

Aplicación del análisis de la mineralogía magnética en el control de producción de productos cerámicos

Application of the magnetic mineralogy analysis in the production control of ceramic products

Óscar Pueyo Anchuela¹, Ion Ander Somovilla², Andrés Gil Imaz¹, Josep Gisbert Aguilar^{1 y 2} y Pedro L. López Julián³

¹ Grupo de investigación Geotransfer, Instituto de Investigación en Ciencias Ambientales (IUCA), Universidad de Zaragoza, C/Pedro Cerbuna, nº 12. CP 50009. Zaragoza. opueyo@unizar.es; nuevadentro8@hotmail.com, agil@unizar.es, gisbert@unizar.es

² Geoartec Technical Solutions SL. Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna, nº 12. CP 50009 (Zaragoza).

³ Escuela Universitaria Politécnica de La Almunia – C/ Mayor, s/n – CP 50010 – La Almunia de Doña Godina – pllopez@unizar.es

ABSTRACT

Ceramic (brick) production requires detailed control of the source materials and the production conditions to obtain high quality and homogeneous products. In some cases, their color depends on the characteristics of the raw materials and the manufacturing process (temperature and oxidation conditions during heating), the stability of temperatures during the different production stages and their subsequent cooling conditions. In this work an integrated analysis is carried out in order to identify the origin of color changes at brick production including the raw materials, mixtures and final product. Chemical analyses, XRD or SEM do not permit to discriminate the origin of color changes, while distinctive variations are identified in the analysis of magnetic susceptibility during laboratory heating and cooling curves (RT to 700°C). Iron content is similar and the magnetic mineralogy changes between white and pink bricks, due to the generation of paramagnetic minerals in the oven that decrease free-iron in white bricks, while haematite and magnetite during the cooling curves are generated at the pink ones (presence of available iron to generate iron oxides). These results support that the changes in the reached and maintained temperature in the production oven is the responsible for the color changes in the samples

Key-words: brick production, magnetic mineralogy, XRD, magnetic susceptibility, thermal metamorphism.

RESUMEN

La producción cerámica y de ladrillos requiere estudios de control del material de origen y de las condiciones de producción para obtener productos de alta calidad y homogeneidad. El color depende de las características de los materiales de origen y del proceso de producción. En este trabajo se presenta un análisis integrado para identificar el origen de los cambios de color en ladrillos que incluye el análisis del material original, los productos de mezcla y los finales (ladrillos). Los análisis químicos, de difracción de rayos X o de microscopía electrónica de barrido no permiten discriminar el origen de los cambios de color, sin embargo, se identifican cambios distintivos en las curvas de variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura. El contenido en hierro es similar en los distintos ladrillos, pero los blancos son más paramagnéticos y tienen una variación menor de la susceptibilidad. Esto supone una mayor presencia de hierro disponible para la formación de magnetita y hematitas en los ladrillos no homogéneos. Estos resultados suponen que los cambios analizados se deben a variaciones de la temperatura y al tiempo en que ésta se mantiene de forma homogénea en el horno de producción.

Palabras clave: producción de ladrillos, mineralogía magnética, DRX, susceptibilidad magnética, metamorfismo térmico.

Geogaceta, 64 (2018), 143-146

ISSN (versión impresa): 0213-683X

ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 13 de febrero de 2018

Revisión: 17 de marzo de 2018

Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

Los productos cerámicos son evaluados en el mercado tanto por sus características de durabilidad y resistencia como también por su homogeneidad y color. Esto supone, que en ocasiones, se asignen nombres propios a los productos cerámicos en función de su aspecto, y que se requieran ciertos criterios de homogeneidad. El cambio del color o su distribución, puede suponer el rechazo del producto o una variación de su precio de mercado. En ocasiones la produc-

ción no es homogénea y es necesario un control de post-producción para desechar o cambiar la designación de un determinado producto. Sin embargo, cuando el producto se produce bajo encargo, implica incrementar el volumen de material producido para poder desechar posteriormente aquel que no presente las condiciones óptimas que se pretenden. En este sentido, a los grupos de investigación de la Universidad de Zaragoza (Grupos Arbotante y Geotransfer) se nos solicitó realizar un estudio para detectar el origen de los cambios de color, sombras y

puntos de coloración rojiza que aparecían en las mismas pilas de producción de ladrillos de los que se esperaba una coloración blanca homogénea (ver Fig. 1a y Tabla I).

