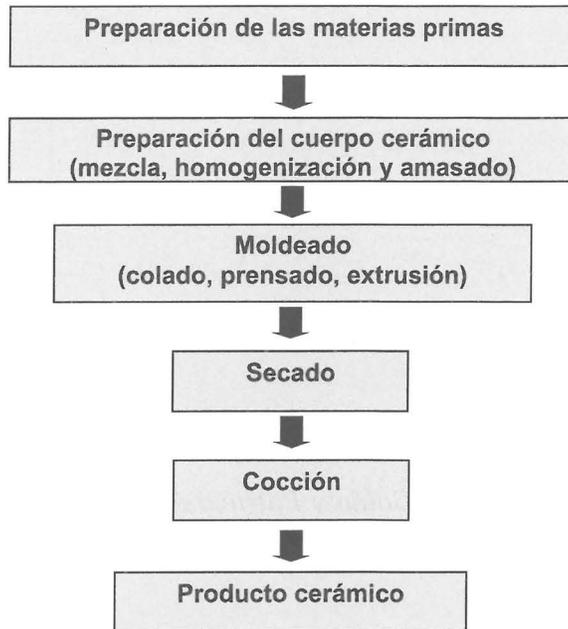


FIGURA 1. Fases del proceso cerámico.

alcanzado a alta temperatura y coexisten antiguos minerales, que soportan la elevación de la temperatura, junto con otros neoformados (ahora metaestables) y fases vítreas que no llegan a cristalizar. Este proceso de sinterización es el que proporciona realmente el producto cerámico duro y resistente.

MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS

Las materias primas cerámicas son los materiales de partida con los que se fabrica el producto cerámico. Los productos cerámicos clásicos, que constituyen la “**cerámica tradicional**”, están preparados con materias primas naturales, que de acuerdo con su función pueden ser plásticas o no plásticas. Las primeras son esencialmente arcillas. Las no plásticas pueden tener una función de “desgrasantes” (materiales que reducen la plasticidad permitiendo una mejor trabajabilidad y facilitando el secado), o son elementos “fundentes” (que facilitan una cocción a menor temperatura e introducen los elementos necesarios para la formación de nuevas fases). Son cerámicas tradicionales la cerámica estructural (ladrillos, tejas, bovedillas, termoarcilla, clinkers y otros), la loza, la porcelana de mesa y artística, la cerámica sanitaria, los pavimentos y revestimientos, los esmaltes y fritas, y los refractarios.

Frente a estos productos cerámicos existen otros que empiezan a fabricarse a pequeña escala al final de los años sesenta del siglo pasado, y que hoy tiene un interés extraordinario para las nuevas tecnologías. Son las llamadas *cerámicas no tradicionales*, *cerámica técnica*, *cerámicas especiales* o *materiales avanzados*. Estos materiales cerámicos se basan en un proceso cerámico similar al ya comentado anteriormente, pero que difiere en tres aspectos: a) las materias primas utilizadas no son las tradicionales, sino un grupo de materiales no

metálicos, que en la mayoría están formados por polvos de alta pureza a base de óxidos de Al, Si, Zr, Be, B y nitruros y boruros, b) el proceso de producción parte de la elevada pureza de las materias primas a utilizar, que luego deben ser especialmente preparadas para las fases de conformado y densificación, y c) el control de calidad del producto es extremadamente estricto, en lo que respecta a la microestructura y propiedades físicas. Estas cerámicas especiales se pueden subdividir en biocerámicas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, electroópticas, materiales compuestos a base de mullita, de fibra, o de metales y cerámica, etc. La preparación de estos cuerpos cerámicos ha dado lugar a nueva tecnología cerámica, a través de la cual se producen cerámicos de alto valor añadido, que suponen un reducido volumen en relación con las cerámicas clásicas.

Esta aportación al curso se centrará en las materias primas para la cerámica tradicional.

La **arcilla** es una roca sedimentaria formada por partículas muy finas (>50% es <2 μ m), que mezclada con agua es plástica, que endurece con el secado y calor, y que contiene filosilicatos y otros minerales que le imparte las mismas propiedades (*minerales de la arcilla*). Las arcillas tienen otros minerales diferentes de los anteriores, que se denominan *minerales asociados* (cuarzo, feldespatos, calcita, piritita) y ciertas fases asociadas no cristalinas, que pueden o no impartir plasticidad, y la materia orgánica (Guggenheim y Martin, 1995). Cuando el porcentaje en carbonato es superior al 25% se denominan arcillas margosas, que pueden llegar a margas (~50% carbonatos), y que también son materias primas cerámicas. Asimismo las arcillas compactadas, diagenetizadas (pizarras) pueden ser materias primas. El origen de las arcillas puede ser marino, lacustre o continental, de cualquier edad, si bien las principales materias primas se encuentran en los terrenos terciarios y cuaternarios, que no han sufrido metamorfismo y conservan mejor sus propiedades plásticas.

Las reservas de arcilla a nivel mundial son ilimitadas y debido a su bajo coste se usan preferentemente los yacimientos más próximos a las industrias. Estas arcillas reciben la denominación industrial de **arcillas comunes** y su papel en la preparación del cuerpo cerámico es múltiple y consiste en: a) impartir la plasticidad necesaria para su moldeo, b) mejorar las propiedades mecánicas, c) mejorar las propiedades de la suspensión, y d) aportar los componentes para la formación de fases líquidas y cristalinas durante la cocción.

