

## Las impurezas (fracción no plástica de las arcillas).

### ¿Qué son las impurezas de las arcillas?

Con el genérico, y poco apropiado, nombre de impurezas se conocen los **minerales no arcillosos presentes en las arcillas**. Son minerales de carácter no arcilloso, es decir, que no aportan plasticidad, y tienen también una gran influencia en las propiedades de la arcilla.

Algunas de estas impurezas están presentes en cantidades ínfimas, pero las consideramos igual, porque su efecto, aún en pequeñas cantidades, es muy importante. Nos referimos, por ejemplo a los sulfatos o a las sales solubles. Otros pueden llegar a estar presentes en proporciones muy elevadas, como el cuarzo o los carbonatos.

Las principales impurezas presentes en las arcillas son:

- **Cuarzo:** Está presente en las arcillas como arena cuarcífera de diferentes tamaños de partícula según la arcilla de que se trate.
- **Carbonatos:** Muchas arcillas empleadas en la elaboración/fabricación de productos cerámicos contienen cantidades variables de calcita y, en menores proporciones, magnesita y dolomita. También es posible encontrar carbonatos de hierro o carbonatos mixtos de hierro y calcio. Las arcillas que contienen calcita en proporciones elevadas se denominan arcillas calcáreas.
- **Feldespatos de alcalinos**, como los feldespatos sódico y potásico.
- **Minerales de hierro.** Las arcillas con altos contenidos en minerales de hierro (superior a un 4 % de  $Fe_2O_3$ ) presentan tras la cocción tonalidades rojizas.
- **Materia orgánica.** Mayoritariamente ácidos húmicos y residuos carbonosos.
- **Minerales de titanio.** Se encuentran presentes en muy pequeñas proporciones como rutilo o como anatasa.
- **Sales solubles.** Generalmente son de naturaleza sulfurosa como por ejemplo el yeso y el sulfato de magnesio.
- **Minerales de flúor.** Están presentes en las arcillas en muy pequeñas proporciones, generalmente como fluorita.

### Cuarzo

La sílice libre presente en las arcillas se presenta, generalmente, en forma de cuarzo procedente de la roca madre que dio origen al material arcilloso.

El cuarzo **reduce la plasticidad** y **incrementa la refractariedad** de las arcillas y de las composiciones de pastas en las que interviene. Una cantidad excesiva de cuarzo libre, acompañado de un enfriamiento demasiado rápido, puede producir unas roturas características en el enfriamiento, denominadas "**desventado**" motivadas por las tensiones generadas en la transformación alotrópica del cuarzo  $\beta$  en cuarzo  $\alpha$  que ocurre a 573 °C.

En productos que cuecen a bajas temperaturas (entre 850 y 1050 °C), el cuarzo apenas interviene en las reacciones químicas que tienen lugar en la cocción, quedando en la pieza acabada como cuarzo cristalino y aportando solo las propiedades derivadas de sus características físicas, como disminución de la plasticidad y de la resistencia mecánica en seco; aumento de la compacidad o facilidad para el secado o aumento del coeficiente de dilatación. En cambio a medida que aumenta la temperatura de cocción, va disolviéndose gradualmente y reaccionando con los demás componentes de la pasta formando aluminosilicatos que confieren al producto una mayor resistencia química.

Fórmula molecular: **SiO<sub>2</sub>**

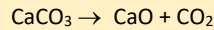
### Carbonatos

La presencia de carbonatos en las arcillas influye de manera importante en las propiedades de ésta, en su comportamiento en los procesos cerámicos y en las características de los productos elaborados.

Las arcillas empleadas pueden contener calcita ( $CaCO_3$ ) y, en menores proporciones, magnesita ( $MgCO_3$ ) y dolomita ( $CaO.MgO.2CO_2$ ).