Para este cometido se decidió realizar una batería de ensayos y análisis tanto en los materiales originales en cantera como en los productos finales (ladrillos con coloración blanca homogénea y ladrillos con sombras o coloración rosada). Las técnicas de laboratorio consistieron en análisis químicos de las muestras, estudio petrográfico de láminas delgadas, difracción de rayos X (DRX), microscopía

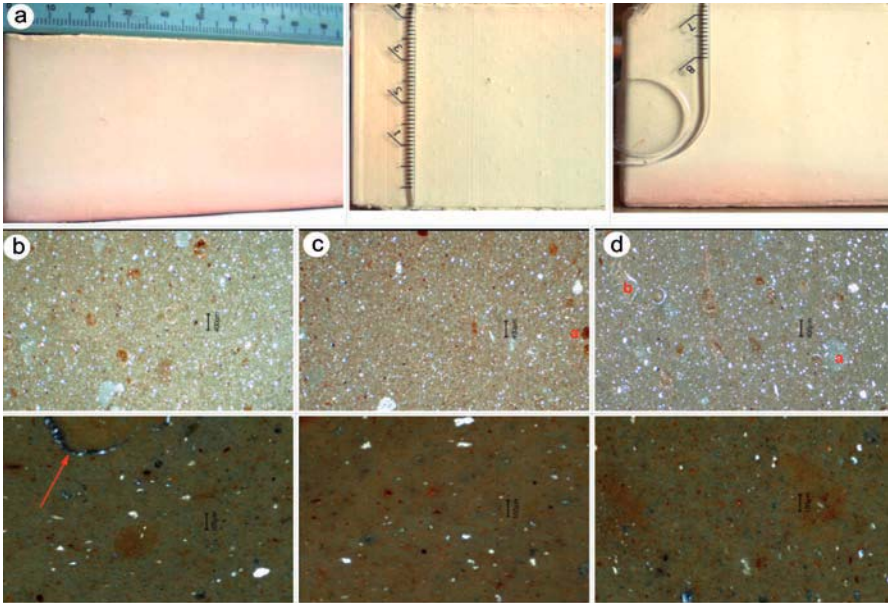


Fig. 1.- A) Cambios de coloración en los ladrillos analizados donde se identifican coloraciones rosadas o zonas con variación de la homogeneidad del color (especialmente en el sector inferior de los ladrillos). B, C y D) Fotografías de láminas delgadas para los distintos litotipos definidos de ladrillos blancos, con coloraciones rosadas o con cambios de color no homogéneo. Ver figura en color en la web.

Fig. 1. A) Brick aspect of the studied materials where changes of color and pink shadows in the lower part of the bricks can be identified. B , C and D) Thin sections of different brick fragments for white, pink and white with spots and red shadows. See color figure in the web.

electrónica de barrido (SEM) y curvas de variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura (curvas k-T de calentamiento y enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C) realizados en distintos laboratorios de la Universidad de Zaragoza. Análisis similares se han realizado para la caracterización arqueológica de ladrillos (ver por ejemplo Jordanova *et al.*, 2001 y referencias allí incluidas) o en la evaluación del comportamiento y cambio mineral esperado en hornos de producción (Maniatis *et al.*, 1983), aunque no desarrollados, en general, para su incorporación como técnicas de control continuo en producción.