Las **materias primas no plásticas** reducen la plasticidad y facilitan la defloculación, mejoran la permeabilidad y empaquetamiento de la pasta, y aportan óxidos para la formación de fases líquidas y cristalinas o son inertes. Los principales minerales no plásticos son: feldespatos (y feldespatoides) que son fundentes; cuarzo y arenas silíceas que actúan como inertes; calcita y dolomita, que pueden ser reactivos y también fundentes; y los óxidos de Fe y otros elementos (Cu, Co, Mn, Ti, ...) que suelen actuar como pigmentos, y en ciertos casos como fundentes.

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, zircon (Tabla 1). Como rocas se usan o han sido usadas: arcillas comunes (y margas), caolines y arcillas caoliníferas, pizarras, bauxitas y lateritas, areniscas y cuarcitas, basaltos, tobas, vidrios volcánicos, granitos y pegmatitas, diatomitas, y caliza y dolomias (Tabla 2).

El consumo en España de las materias primas cerámicas más comunes es enormemente elevado (Tabla 3), siendo el tercer consumidor mundial en cifras absolutas (después de China

TABLA 1
PRINCIPALES MINERALES UTILIZADO COMO MATERIA PRIMA CERÁMICA

	Minerales	Fórmulas	Tipos de yacimientos frecuentes
Formas de la sílice	Cuarzo	SiO ₂	Cuarcitas, areniscas, diques de cuarzo, vidrios volcánicos. Sedimentos de precipitación química
Feldespatos	Ortoclasa } Microclina } Plagioclasas	KS ₃ O ₈ Al { Na Si ₃ O ₈ Al (albita) Ca Si ₂ O ₈ Al ₂ (anortita)	Pegmatitas. Arenas de descomposición de granitos y gneises
Nesosilicatos aluminicos y otros minerales de aluminio	Andalucita Silimanita Distena	Al ₂ OSiO ₄	Aureolas de metamorfismo de rocas ígneas en sedimentos arcillosos. Gneises. Esquistos y pegmatitas
	Corindón	Y-Al ₂ O ₃	Pegmatitas pobres en sílice. Rocas ricas en Al metamorizadas
	Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Pizarras alumnícas de metamorfismo regional bajo
Silicatos Magnésicos y otros minerales de Mg	Olivino	Mg ₂ SiO ₄ (forsterita)	Rocas ultrabásicas
	Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Dolomías silicificadas. Serpentinias y olivinos alterados. Ambientes metasomáticos, hidrotermal y de metamorfismo regional
	Cordierita	Mg ₂ Si ₅ AlO ₁₈ Al ₃	Rocas de Mg y Al fuertemente metamorizadas. Esquistos y gneises inyectados por rocas ígneas
	Magnesita	Mg CO ₃	Series carbonatadas metamorizadas. Asociada a serpentina. Mármoles
	Vermiculita	(Mg,Fe,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	Pegmatitas máficas. En serpentinias. Alteración de biotitas
	Sepiolita	Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄ Mg ₈ ·4H ₂ O	Rocas básicas y serpentinias alteradas. Cuencas sedimentarias continentales básicas
Otros minerales	Wollastonita	Ca SiO ₃	Calizas impuras metamorizadas
	Grafito	C	Rocas carbonosas metamorizadas por alta temperatura
	Zircón	Zr SiO ₄	Placeres. Accesorios en rocas plutónicas y metamórficas ácidas
	Cromita	Fe Cr ₂ O ₄	Rocas ultrabásicas. Placeres.

TABLA 2
PRINCIPALES ROCAS UTILIZADAS COMO MATERIA PRIMA CERÁMICA

Nombre de la roca	Mineralogía esencial	Fórmula mineral
Caolín	Caolinita y metahalloysita Halloysita Feldespato. Cuarzo Illita (mica degradada y de tamaño pequeño)	$Al_4Si_4O_{10} (OH)_8$ $Al_4Si_4O_{10} (OH)_8 \cdot 4H_2O$
Arcilla refractaria	Caolinita, cuarzo, illita	
Bauxita	Gibbsita Diásporo Bohemita Cuarzo, caolinita, óxidos de Fe	$Al (OH)_3$ $\alpha\text{-}AlO (OH)$ $\gamma\text{-}AlO (OH)$
Granito	Cuarzo, feldespatos Moscovita Biotita	$K Al_2 Si_3AlO_{10} (OH)_2$ $K (Al, Mg, Fe)_3 Si_3AlO_{10} (OH, F)_2$
Pizarra	Cuarzo, feldespatos, illita Clorita	$(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al)_4O_{10} (OH)_8$
Caliza	Calcita, aragonito	$CaCO_3$
Dolomía	Dolomita	$(Ca, Mg) (CO_3)_2$
Serpentina	Crisotilo y antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Arenisca, cuarcita	Cuarzo	
Arcillas cerámicas	Cuarzo, calcita, dolomita, caolinita, illita, clorita, vermiculita, óxidos de Fe, montmorillonita	$(Al, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_4 (OH)_2O_{10} \cdot X^{+}_{0,7} \cdot nH_2O$

TABLA 3
CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS EN ESPAÑA DURANTE EL
AÑO 2002 (CRIADO et al., 2004)

Mineral/roca	Producción (t)	Consumo aparente
Arcillas rojas	33.000.000	33.000.000
Arcillas blancas	915.000	958.759
Caolín	250.000	931.759
Feldespatos	570.000	1.096.203
Arenas feldespáticas	145.000	145.000
Sílice (vidrio + cerámica)	2.977.197	2.263.889
Ocres	37.497	51.003
Carbonato cálcico	600.000	513.572
Magnesita	750.000	733.160
Dolomita (vidrio + cerámica)	1.257.500	1.044.318

y Brasil). En el área de las materias primas se han multiplicado por diez los esfuerzos en investigación y desarrollo de nuevos proyectos mineros, en especial en feldespatos y arcillas de cocción blanca (Criado et al., 2004). En los últimos años se ha observado también un aumento en los requerimientos de calidad y reducción de tamaños, lo que ha obligado a las empresas españolas a realizar importantes inversiones en I+D en el campo de la preparación de los minerales y el control de calidad.