En general, los carbonatos presentan reacciones de descomposición a diferentes temperaturas con desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

El **carbonato cálcico** descompone, sobre los 900 °C, de acuerdo con la siguiente reacción:



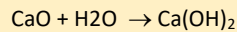
Si los carbonatos tienen tamaños de partícula grandes, pueden dar problemas de pinchado causado por el desprendimiento de CO<sub>2</sub>

Cuando las partículas de carbonato son pequeñas la reacción suele ser completa y el óxido de calcio resultante reacciona posteriormente con otros componentes de la pasta para dar silicoaluminatos de calcio como son:

Pseudowollastonita	CaO.SiO <sub>2</sub>
Gelenita	2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>
Anortita	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>

Estas fases cristalinas dan a los soportes cocidos una mayor estabilidad dimensional y una baja reactividad con el agua, lo que hace que su expansión por humedad sea baja, y por tanto evita el cuarteo diferido por hidratación.

Si las partículas son de mayor tamaño, la reacción de descomposición puede ser incompleta o puede también suceder que el CaO no reaccione completamente quedando un núcleo de CaO que posteriormente se hidrate:



El hidróxido de cal se forma con una reacción fuertemente exotérmica (con desprendimiento de calor) que hace que, si el grano de carbonato ocupaba una posición próxima a la superficie, se desprenda parte del soporte y quede a la vista el hidróxido de cal formado. Este defecto se conoce como “caliche”.

La porosidad y la contracción lineal durante la cocción de una arcilla calcárea permanecen prácticamente constantes durante un intervalo de temperaturas grande, mientras la pieza cerámica se va calentando gradualmente. A temperaturas más elevadas tiene lugar una rápida disminución de la porosidad y un rápido aumento de la contracción hasta llegar a la fusión total de la pieza debido a la brusca disminución de viscosidad de los vidrios cálcicos formados.

#### Feldespatos

Los feldespatos se presentan con frecuencia en arcillas residuales o primarias, es decir aquellas arcillas formadas “in situ” y que, por lo tanto, se encuentran en el mismo emplazamiento en que se encontraba la roca madre. Sin embargo rara vez se presentan en arcillas sedimentarias, que son arcillas que han sido arrastradas por las aguas y luego depositadas formando depósitos o yacimientos estratificados, debido a que descomponen fácilmente bajo condiciones atmosféricas normales.

Su presencia en las arcillas, o en las pastas, **disminuye la plasticidad** y, según su tamaño de partícula, pueden **mejorar la compacidad**, aunque por , generalmente, tamaños de grano muy pequeños apenas afectan a esta propiedad. Los feldespatos poseen elevadas proporciones de alcalinos por lo que **umentan la fundencia** de las arcillas.

#### Minerales de hierro

El **color** en crudo y en cocido de las arcillas depende en gran medida de su contenido en minerales de hierro. Las arcillas con bajos contenidos en minerales de hierro tienen colores en crudo que van del blanco a grises oscuros e incluso negro en función de su mayor o menor contenido en materia orgánica. Tras la cocción estas arcillas son blancas (0 a 0,5 % en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o pardas amarillentas (hasta aproximadamente un 2 % en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las arcillas con altos contenidos en minerales de hierro (superior a un 4 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan en crudo colores desde rojizos a verdosos según la cantidad de materia orgánica contenida en la arcilla.

Si el mineral de hierro predominante es la limonita (Fe(OH)<sub>3</sub>) la arcilla cruda tiene colores amarillentos, aunque tras la cocción presentan tonalidades rojizas, ya que los minerales de hierro, a partir de 200 °C y en atmósferas

oxidantes se transforman en hematita. Durante la cocción, el hierro disuelto se incorpora a la fase vítrea y durante el enfriamiento cristalizan la hematita y los compuestos de titanio – hierro.

Los minerales de hierro presentes en las arcillas son:

- Hematita:	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Magnetita:	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Limonita:	$\text{Fe}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Goetita	$\alpha\text{-FeO} \cdot (\text{OH})$
- Siderita:	$\text{FeCO}_3$
- Pirita:	$\text{Fe}_2\text{S}$

La **limonita** es frecuente en las arcillas. Durante el calentamiento, este mineral pierde agua y forma el óxido de hierro (III) responsable del color rojo tras la cocción. La **hematita**, en cambio, no es frecuente en las arcillas sometidas a la acción de los agentes atmosféricos, ya que se hidrata fácilmente a limonita.