Resultados

Los materiales de origen representan una alternancia de niveles arcilloso-margosos de la Fm. Tudela (e.g., Faci *et al.*, 1997: Mioceno inferior-medio). La explotación se realiza con maquinaria de arranque y el único procesado que se realiza en cantera es la retirada de los niveles de suelo vegetal que están presentes recorriendo los afloramientos rocosos.

El análisis petrográfico de las muestras de ladrillo permite identificar los cambios de color, pero no se identifican variaciones de la vitrificación significativas entre las distintas muestras. El análisis realizado de las imágenes de SEM no

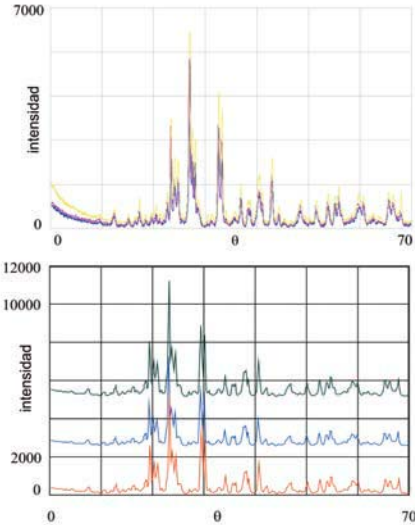


Fig. 2.- Resultados de la difracción de rayos X de muestras de los ladrillos analizados tanto completa (arriba) como de agregados orientados (abajo). Ver figura en color en la web.

Fig. 2 XRD results from brick samples for general complete (upper plot) and orientated aggregates (lower plot). See color figure in the web.

muestra cambios del contenido en Fe significativos; con un contenido medio del 4,6% y una desviación del 0,3% entre las muestras analizadas. La difracción de rayos X muestra una paragénesis mineral similar para todas las muestras analizadas, con cuarzo, calcita, dolomita, clorita y moscovita como fases principales en los materiales originales y la presencia, en los análisis de agregados orientados, de illita, pirofilita, hematites y rutilo. Los ladrillos muestran la presencia de las fases detríticas previas, además de la aparición de leucita, microclina y clinopiroxenos de la serie diópsido-augita-hedenbergita (Fig. 2).

Las curvas de variación de la susceptibilidad magnética realizadas entre temperatura ambiente-700°C y bajo atmósfera de Argón (Hrouda, 1994) muestran valores modestos (en torno a 50x10⁻⁶SI a temperatura ambiente) en los materiales sedimentarios originales y una contribución paramagnética a la susceptibilidad variable entre el 20 y el 70% (ajuste de hipérbolas paramagnéticas según metodología de Hrouda *et al.*, 1997). Los ladrillos analizados muestran mayores valores de la susceptibilidad con respecto a los materiales originales (entre 4 y 6 veces superior; ver Fig. 4b), siendo mayor en el caso de los ladrillos de coloración rosada o con sombras rojizas. La contribución paramagnética se encuentra próxima al 100% en las muestras blancas, y es ligeramente inferior en el caso de las muestras de ladrillos de coloración no homogénea (93-96%).

Por otro lado, la caracterización mineralógica de las muestras a partir de las temperaturas en las que se producen cambios de la

Ladrillos Blancos				Zonas rojizas en ladrillos			
Munsell	L*	C	h	Munsell	L*	C	h
8,6YR7,5/1,6	75,96	9,88	71,4	4,3YR6,8/4,3	69,31	23,76	55,47
8,7YR7,5/1,6	75,71	10,19	71,59	4,4YR6,9/4,3	69,74	24,17	56,1
8,4YR7,5/1,6	75,92	9,63	70,48	5,6YR7,4/3,8	75,05	21,74	60,26
8,7YR7,4/1,6	75,26	10,21	71,62	5,2YR7,3/4,1	73,99	23,3	58,79
8,7YR7,5/1,7	76,21	10,39	76,21	5,2YR7,4/3,8	74,93	21,81	59,97
DESVEST	0,4	0,3	2,3	DESVEST	2,8	1,1	2,2
Zonas amarillentas sobre ladrillos blancos				Pasta sin cocer			
Munsell	L*	C	h	Munsell	L*	C	h
1,3Y8,3/2,7	83,24	18,83	80,3	7,5YR6,1/2,8	62,58	16,84	62,8
1,8Y7,9/2,6	79,45	17,87	81,41	7,5YR6,2/2,8	62,79	16,85	63,35
9,5YR8,1/2,7	81,4	17,16	74,03	7,7YR6,3/2,7	63,75	16,49	63,97
9,7YR7,3/2,2	73,92	14,38	73,83	DESVEST	0,6	0,2	0,6
0,6Y8,1/2,8	81,95	18,55	77,93				
DESVEST	3,7	1,8	3,5				