CRITERIOS PARA LA ELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS

La elección de una materia prima depende en esencia de: a) el producto que se desea, y b) su disponibilidad. La materia prima condiciona las características de la pasta y mediante el proceso de fabricación elegido se obtiene un producto con unas propiedades determinadas, que permitirán usos demandados por el mercado. Por tanto, si se parte de las características y usos del producto cerámico, la elección de las materias primas estará muy condicionada. Sólo la disponibilidad, que se traduce al final en calidad y precio, podrá hacer factible la fabricación del producto cerámico (Figura 2).

Para materiales estructurales apenas existen limitaciones. La composición admitida es muy amplia y la disponibilidad también. Pero para ciertos refractarios (alta alúmina, sílicoaluminosos, de circonio o cromo), o para porcelana artística las materias primas necesarias son escasas y caras.

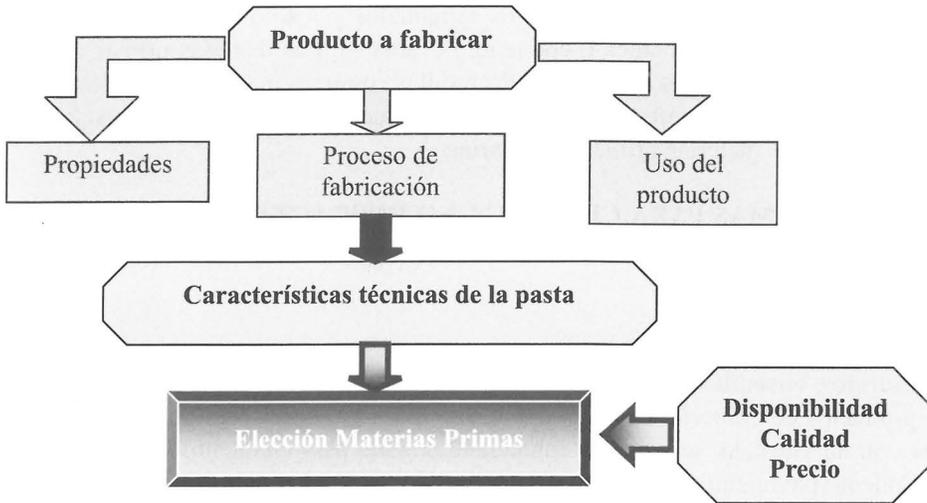


FIGURA 2. Criterios para la elección de la materia prima cerámica.

MATERIALES ESENCIALES EN CERÁMICA TRADICIONAL SEGÚN PRODUCTO

Clasificación de los productos cerámicos

Los productos cerámicos tradicionales se pueden clasificar por la temperatura de cocción y/o por la coloración final. Según el color de cocción los productos pueden ser coloreados o blancos, y se pueden clasificar según el rango de temperatura de cocción de la siguiente forma:

1. Productos de color: Cerámica estructural
Temperatura: 850°-1100°C
2. Productos de cocción blanca
Temperatura: 1100°-1250°C
3. Productos refractarios
Temperatura >1450°C

Las arcillas empleadas para obtener cada uno de los productos anteriores son, respectivamente, arcillas de color (normalmente arcillas rojas), arcillas blancas (arcillas caoliníferas) y arcillas refractarias (arcillas refractarias y otras materias primas, según el tipo de refractario).

Otra clasificación (Enrique y Amorós, 1985) de los productos cerámicos tradicionales puede basarse en la porosidad, así se tienen:

- a) Productos porosos, con un 10-20% de absorción de agua.
- b) Productos no porosos (vitrificados o gresificados) con una absorción de agua inferior al 10%.

En cada grupo se pueden distinguir los esmaltados y los no esmaltados, y para cada caso, el color de la pasta (blanca o coloreada) (Tabla 4). Las materias primas apropiadas para cada tipo de producto son de nuevo las arcillas comunes más o menos coloreadas (en función de la cantidad de carbonatos y de óxidos de hierro), las arcillas blancas, las arcillas refractarias y otras materias primas refractarias.

MATERIAS PRIMAS PARA CERÁMICA NO REFRACTARIA

Cerámica roja (o de color)

Los productos cerámicos coloreados, mayoritariamente rojos, son materiales de construcción (ladrillos, bovedillas, viguetas, pavimentos, tubos y otras piezas de conducción, tejas, ...) y productos de alfarería. Cuando algunos de estos productos son acabados superficialmente con un vidriado, se emplean fundamentalmente para elementos decorativos y para revestimiento/pavimento (azulejos, gres cerámico y otros elementos de decoración).

