

Acción del calor en la materia orgánica

La materia orgánica en las arcillas.

Las arcillas empleadas en las formulaciones de pastas de baldosas cerámicas suelen contener algo de **materia orgánica** como impureza procedente de un proceso de carbonización de los restos de materia vegetal. Esta materia orgánica puede presentarse principalmente como ácidos húmicos y carbón ^{(1) (2)} en tamaños de partícula sumamente pequeños (estado coloidal), adsorbidos sobre las partículas arcillosas, por lo que su presencia implica un **aumento de la plasticidad y de la resistencia mecánica en seco** de la arcilla y una **disminución de la desfloculabilidad**.

La materia orgánica contenida en las arcillas sufre una descomposición gradual, entre los 300 y 900°C y actúa como generadora de H₂ y CO que reducen el Fe₂O₃, de color rojizo, a 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. Las fracciones más gruesas de materia orgánica pueden dar problemas puntuales, como pinchados.

El **contenido máximo de materia orgánica** presente en una arcilla para cerámica depende de la duración y el tipo de ciclo de cocción, del tamaño, forma y porosidad de los productos que se van a cocer, de la composición y propiedades de la pasta empleada y de la atmósfera del horno. En un proceso muy exigente, como es la fabricación de baldosas cerámicas mediante ciclos de cocción muy rápidos (menos de una hora) el contenido en materia orgánica no debe superar el 0,3 % en peso ⁽¹⁾ para evitar el defecto conocido como “**corazón negro**” (figura 1). Puedes ampliar un poco los conocimientos sobre el “corazón negro” en la sección “¿quieres saber más?”.

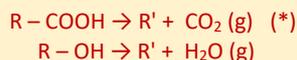


Figura 1. Probetas con corazón negro en una pasta de gres para pavimento.

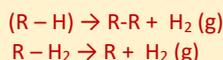
Imagen: Rafa Galindo.

Acción del calor en la materia orgánica presente en las arcillas ⁽²⁾

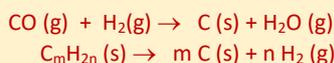
A temperaturas inferiores a 500°C los ácidos húmicos pierden CO₂:



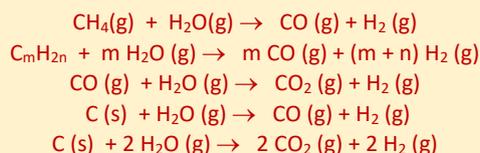
Si se continua calentando se produce una vigorosa reacción de policondensación de los núcleos aromáticos y a temperaturas superiores a 700 °C se producen reacciones de deshidrogenación:



Entre 400 y 500°C tienen lugar reacciones de coquización, a partir de los hidrocarburos y del CO formados por descomposición de la materia orgánica. Estas reacciones están catalizadas por los silicoaluminatos (arcillas):

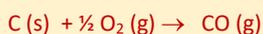


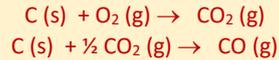
Por otra parte, en atmósferas reductoras, el vapor de agua que se desprende de las reacciones de deshidroxilación puede combinarse con los hidrocarburos o con el carbono:



Estas reacciones transcurren lentamente por debajo de 500 °C.

Paralelamente, el carbono reacciona con el oxígeno del aire o con el oxígeno procedente de la descomposición de óxidos de hierro (ver sección “¿quieres saber más?”) dando CO₂ y CO:





Como consecuencia de todas estas reacciones, cuando se calientan progresivamente las arcillas que contienen materia orgánica, se desprende agua de composición, debido a las reacciones de deshidroxilación y, a partir de 550 – 600 °C, se forma también un gas reductor compuesto por H₂ y CO, así como por menores cantidades de CO₂.

(*) R y R' representan los anillos aromáticos contenidos en la macromolécula, principalmente benzopireno con grupos funcionales ligados a él, como carboxilos (-COOH) y fenilhidroxilos (-C₆H₄OH).

¿Quieres saber más?

Corazón negro

Durante la cocción de piezas cerámicas obtenidas a partir de materias primas que contienen cantidades apreciables de materia orgánica pueden presentarse problemas asociados a la presencia de "corazón negro". Se denomina corazón negro (figuras 1 y 2) al núcleo oscuro que aparece ocasionalmente en el interior de los productos cerámicos cocidos. Este núcleo debe su color a la presencia de óxido de hierro (II) que no ha podido oxidarse durante el proceso de cocción.

