

Propiedades cerámicas de las arcillas de la cantera de Asseiceira (Tomar, Portugal)

Ceramic properties of clay from the Asseiceira quarry at Tomar, Portugal

J. COROADO^(*), J. MARQUES^(**), C. GOMES^(***), F. ROCHA^(****)

^(*) Instituto Politécnico de Tomar, Escola Superior de Tecnologia

^(**) Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

^(***) Universidade de Aveiro

Persona de contacto/Corresponding author: jcoroado@ipt.pt

Fecha de recepción: 12-VII-04

Fecha de aceptación: 20-I-05

PORUGAL

RESUMEN

Las arcillas de la cantera de Asseiceira, localizadas cerca de la ciudad de Tomar (Portugal), han sido utilizadas tradicionalmente en la fabricación de ladrillos. Sin embargo, el estudio de muestras procedentes de distintas capas de la cantera, ha mostrado que sus propiedades cerámicas son diferentes, lo que hace posible la formulación con diferentes grados de calidad apropiados para aprovisionar a distintos sectores del mercado de materiales cerámicos para la construcción.

En este trabajo se exponen los resultados de la caracterización de los materiales arcillosos identificados en la cantera de Asseiceira mediante difracción de rayos-X (DRX), fluorescencia de rayos-X (FRX), plasticidad de Atterberg y análisis granulométrico. Las transformaciones térmicas que tienen lugar durante las etapas de secado y cocción han sido identificadas mediante análisis termogravimétrico (TG), calorimetría de barrido diferencial análisis termodilatométrico (TD). En último lugar, se han determinado algunas propiedades cerámicas relevantes, tales como contracción lineal, resistencia mecánica a la flexión y absorción de agua a 875 °C, 950 °C, 1.025 °C y 1.100 °C, después de someter las materias primas a conformación plástica.

PALABRAS CLAVE: cerámica, retracción, secado, análisis térmico, resistencia a flexión.

1. INTRODUCCIÓN

Las materias primas arcillosas de la cantera de Asseiceira, que se han utilizado hasta ahora para la fabricación de ladrillos, pertenecen a la unidad litoestratigráfica del Miocénico Superior llamada "Argillas de Tomar" (1).

Hoy en día, la explotación de materias primas arcillosas en la región en estudio se hace sin tener en cuenta las propiedades cerámicas de las diferentes capas que se pueden separar de la cantera. Estas materias primas se utilizan tradicionalmente en la producción de ladrillos perforados y de suelo. En este contexto, la explotación de la cantera de Asseiceira debería de tener en cuenta las dife-

SUMMARY

The clay mined at the Asseiceira quarry near the city of Tomar, Portugal, has traditionally been used to manufacture hollow brick. However, since an assessment has shown the ceramic properties of the strata to vary, the quarry could potentially produce clay blends of different qualities to form raw materials appropriate for items demanded by different market segments, such as high quality facing brick and roof or floor tiles.

The composition and texture of the various clay materials identified in the Asseiceira quarry were characterized using analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Atterberg limits and grain size analysis. The phases resulting from the thermal transformations taking place during drying and firing were identified with thermogravimetric (TG), differential scanning calorimetric (DSC), and thermodilatometric (TD) techniques. Finally, certain relevant ceramic properties such as linear shrinkage, bending strength and water absorption at 875 °C, 950 °C, 1.025 °C and 1.100 °C were determined on the raw material after extrusion.

KEYWORDS: ceramic, shrinkage, drying, thermal analysis, bending strength.

1. INTRODUCTION

The clay extracted from the Asseiceira quarry, used to date to produce hollow brick and in small-scale pottery manufacture, form a part of a lithostratigraphic unit from the Upper Miocene known as "Argillas de Tomar" (1).

The clay extracted in the region studied is presently used by the industry with no heed to the composition or ceramic properties of the material found in different quarry strata. In other words, no attempt has been made to date to distinguish between the ceramic properties of the various strata to produce higher value-added products. In this regard, quarrying should be conducted in ways that capitalize on the differences in properties exhibited by

rentes propiedades cerámicas mostradas por los distintos tipos de materias primas disponibles, con el fin de poder utilizar todos los recursos existentes en la producción de materiales cerámicos de construcción con mayor valor añadido.

El muestreo de las materias primas se ha llevado a cabo en dos frentes de explotación de la cantera, siendo sometidas a la caracterización de composición y de textura y a la determinación de sus propiedades cerámicas tanto en probetas extrudidas como cocidas (2).

2. MARCO GEOLÓGICO

El depósito de arcillas de Asseiceira se integra en la secuencia sedimentaria de la Cuenca Terciaria del Bajo Tajo (1), más concretamente en la unidad litoestratigráfica regional llamada “*Argilas de Tomar*”, depositada durante el Mioceno Superior. Existen varios afloramientos discontinuos de esta unidad en ambas orillas del río Tajo, encontrándose dispersos en un área relativamente amplia y extendiéndose el de Tomar cerca de 70 km hacia el sur, prácticamente hasta Lisboa. El afloramiento donde se ubica la cantera de Asseiceira está representado en la Figura 1 y el depósito puede clasificarse dentro del grupo de los más cercanos de la cuenca. Las reservas son potencialmente altas, consistiendo en capas alternadas de arcillas y limos con frecuencia intercaladas por niveles de areniscas. La secuencia litoestratigráfica local contiene, de muro a tope, un conglomerado del Eocénico-Oligocénico (“*Grés de Monsanto*”), una arenisca del

the materials to optimize their use in the production of construction ceramics with the highest possible added value. According to geological and stratigraphic findings, the different raw clays quarried in the area are suitable for this purpose.