Las materias primas usadas son arcillas comunes, margas y pizarras. Desde el punto de vista industrial el material arcilloso es una masa normalmente coloreada con plasticidad suficiente para ser moldeada y con una temperatura de vitrificación inferior a los 1100°C. Estas arcillas son de amplia distribución geográfica, gran variedad composicional y bajo coste. Para que un depósito se explote debe reunir las siguientes características: facilidad de explotación, accesibilidad, grandes reservas y cercanía al mercado potencial (Figura 3).

Las arcillas comunes son materiales de composición mixta, con predominio de minerales de la arcilla tales como esmectitas, illitas y cloritas, junto a cuarzo y carbonatos. En cantidades menores se encuentran caolinita, feldespatos y óxidos de hierro (Figura 4).



FIGURA 3. *Cantera de arcillas comunes en Bailén (Jaén).*

TABLA 4
CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS (ENRIQUE Y AMORÓS, 1985)

TIPO DE MATERIAL CERÁMICO	RECUBRIMIENTO	COLOR DE LA PASTA	CLASE DE CERÁMICA	CAMPO DE APLICACIÓN	RANGO DE COCCIÓN	MATERIA PRIMA
POROSO	SIN ESMALTE	PASTA COLOREADA	CERÁMICA ESTRUCTURAL ALFARERÍA	Ladrillos y tejas	900-1000°C	Margas calcáreas Margas arcillosas Arcillas calcáreo-ferruginosas
			REFRACTARIOS	Ladrillos y piezas usadas en la construcción de hornos industriales	Variable (dependiendo de la materia prima empleada)	Arcillas refractarias Óxidos de Al Cuarcita, magnesita, grafito Compuestos de Zr, Cr, etc.
		PASTA BLANCA	LOZA	Ladrillos para la construcción de hornos, vajillas y filtros depuradores	1200-1250°C	Arcillas blancas (arcillas caoliníferas)
	CON ESMALTE	PASTA COLOREADA	MAYOLICA	Utensilios de vajillas, pavimentos y revestimientos cerámicos	920°-980°C	Arcillas calcáreas y ferruginosas
		PASTA BLANCA	LOZA	Vajillas Ladrillos para pavimentación y revestimiento	900-1000°C 1250°-1280°C	Arcillas blancas con feldespato, cuarzo y carbonatos
NO POROSO	SIN ESMALTE	PASTA COLOREADA	GRES	Pavimento de gres rojo	950°-1100°C	Arcillas blancas con cuarzo y feldespatos
		PASTA BLANCA	PORCELANA	Material para odontología	1200°C	Arcillas caoliníticas feldespáticas
	CON ESMALTE	PASTA COLOREADA	GRES	Pavimentos Vajillas Contenedores resistentes al ataque ácido	1100°C-1300°C	Arcillas blancas con cuarzo y feldespatos
		PASTA BLANCA	PORCELANA	Vajillas Membranas aislantes de alta y baja tensión eléctrica	1200°C-1600°C	Arcillas caoliníferas con cuarzo y feldespatos Materiales fosfáticos y cordieríticos

Las arcillas empleadas en alfarería y materiales estructurales son arcillas comunes, mientras que las usadas para obtener gres se consideran arcillas intermedias, debido a que cuecen a una mayor temperatura (Figura 5).

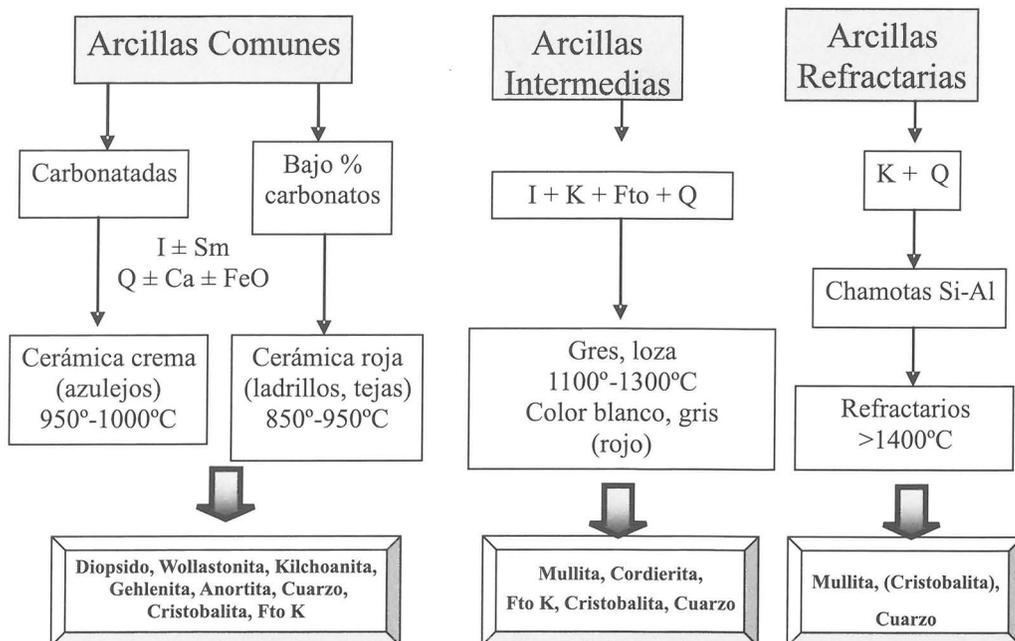


FIGURA 5. Comportamiento térmico de materias primas cerámicas tradicionales.

En términos generales las composiciones más adecuadas para cada uno de los productos a fabricar pueden estar reflejadas en los diagramas triangulares de la figura 6.