Las **piritas** son sulfuros de hierro que en su descomposición originan defectos puntuales, como pinchados, cráteres, etc. similares al originado por partículas carbonosas o por descomposición de carbonatos de hierro. Al igual que en los carbonatos, este defecto se incrementa con el aumento del tamaño de partícula.

#### Materia orgánica y residuos carbonosos.

Las arcillas empleadas en las formulaciones de pastas cerámicas suelen contener algo de materia orgánica como impureza procedente de un proceso de carbonización de los restos de materia vegetal. Puede presentarse. Principalmente, como ácido húmico y carbón en tamaños de partícula sumamente pequeños (estado coloidal), adsorbidas sobre las partículas arcillosas y por tanto su presencia implica un **aumento de la plasticidad** y de la **resistencia mecánica en seco** de la arcilla y una **disminución de la defloculabilidad**.

Las fracciones más gruesas de materia orgánica pueden dar problemas puntuales, como pinchados.

La materia orgánica contenida en las arcillas actúa como generadora de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  que reducen el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de color rojizo a  $\text{FeO}$ , de color pardo oscuro, pudiendo con ello provocar un característico núcleo oscuro en las piezas cocidas denominado "**corazón negro**" y los defectos asociados a él, tales como pinchados, cambios de tono o deformaciones pirolásticas.

#### Minerales de titanio.

El titanio se encuentra en las arcillas en forma de óxido, bien como rutilo o como anatasa ( $\text{TiO}_2$ ), o también como impureza de otros minerales. Suele estar presente en bajos porcentajes y actúa **reforzando la coloración del hierro** por formación de una espinela coloreada con este.

#### Sales solubles.

Generalmente son de naturaleza sulfurosa como por ejemplo el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y el sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). El sulfato de calcio no descompone hasta  $1100^\circ\text{C}$  por lo que en productos cocidos a menor temperatura permanece inalterado, de manera que con la humedad la solución salina migra y se acumula en la superficie donde tras evaporación del agua cristaliza al superar su concentración de saturación. Este depósito se sales se denomina **eflorescencias**.

Las sales solubles presentes en las arcillas pueden provocar también diversos problemas como formación de velos durante el secado que provoquen una falta de adherencia del esmalte como recogido o descascarillado.

#### Minerales de flúor.

Presentes como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), representan un importante contaminante de las arcillas, ya que los compuestos de flúor tienen una **elevada reactividad**. El cuarzo es atacable por el flúor dando lugar a la formación de productos volátiles como el tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) y el ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ).

**¿Quieres saber más?**

La **silíce** ( $\text{SiO}_2$ ) puede presentarse en diferentes formas, tanto cristalinas como amorfas, siendo las más conocidas las **variedades cristalinas** cuarzo, cristobalita y dos de las seis tridimitas. Las conversiones de cuarzo en tridimita y de tridimita en cristobalita se denominan reacciones de conversión y transcurren de forma muy lenta. En cambio las transformaciones entre variedades cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$ , es decir entre formas estables de baja y alta temperatura, denominadas reacciones de inversión, transcurren de forma casi instantánea al implicar pequeños cambios estructurales. Estas reacciones transcurren acompañadas de cambios dimensionales, así, el cuarzo experimenta una dilatación regularmente creciente hasta su temperatura de transformación enanciotropa a  $573^\circ\text{C}$ , (a presión atmosférica) a la que súbitamente se produce una expansión lineal del 0,2 %. La tridimita presenta dos bruscas dilataciones a  $117^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , con un aumento total de longitud del 0,3 %, y la cristobalita presenta la más importante variación dimensional de las tres fases consideradas, con un aumento lineal del 1,1 % a  $230^\circ\text{C}$ .