Tabla I.- Evaluación objetiva del color de los ladrillos realizados con espectrofotómetro Xrite 6X2 (referencia de color a escala Munsell y CIE Lab vectorial).

Table . Color objective evaluation from the studied bricks by means of a Xrite 6X2 spectrophotometer (color reference to Munsell scale and CIE Lab vectorial).

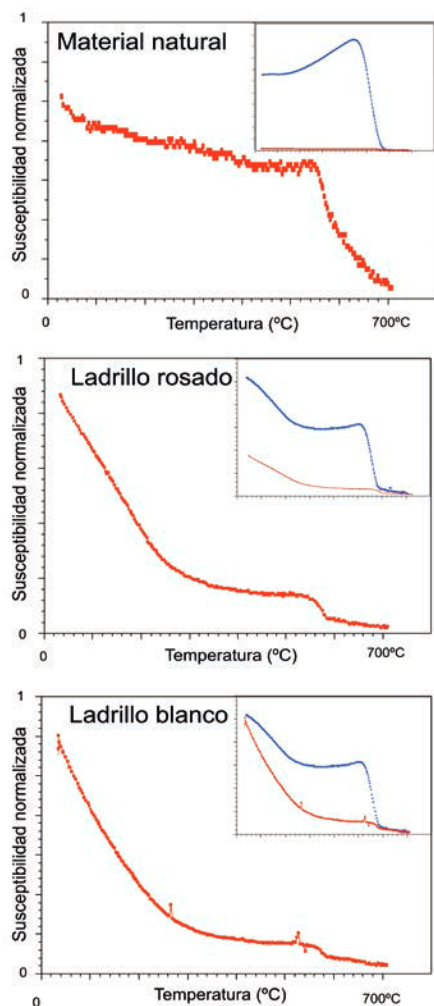


Fig. 3.-Resultados de las curvas de variación de la susceptibilidad magnética (curvas de calentamiento, rojo, y enfriamiento, azul, Temperatura Ambiente-700°C) para muestras del material original y de ladrillos blancos y con coloración rosada. Se representa la curva de calentamiento, dentro de los gráficos se incluyen las curvas de calentamiento y enfriamiento de forma conjunta (escala vertical: susceptibilidad normalizada). Ver figura en color en la web.

Fig. 3 Main results from the analysis of the magnetic susceptibility change with temperature (heating and cooling curves; RT to 700°C) for different samples including raw, white and reddish bricks. The heating curve is the main plot, inset cooling and heating curves are included (vertical scale: normalized susceptibility). See color figure in the web.

susceptibilidad permite identificar, a nivel general, dos cambios. El primero, en el entorno de la temperatura de desbloqueo de la magnetita y el segundo, en el entorno de la temperatura del hematites (Fig. 3). Estas dos fases se identifican en la mayoría de las muestras con independencia de su tipo: material original o ladrillos blancos o con cambios de coloración.