Por otra parte, la evolución mineralógica durante la cocción depende esencialmente de la presencia o no de carbonatos, porque podrán formarse en el primer caso una mayor variedad de minerales de alta temperatura ricos en Ca y/o Mg (diopsido, gehlenita, wollastonita, anortita, etc.) (Figuras 5 y 7). La formación de estas fases, muchas de ellas metaestables, puede seguirse mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica (Capel et al., 1985; González et al., 1985; González García et al. 1990; Jordán et al., 1999; Riccardi et al., 1999; Bauluz et al., 2005).

Cerámica blanca

La base de la cerámica blanca son las arcillas caoliníferas y los caolines. Las primeras son de origen sedimentario o residual y contienen más del 50% de minerales del caolín. Son en sentido amplio caolines, pero su alto porcentaje de fracción $<2\mu\text{m}$ les da el carácter de arcilla y no pueden ser enriquecidos en caolinita, como los demás caolines, por métodos tradicionales separando las fracciones gruesas, porque apenas contienen arena. Se usan por

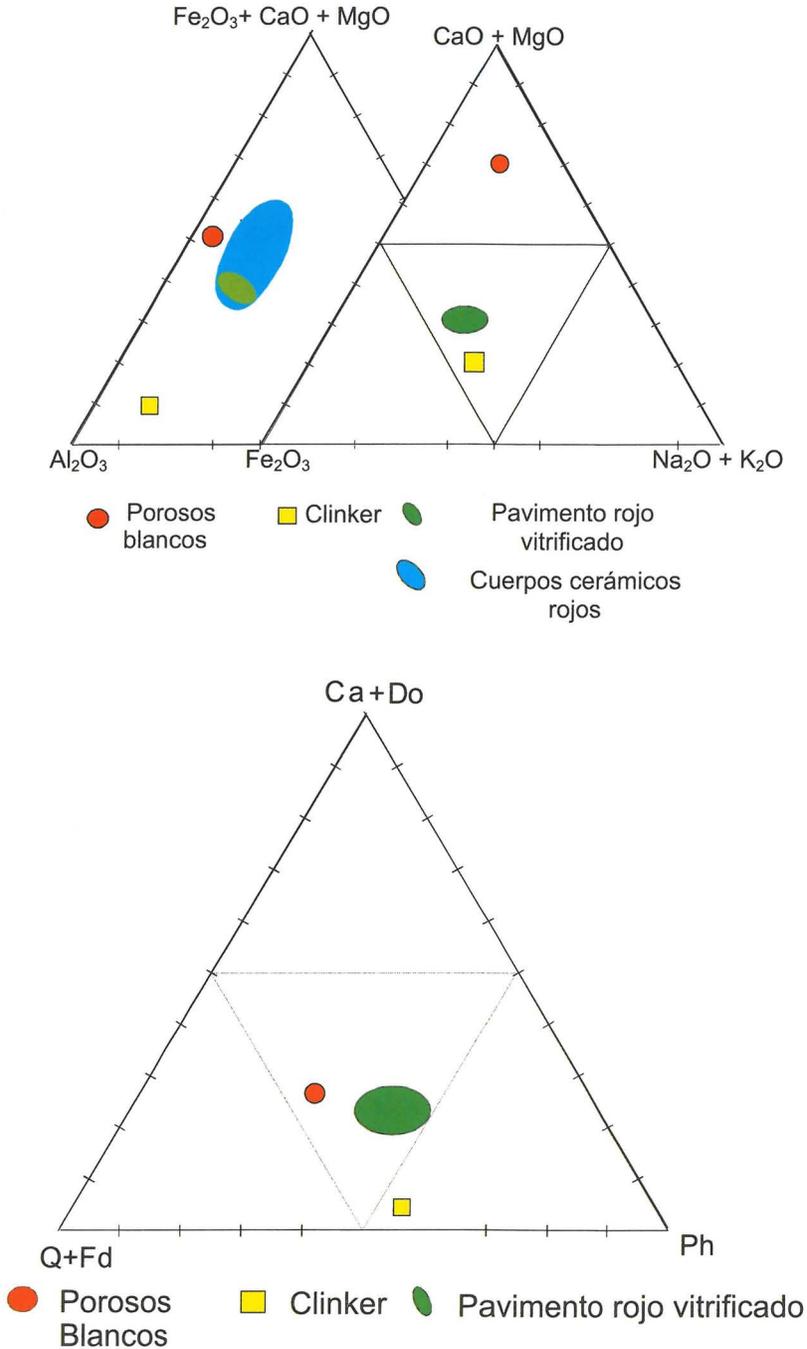


FIGURA 6. Variación composicional de las materias primas en cerámica roja (según González et al., 1998, basado en Fiori et al. 1989). Ca = calcita, Do = dolomita, Q = cuarzo, Fd = feldespatos, Ph = filosilicatos.