El corazón negro en sí no puede ser considerado como un defecto, pero, en determinadas condiciones puede provocar hinchamientos, [deformaciones pirolásticas](#) y frecuentemente deterioro de las características técnicas y estéticas de los esmaltes, como [pinchado](#) y alteraciones del tono.

¿Cuándo puede aparecer corazón negro en el interior de las piezas cerámicas?

El corazón negro aparece con cierta frecuencia en los productos cerámicos, especialmente cuando:

- Se utilizan ciclos de cocción excesivamente cortos.
- En productos con un espesor elevado.
- En productos muy compactados (por ejemplo, piezas prensadas con una elevada densidad aparente).
- Puede aparecer en zonas decoradas mediante plastones de tintas (figura 2) en las que se emplean polialcoholes como vehículo, ya que estos pueden ser absorbidos por el soporte aumentando su contenido en materia orgánica. Esto puede ocurrir en productos planos (por ejemplo baldosas) decoradas mediante serigrafía (*).

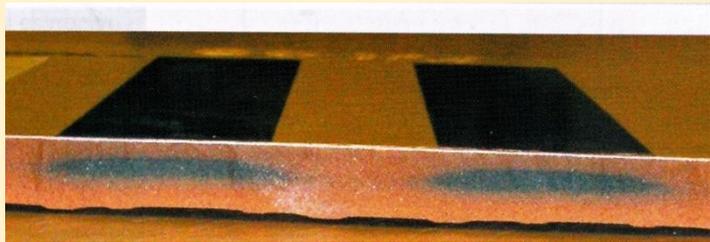


Figura 2. Baldosa con corazón negro provocado por plastones de serigrafía.
Imagen: Ana Monferrer.

¿Qué defectos puede causar el corazón negro?

El corazón negro puede provocar los siguientes defectos en las piezas cerámicas ⁽²⁾ ⁽³⁾:

- **Hinchamiento** (figura 3). Se debe a la reducción, a temperaturas elevadas, de óxidos de hierro con la consiguiente formación de CO (g) y CO₂ (g) al mismo tiempo que se genera abundante fase vítrea en la zona donde se forma el corazón negro que dificulta la salida de estos gases ya que el FeO es más fundente que el Fe₂O₃.
- **Deterioro de las características técnicas y estéticas de los esmaltes**. En baldosas fabricadas por monococción de ciclo rápido, la aparición de corazón negro puede llevar consigo la presencia

de abundantes burbujas en la capa de esmalte que reducen la resistencia a la abrasión de este y en algunos casos aparece el defecto conocido como "pinchado".

- **Alteración de los tonos de soporte y esmalte.** Si la atmósfera del horno es pobre en oxígeno la aparición del corazón negro puede alterar el color de soporte y esmalte. La reducción de óxido hierro (III) a hierro (II) cambia las tonalidades rojizas a marrones verdosas. Por otra parte, en pastas calcáreas esta reducción vira hacia tonalidades amarillentas por la presencia del Ca.



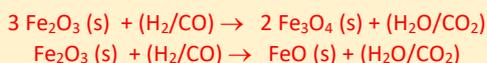
Figura 3. Baldosa deformada, con corazón negro.
Fotografía: Rafa Galindo.

¿Cómo se forma el corazón negro? ⁽²⁾⁽³⁾

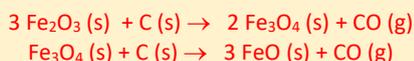
El corazón negro se debe a la reducción del óxido de hierro (III), que da un color rojizo a las arcillas, a óxido de hierro (II), que da color pardo-negro. Esta reducción es provocada por el gas reductor CO – H₂ formado tras la secuencia de reacciones que se han descrito en el apartado de "acción del calor en la materia orgánica" de esta ficha.

Una forma habitual de encontrar el hierro en las arcillas empleadas en cerámica es el óxido Fe₂O₃ (hematita) o bien el hidróxido Fe(OH)₃ (limonita). En menor proporción se encuentra como carbonato ferroso FeCO₃ (siderita).