La variación de la susceptibilidad, entre el inicio del análisis en laboratorio (previo a la curva de calentamiento) y al finalizar éste (tem-

peratura ambiente, tras haber descendido desde los 700°C), muestra cambios significativos en las muestras naturales de varios órdenes de magnitud mientras que en el caso de las muestras de ladrillo, la susceptibilidad previa y final presentan menores diferencias. Por otro lado, se identifican cambios en función del tipo de ladrillo, siendo la susceptibilidad inicial y final de los ladrillos coloreados ligeramente diferente (mayor al final del ensayo), mientras que en los ladrillos de coloración blanca apenas varían (ver Fig. 3).

Discusión

Los análisis químicos realizados no muestran cambios en relación a la composición química de las muestras. Dentro de los ladrillos se obtienen los mismos resultados en relación a las fases minerales presentes, textura o grado de vitrificación con independencia de su color. La posibilidad de comparar distintas muestras del material original obtenido en cantera, permite identificar que el proceso de fabricación produce cambios minerales asociados al efecto térmico durante su cocción en el horno. Este cambio responde principalmente a la aparición de distintos silicatos generados a partir de la descomposición en el horno de los minerales sedimentarios originales. Por otro lado, también permite identificar que la variación composicional de las muestras originales en la zona de explotación no es el origen de los cambios identificados en los productos obtenidos. La paragénesis mineral obtenida en los ladrillos es similar tanto en los que presentan coloraciones homogéneas o variaciones de color.

A partir de estos resultados, los distintos análisis realizados no permitirían identificar el origen de los cambios de coloración entre los distintos ladrillos. En éstos, no se detectan variaciones composicionales o mineralógicas entre las distintas muestras (originales vs. productos) o se encuentran por debajo del límite de la resolución de las técnicas empleadas para su caracterización.

Sin embargo, el análisis de la susceptibilidad magnética y de la variación de ésta con la temperatura muestra cambios significativos, y de alto contraste, entre los materiales originales y los de producción, con cambios importantes tanto de su contribución paramagnética-ferromagnética como del valor de la susceptibilidad media. En primer lugar, la susceptibilidad magnética depende de la contribución de los distintos minerales magnéticos presentes en una roca, que a su vez depende de su comportamiento magnético (diamagnético, paramagné-

tico o ferromagnético *s.l.*).

La caracterización de la mineralogía magnética a partir del análisis de las curvas de variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura (curvas k-t), es similar para todas las muestras analizadas, con temperaturas indicativas de la presencia de magnetita y hematites en todas ellas. Sin embargo, se observa un incremento de la susceptibilidad con el ciclo térmico en las muestras de ladrillos rosados que contrasta con la similitud de los valores inicial y final encontrados en los ladrillos de coloración blanca. Además, la variación de la contribución paramagnética y ferromagnética a la susceptibilidad, también difiere entre las muestras de ladrillos blancos y los coloreados, siendo prácticamente del 100% paramagnético en las muestras de ladrillos blancos, frente a una contribución ligeramente inferior para el caso de los ladrillos con coloración.

Este hecho sugiere que los cambios identificados se deben a la presencia de Fe en fases minerales diferentes entre unos ladrillos y otros.

Los resultados anteriores indican que, si las muestras analizadas en el laboratorio (rango 50-700°C) presentan variaciones asociadas tanto a una concentración diferencial de la relación magnetita/hematites como a la de la susceptibilidad paramagnética, la diferencia responde a un cambio de la disponibilidad de hierro y oxígeno durante el proceso de enfriamiento de las muestras. La irreversibilidad de las curvas k-t en los ladrillos rosados indicaría una formación completa de óxidos con el oxígeno como factor limitante, pero mayor disponibilidad de Fe en las muestras de ladrillos rosados.