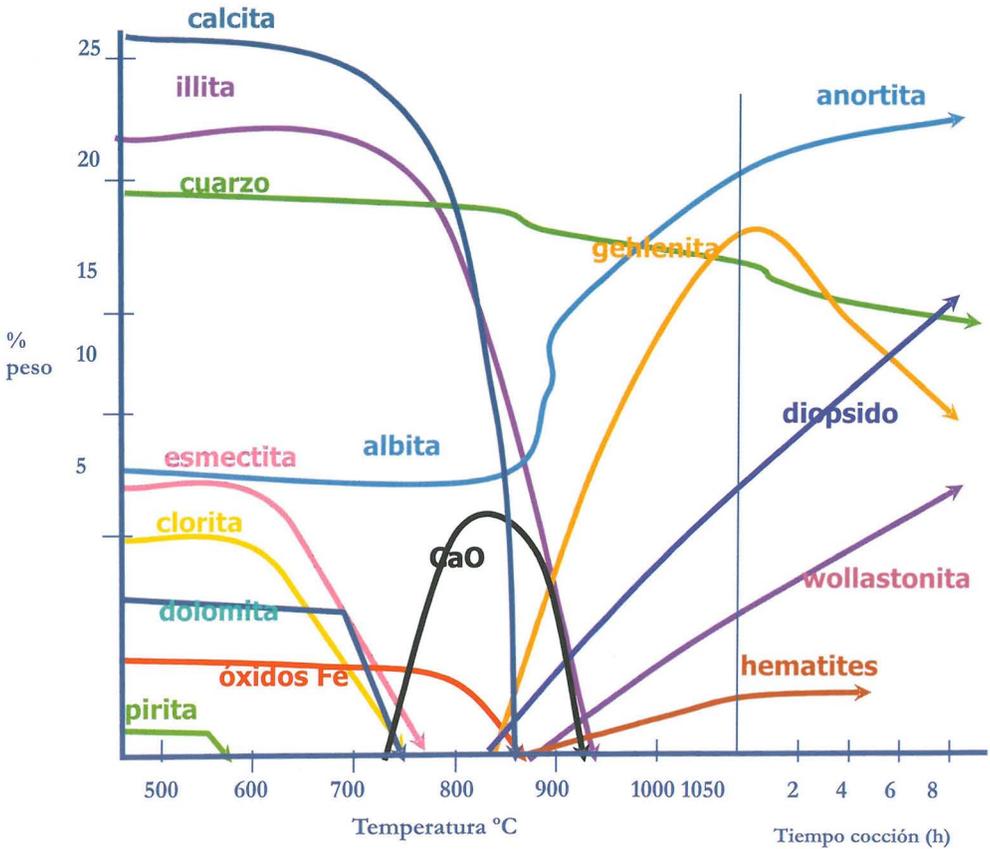


FIGURA 7. Estabilidad de minerales durante la cocción de una arcilla común rica en calcio (Peters & Iberg, 1978).

tanto de forma directa, o tras molienda y tamizado. Existen dos tipos tradicionales de arcillas denominadas “ball-clays” y “fire-clays”. Las primeras, “arcillas plásticas o semiplásticas” son arcillas semi-refractarias con plasticidad, refractariedad (cuecen sobre 1200°C) y capacidad de aglomeración. Contienen óxidos de hierro y álcalis en muy baja proporción, y pueden tener materia orgánica, que les confiere un color gris a negro, pero cuecen blanco. Las de mayor calidad tienen una resistencia al calor PCE 26-33 (cono pirométrico).

Las “fire-clays” son arcillas con punto de fusión superior a 1425°C, que no cuecen blanco. Pueden contener cuarzo, illita y otros accesorios.

El caolín comercial es una roca que contiene cierta proporción de minerales del grupo del caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada. Los caolines pueden ser primarios de origen residual o hidrotermal, formados a partir de granito, pegmatita, riolita, gneis, etc., o secundarios, caolines sedimentarios procedentes de la desmantelación de los horizontes de alteración primarios, tras su transporte, concentración y sedimentación, esencialmente en medios continentales. Estos caolines son arenas y arcosas caoliníferas. Unos y otros constituyen lo que se denominan caolín bruto.

El caolín bruto se procesa para enriquecerlo en minerales del caolín, lo que resulta fácil porque dispersa en agua y por diferencias granulométricas y de densidad se separan de los demás componentes.

Los minerales del caolín son tres politipos del $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ denominados caolinita, nacrita y dickita; la halloysita, de igual fórmula pero con 4 H_2O estructurales; y otros poco conocidos y abundantes como la imogolita y la allofana. En el caolín se pueden encontrar otros minerales de la arcilla como illita, esmectitas, clorita y vermiculita, cuazo, feldespatos alcalinos, biotita, moscovita, óxidos de hierro y de titanio, y algunos accesorios como turmalina, zircón, piritita, alunita, crandallita, zeolitas, etc.

Si bien la composición química de la caolinita es muy simple: SiO_2 (46,59%), Al_2O_3 (39,50%) y H_2O (13,96%); la composición de los caolines comerciales puede tener cierta variabilidad (Tabla 6), pero siempre con un alto contenido en Al_2O_3 y bajo en álcalis e hierro.

El caolín cerámico es una materia prima insustituible actualmente. Se usa para fabricar productos de gran valor añadido. En la composición de las pastas cerámicas para sanitarios, esmaltado, porcelana de mesa y artística, porcelana electrotécnica, pavimentos y revestimientos, y gres, oscila entre el 10% y el 40%, mezclado con cuarzo (20-30%) y feldespatos (hasta el 30%). La blancura y transparencia que le imparte a la porcelana, así como la plasticidad para su moldeo, hacen que el caolín sea la única materia prima posible para su formulación. También se añade a otras arcillas caoliníferas para mejorar la blancura de la loza, o las propiedades de moldeo de los sanitarios. La cerámica fabricada con caolín cuece a altas temperaturas ($>1200^\circ\text{C}$), es impermeable, dura, blanca y resistente a los ácidos.