El CO y el H₂ producidos por las reacciones provocadas por la acción del calor en la materia orgánica y las arcillas, son dos enérgicos reductores que reaccionan con las formas oxidadas de Fe para dar magnetita (Fe₃O₄) y Wustita (FeO)



También son posibles reacciones de reducción entre las partículas en contacto de carbón y óxidos de hierro:



Una vez descompuestos los minerales arcillosos, aumenta la permeabilidad a los gases y se inicia un proceso de progresiva oxidación del corazón negro, que inicialmente ocupa la totalidad de la pieza. Este proceso (figura 4) avanza a medida que puede penetrar oxígeno desde el exterior hasta el frente de reacción. Durante esta fase, se desarrollan simultáneamente dos reacciones:

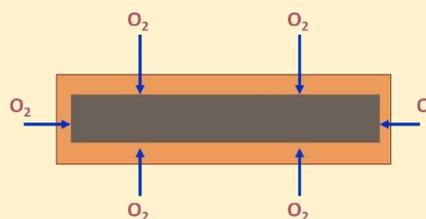
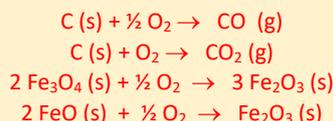
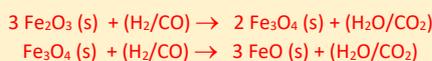


Figura 4. Oxidación del corazón negro: penetración del oxígeno desde el exterior hasta el frente de reacción.

- En el **frente de reacción** tiene lugar la **oxidación**, por el oxígeno procedente del exterior, **del carbón y los óxidos de hierro reducidos**:



- En el interior del corazón negro tiene lugar la reducción de la hematita (Fe₂O₃) a formas reducidas. A diferencia de la anterior, esta se desarrolla en toda la masa del corazón negro.



A medida que avanza la formación de fase vítrea en el soporte, se reduce la permeabilidad de éste, por lo que decrece la velocidad de eliminación de corazón negro mientras que aumenta la de reducción de los óxidos de hierro (III) en el interior de la pieza.

En consecuencia, si al comienzo de esta etapa no se ha eliminado totalmente el corazón negro, la pieza tendrá corazón negro ya que prácticamente se anula el acceso de oxígeno a su interior

El óxido de hierro (II) es más fundente que el de hierro (III) lo que, junto al aumento de temperatura, se facilita una mayor velocidad de formación de fase vítrea. Además el óxido de hierro (II) es el responsable del color oscuro típico del corazón negro. En esta etapa puede presentarse el hichamiento (figura 3) asociado a la formación de corazón negro a causa de la oclusión de los productos gaseosos resultantes de la combustión del carbón (CO y CO₂), en estas zonas más vitrificadas.

¿Cómo puede evitarse el corazón negro?

Para evitar la fabricación de piezas con corazón negro debe operarse de forma que se permita su completa eliminación durante la fase de oxidación. El proceso de oxidación del corazón negro depende de:

- **Temperatura de cocción.** A medida que aumenta la temperatura de oxidación, lo hace el espesor de la capa oxidada a igualdad de tiempo, o lo que es lo mismo, aumenta la velocidad de oxidación del corazón negro.
- **Atmósfera del horno.** Un defecto de oxígeno en la atmósfera del horno (atmósferas reductoras) dificulta la oxidación del corazón negro.
- **Ciclo de cocción.** Ciclos excesivamente cortos impiden la completa eliminación del corazón negro.
- **Porosidad del soporte.** Si el soporte tiene una porosidad muy baja, se hace muy difícil la penetración del oxígeno hasta el frente de reacción por lo que disminuye la velocidad de oxidación del corazón negro. Debe tenerse en cuenta que, por tanto, todas las variables que afectan a la porosidad en crudo, como la presión de prensado en baldosas cerámicas, la granulometría, etc. afectan a la velocidad de oxidación del corazón negro.

(*) En la actualidad la serigrafía es una técnica decorativa prácticamente en desuso en la fabricación de baldosas cerámicas puesto que ha sido sustituida por la decoración digital, manteniendo un uso residual en algunas decoraciones artesanales.

Bibliografía

- (1) LORES, M.T, et al. "Estudio de la eliminación de materia orgánica en arcillas mediante tratamiento térmico. Análisis del proceso a diferentes escalas". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 36 [4] Pgs. 419-424. 1997. Disponible en <http://boletines.secv.es/upload/199736419.pdf> [Consulta 28/03/2020].
- (2) NEGRE MEDALL, F. "Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas". Tesis doctoral. Universitat de València. Facultat de Químiques. Departament d'Enginyeria Química. València, 1989.
- (3) AMORÓS ALBARO, J.L. et.al. "Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos". Pgs. 59-65. AICE-ITC. Castellón, 1991.