Esta situación supone considerar que los cambios identificados en las curvas k-t (y el cambio de color), se relacionan con la presencia de hierro libre capaz de formar nuevas fases minerales en el horno. El análisis realizado en laboratorio alcanzó los 700°C, temperatura inferior a las condiciones alcanzadas en el horno de cocción de los ladrillos, por lo que sólo se ha conseguido reproducir la parte de baja temperatura del calentamiento-enfriamiento en el horno de producción (<700°C). Esto implica que la eliminación del Fe libre de las muestras debió producirse, por encima de dicha temperatura, por la entrada del Fe en la estructura de minerales paramagnéticos de neoformación, como los identificados en los resultados de la difracción de rayos X. Por otro lado, la ausencia de cambios en la susceptibilidad magnética al inicio y finalización de los ensayos de laboratorio en los ladrillos blancos supone la ausencia de hierro libre y la reversibilidad de los valores obtenidos, mientras que en los ladrillos rosados se genera

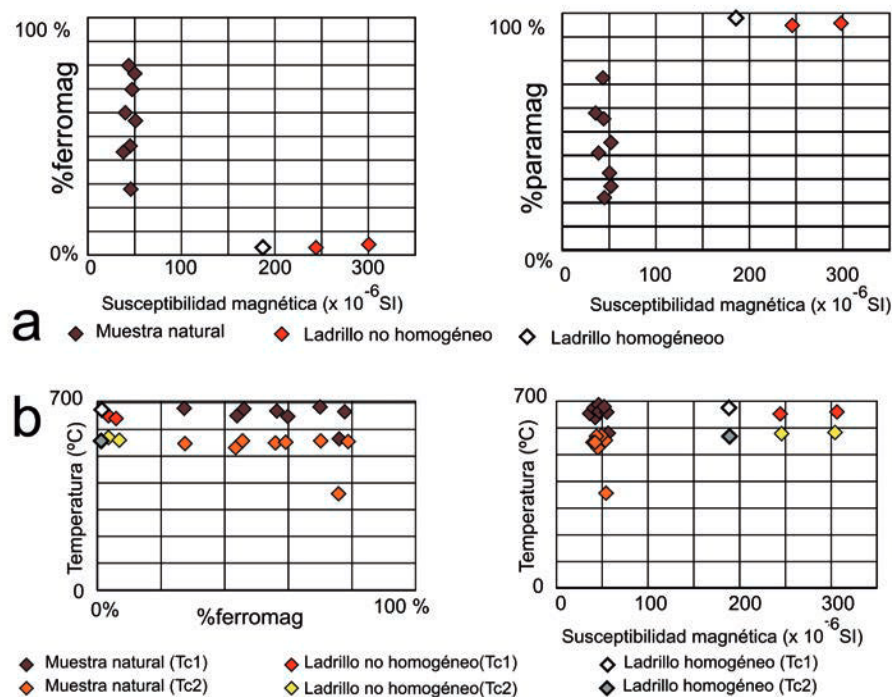


Fig. 4.- A) Cálculo de la contribución paramagnética y ferromagnética de las muestras analizadas para unidades naturales y de ladrillos de coloración blanquecina y rosada. B) Comparación de las temperaturas de desbloqueo identificadas en las curvas de susceptibilidad-temperatura para las distintas muestras y su relación con la contribución ferromagnética y la susceptibilidad media de las muestras analizadas (volumétrica en SI). Ver figura en color en la web.

Fig. 4.- A) Paramagnetic and ferromagnetic contribution to the susceptibility calculation for the different samples both natural and from bricks with different aspect. B) Comparison of the unblocking temperature identified at the studied samples along the temperature-susceptibility curves for the different samples and its relation to the ferromagnetic contribution and the bulk susceptibility of the analyzed samples (volumetric susceptibility in SI units). See color figure in the web.

mayor cantidad de magnetita en el horno que la generada durante su cocción (factor limitante de formación de magnetita asociada al oxígeno presente; pero no al Fe disponible).