TABLA 6
COMPOSICIÓN QUÍMICA (%) DE LA FRACCIÓN $<4\mu\text{M}$ DE CAOLINES DE DISTINTO ORIGEN

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	PC
Montecastelo (E)	46	39	0,56	--	0,09	0,02	0,09	0,47	13,70
Poveda (E)	47	39	0,60	0,10	0,11	--	0,16	0,24	13,70
St. Austell (UK)	47	39	0,28	1,20	0,15	0,03	0,22	0,21	14,74
Georgia (USA)	46	39	0,43	--	0,05	--	0,10	0,14	13,70
Lipari (I)	61	25	0,47	--	0,08	0,49	0,17	0,34	11,50
Alvaraes (P)	48	36	1,19	--	0,10	0,04	0,15	0,15	14,77

Las propiedades cerámicas más importantes como materia prima es que es plástica y de fácil moldeo, con alta resistencia mecánica en crudo y en cocido, vitrifica fácilmente en un amplio margen de temperatura, no presenta viscosidad y tixotropía elevada y tienen una buena velocidad de colage y facilidad para desmoldear.

Actualmente el mercado es cada vez más competitivo y las industrias exigen especificaciones más estrictas y constancia a lo largo del tiempo (Tabla 7) lo que se puede conseguir a partir de la selección de materia prima en el yacimiento y de su posterior procesado. El primer paso para ello es la investigación y selección en cantera, seguido de la optimización

del tratamiento industrial. Los caolines deben ser sistemáticamente controlados a lo largo de su tratamiento en varias etapas críticas. Cuando la composición y propiedades son las requeridas, se preparan los caolines e incluso se preformulan las pastas para su venta. Todo ello deriva lógicamente en un aumento del precio de la materia prima.

TABLA 7
REQUISITOS GRANULOMÉTRICOS, MINERALÓGICOS Y QUÍMICOS DE LOS CAOLINES PARA SU USO EN PORCELANA DE MESA Y SANITARIOS

Uso	Granulometría	Mineralogía	Composición química
Porcelana de mesa	100% <63 μ m	Caolinita >80% Cuarzo ~ 5% Illita + esmectita + feldespatos <3%	SiO ₂ <50% Al ₂ O ₃ >34% Fe ₂ O ₃ <0,5% TiO ₂ <0,1% CaO <3% K ₂ O + Na ₂ O <3% P.C. >10%
Sanitarios	>53 μ m: 0,1-0,05 % >10 μ m: 18-25% <2 μ m: 38-40%	Caolinita 80-85% Illita: 10-15% Feldespatos: 0-1% Cuarzo: 0-2%	SiO ₂ : 46-48% Al ₂ O ₃ : 37-38% Fe ₂ O ₃ : 0,7-0,8% TiO ₂ : 0,06-0,07% MgO: 0,15-0,24% CaO: 0,08-0,10% K ₂ O + Na ₂ O: 1,5-2%

MATERIAS PRIMAS PARA CERÁMICA REFRACTARIA

Los productos refractarios más comunes son los ladrillos refractarios, pero también son cerámicas refractarias ciertos componentes de los cohetes, reactores, automóviles y material de laboratorio.

Los refractarios más comunes, de acuerdo con su composición, pueden ser: a) silico-aluminosos, b) magnésicos, c) silíceos y d) otros tipos. En la Tabla 8 se relacionan las materias primas más apropiadas para cada uno de ellos.

TABLA 8.
MATERIAS PRIMAS PARA CERÁMICA REFRACTARIA COMÚN

R. Silico-Aluminosos	R. Magnésicos	R. Silíceos	Otros Refractarios
Caolín y arcillas caoliníferas Nesosilicatos de Al Cordierita Pirofilita Corindón	Olivino Magnesita Dolomita Serpentina	Arenisca Cuarcita Cuarzo	Cromita Grafito

En relación con las arcillas caoliníferas (refractarias) se usan preferentemente las denominadas “flint-clays” o “arcillas duras”, que son arcillas sedimentarias endurecidas por diagénesis, o bien niveles volcano-sedimentarios ácidos caolinizados. Son densas, duras, de fractura concoidea, que no se vuelven plásticas con la adición de agua y tienen alta refractariedad (PCE 33-35). La caolinita en esta arcilla es ordenada, de pequeño tamaño y forma agregados gruesos. Cuando estos agregados están interconectados la dureza suele ser mayor.

Otras arcillas refractarias pueden ser de menor refractariedad (PCE 28-35). Presentan baja resistencia mecánica en verde y alta contracción a la cocción. Se denominan “caolines refractarios”, y se pueden considerar como caolines de baja calidad. Algunas de estas arcillas contienen gibbsita y diasporo.

A veces se usa como material para refractarios sílico-aluminosos la “chamota”. Este término se usa para la arcilla calcinada con 35-47% de Al_2O_3 . Se prepara a partir de flint-clays y fire-clays por calcinación. Este material funciona como árido y para moldear el refractario se aglomera con caolín o arcillas caoliníferas. En cualquier caso en estos refractarios sílico-aluminosos derivados de arcillas refractarias (Figura 5) la proporción mullita-cristobalita-vidrio del material calcinado es crucial. Dentro de ellos los hay de alta alúmina, que puede llegar a >90% de Al_2O_3 . Un refractario con un 45% de Al_2O_3 soporta hasta una temperatura de 1545°C (Tabla 9).

TABLA 9
TEMPERATURAS QUE SOPORTAN LOS DIFERENTES REFRACTARIOS

Refractario	Temperatura
Si-Al (45% Al_2O_3)	1445°C
Sílice (>95% SiO_2)	1670-1700°C
CaO y MgO	2570-2800°C
SiO_2 -MgO (forsterita)	1900°C
FeO- Cr_2O (cromita)	1700-1850°C

Los refractarios magnésicos se fabrican esencialmente a base de magnesita y dolomita calcinadas, exentas de óxidos de hierro. La serpentina y olivino (forsterita) se usan a veces, pero los refractarios fabricados no son de tan buena calidad. Mejores resultados se obtienen a partir de talco.

Los refractarios silíceos son menos comunes y se fabrican a partir de arenas silíceas, o directamente de rocas con más del 99% de SiO_2 (areniscas, cuarcitas). Refractarios especiales se pueden fabricar a partir de cromita y de grafito.

En la industria se denominan: a) refractarios ácidos a los de Al, Si, Si-Al porque resisten ataques ácidos, b) refractarios básicos a los de Mg y Cr, ya que resisten las reacciones alcalinas que se producen en los hornos, y c) refractarios neutros a los de Fe-Cr-Mg. La composición química característica de cada uno de estos grupos se muestran en la tabla 10.

Los refractarios básicos junto a los silicoaluminosos lideran la producción. Ambos se sitúan en torno al 25%, seguidos por los de alta alúmina (12-15%), mientras que los materiales especiales no representan más de 2-3% (Criado et al., 2004). Los requerimientos del mercado de refractarios exigen especificaciones más estrictas de la materia prima refractaria.

Quedan excluidos de esta ponencia los refractarios especiales a base de materias primas sintéticas (boruros, nitruros, óxidos).

TABLA 10
CLASIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS REFRACTARIOS TRADICIONALES

Grupo	Tipo	Componente característico
Refractarios ácidos	R. silíceos R. siliciosos R. sílicoaluminosos R. aluminosos	SiO ₂ = 94% SiO ₂ = 75-90% Al ₂ O ₃ =20-44% ≥50% Al ₂ O ₃
Refractarios básicos	R. magnesianos R. forsteríticos R. cromo-magnesico R. Mg-Cr R. dolomíticos	≥ 82% MgO MgO = 40-55%; SiO ₂ = 30-45% MgO=30-75% Cr ₂ O ₃ = 10-45% MgO= 40%; CaO= 40-55%
Refractarios neutros	R. crómicos R. de carbono R. de grafito	Cr ₂ O ₃ = 35-50% C=90% C variable

CONCLUSIONES

El campo de utilización en cerámica de las materias primas naturales no está agotado. Cada día se introducen nuevos minerales y rocas, o se descubren nuevas aplicaciones para otros ya conocidos, debido al progreso tecnológico y a los nuevos mercados.

La Ciencia Cerámica es actualmente un campo de investigación, tecnología e innovación en constante desarrollo. Gran parte de los productos tradicionalmente metálicos se sustituyen por otros cerámicos. Prácticamente nuestra vida está rodeada de productos cerámicos basados en materias primas minerales.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams P.J. (1961). *Geology and Ceramics*. The Geological Museum. London, 28pp.
- Bauluz B., Mayayo M.J., Fernández Nieto C., Cultrone G., González López J.M. (2005). Assessment of technological properties of calcareous and non-calcareous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain). *Appl. Clay Sci.* 24 121-126.
- Capel J., Huertas F., Linares J. 1985. High temperature reactions and use of Bronze age pottery from La Mancha, Central Spain. *Miner. Petrog. Acta* 29-A: 563-575.

- Criado E., Sánchez E., Regueiro M. (2004). La industria cerámica española, ¿ante un cambio de ciclo? *Bol. Soc. Ceram.* 43: 85-101.
- Enrique Navarro, J.E., Amorós, J.L. (1985). *Tecnología cerámica. Vol. I. Introducción a la tecnología cerámica. Materias primas cerámicas.* Instituto de Química Técnica. Univ. de Valencia. 155 pp.
- Fiori C., Fabbri B., Donati G., Venturi I. (1989). Mineralogical composition of the clay bodies used in the Italian industry. *Appl. Clay Sci.* 4: 461-474.
- González I., Renedo E., Galán E. (1985). Clay minerals for structural clay products from the Bailén area, Southern Spain. *Symposium Clay Minerals in the Modern Society*, 77-90. Uppsala.
- González I., Galán E., Miras A., Aparicio P. (1998). New uses for brick-making clay materials from the Bailén area (southern Spain). *Clay Miner.* 33: 453-465.
- García F., Romero-Acosta V., García-Ramos G., González-Rodríguez M. (1990). Firing transformation of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Appl. Clay Sci.* 5: 361-375.
- Guggenheim, S., Martín, R.T. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees. *Clays Clay Miner.* 43: 255-256.
- Jordán M. M., Boix A., Sanfeliu T., de la Fuente C. (1999). Firing transformation of Cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Appl. Clay Sci.* 14: 225-234.
- Palmonari C., Terraglia A. (1985). Manufacture of heavy-clay products with the addition of residual sludges from other ceramic industries. *Miner. Petrol. Acta* 29-A: 547-562.
- Peters T., Iberg R. (1978) Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceram. Bul.* 57: 503-509.
- Riccardi M.P., Messiga B., Duminico P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Appl. Clay Sci.* 15: 393-409.