Por tanto, el origen de la coloración rosada en los ladrillos de estudio parece corresponderse con la presencia de una fase mineral ferromagnética que se genera en el horno durante su cocción. Además, esta fase mineral no se desarrolla en las muestras blancas en las que el valor obtenido de susceptibilidad magnética es menor. Parece entonces que la cuestión fundamental se resume en determinar por qué existe Fe capaz de formar fases minerales por debajo de 700°C en unas muestras y no en otras. La explicación a esta cuestión puede estar en la contribución paramagnética a la susceptibilidad en la que, a igualdad de contenido en Fe, éste se encuentra dentro de la estructura de los silicatos de neoformación en los ladrillos blancos y agotan el Fe libre disponible, mientras que en los ladrillos rosados, tras la formación de dichos silicatos, perdura Fe libre en las muestras. Sin excluir la potencial presencia de factores químicos limitantes que disminuyan la generación de determinados silicatos (especialmente augita), y la influencia de disponibi-

lidad de oxígeno en el horno, la formación de estos silicatos paramagnéticos requiere alcanzar una temperatura y mantenerla, mientras se produce la formación de dichos minerales. La persistencia de Fe libre en las muestras podría explicarse bien por la presencia de una distribución no homogénea de la temperatura o como consecuencia del tiempo de mantenimiento de la misma para las reacciones de formación de los silicatos mencionados. Por otro lado, el hecho de que el análisis de laboratorio se realice bajo atmósfera de Ar da lugar a unas condiciones oxidantes más limitadas que las generadas durante la cocción en el horno, hecho que podría explicar la formación de hematitas en los hornos de cocción durante el enfriamiento frente a magnetita en los ensayos de laboratorio, responsable del cambio de susceptibilidad identificado.

Conclusiones

La aparición de productos cerámicos no homogéneos o con cambios de coloración puede producir problemas en relación a su comercialización, valoración coste-beneficio o la planificación de su producción. El estudio realizado

plantea distintas aproximaciones para intentar resolver si las variaciones en el producto final se deben a cambios del material original, a los procesos de mezcla o a su cocción en el horno. Los resultados obtenidos permiten constatar que el proceso de coloración de los ladrillos se debe a la presencia de hierro libre en las piezas que, tras la cocción en el horno, genera hematitas y magnetita en relación directa con unos valores insuficientes de temperatura y tiempo durante la cocción cerámica. En este caso se interpreta que esta situación puede ser debida a una mala homogenización de la temperatura durante la cocción que, a su vez, produce una menor formación de augita permitiendo la persistencia de hierro libre al descender la temperatura, lo cual genera los óxidos de hierro que producen la tinción. Estos resultados muestran el interés del uso de técnicas magnéticas en la caracterización mineral en productos de tipo cerámico tanto en control de calidad como en la evaluación de cambios en la homogeneidad/calidad de dichos materiales durante las fases de producción.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado a través de convenios OTRI-Unizar de los Grupos de Investigación Geotransfer (cofinanciado por el Gobierno de Aragón y el Programa Operativo FEDER Aragón 2014-2020) y Arbotante de la Universidad de Zaragoza. Los autores quieren agradecer los comentarios y sugerencias realizados por los revisores Emilio L. Pueyo y Juan Cruz Larrasoña, como del editor Manuel Díaz Azpiroz, que han permitido mejorar la primera versión de este artículo.

Referencias

- Faci, E., Castiella, J., Del Valle de Lersundi, J., García de Domingo, A., Díaz de Neira, A., Salvany, J.M., Cabra, P., Ramírez del Pozo, J. y Meléndez, A. (1997). *Mapa geológico de Navarra. Memoria y mapa escala 1:200 000*. Gobierno Foral de Navarra, Pamplona, 142 p.
- Hrouda, F. (1994). *Geophysical Journal International* 118(3), 604–612.
- Hrouda, F., Jelinek, V. y Zapletal, K. (1997). *Geophysical Journal International*, 120, 715–719.
- Jordanova, N., Petrovsky, E., Kovacheva, M. y Jordanova, D. (2001). *Journal of Archaeological Science* 28, 1137–1148.
- Maniatis, Y., Simopoulos, A., Kostikas, A y Perdikat-sis, V. (1983). *Journal of the American Ceramic Society* 66, 773–781.