Two fronts of the Asseiceira quarry were sampled and the materials collected characterized for composition and texture. Clay properties were evaluated in both extruded and fired specimens (2).

2. GEOLOGICAL SETTING

*The Asseiceira clay deposit forms a part of a sedimentary sequence in the lower Tagus River Tertiary basin (1) and more specifically of the regional lithostratigraphic unit denominated “*Argilas de Tomar*”, an essentially a fluvio-lacustrine deposit dating from the Upper Miocene. Discontinuous outcrops of this unit appear on both banks of the Tagus River over a relatively large area, extending south from Tomar nearly to Lisbon, a distance of around 70 km. The Asseiceira quarry outcrop, shown in Figure 1, is one of the deposits most proximally located to the basin. Its abundant reserves consist of alternating layers of clay and siltstone, frequently interspersed with sandy strata. From bottom to top, the local lithostratigraphic sequence consists of an Eocene-Oligocene conglomerate unit called “*Grés de Monsanto*”, a Lower Miocene sandy unit known as “*Arenitos da Ota*” and the “*Argilas de Tomar*” clayey unit, which merges laterally into a*

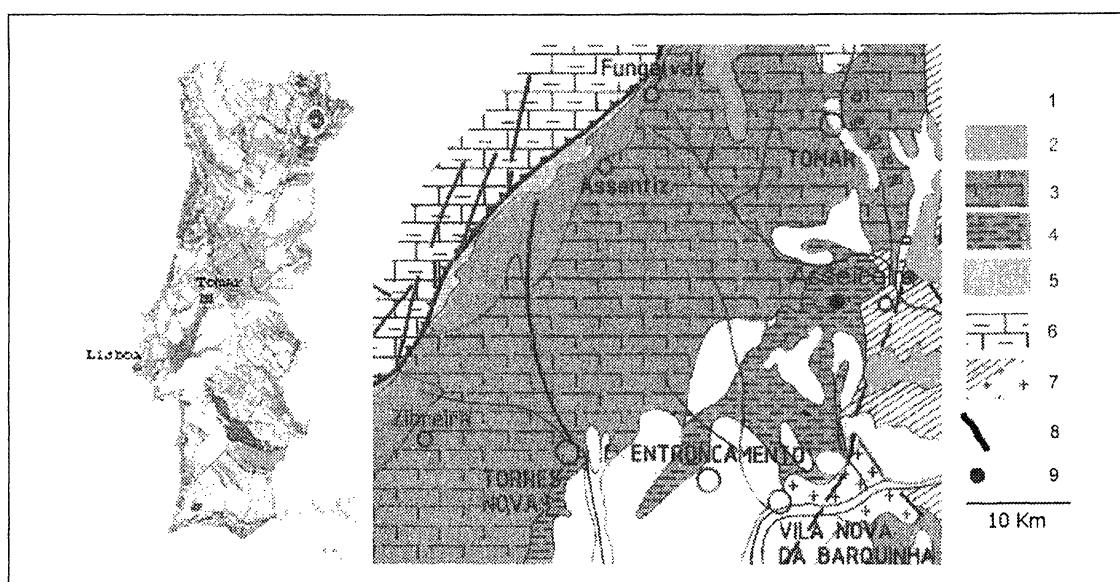


Figura 1. Mapa geológico de la región de Tomar donde está incluida la cantera de Asseiceira (modificado de Barbosa, 1995). 1. Sedimentos cuaternarios. 2. Areniscas pliocénicas. 3. Calizas miocénicas. 4. Arcillas miocénicas («*Argilas de Tomar*»). 5. Areniscas oligocénicas-eocénicas. 6. Calizas y areniscas. 7. Rocas metamórficas y graníticas. 8. Falla. 9. Cantera.

Figure 1. Geological map of the Tomar region (modified from Barbosa, 1995) where the Asseiceira clay deposits are located. 1. Quaternary sediments. 2. Pliocene sandstone. 3. Miocene limestone. 4. Miocene claystones («*Argilas de Tomar*»). 5. Oligocene-eocene sandstones. 6. Limestone and sandstone. 7. Metamorphic and granitic rocks. 8. Fault. 9. Quarry.

Miocénico Inferior (“Arenitos da Ota”) y la ya referida unidad de arcillas del Miocénico Superior, que cambia lateralmente hacia una unidad correlativa de calizas y margas alternantes (“Calcáreos de Almoster”). La unidad superior subyace a una serie de conglomerados no maduros conteniendo cantos de cuarzo y cuarcita que se corresponden con depósitos fluviales del río Nabão.

Se pueden identificar tres niveles de arcillas muy ricos y productivos en los frentes sur y sudeste de la cantera de Asseiceira (2). A las muestras recogidas en el frente sur se les ha asignado las referencias ASS1, ASS2 y ASS3, con grosorres de 2,5-3,0 m, 3,0-3,5 m y 5,0-5,5 m respectivamente; las muestras del frente sudeste se han identificado como ASC1, ASC2 y ASC3, teniendo aproximadamente los mismos grosorres que las muestras ASS.

3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Las arcillas muestreadas han sido objeto de análisis granulométrico, mineralógico, químico de determinación de sus propiedades cerámicas. El análisis granulométrico se ha llevado a cabo mediante tamizado en seco para los tamaños superiores a 63 µm y un analizador granulométrico de rayos-X (Micromeritics Sedigraph 5100) para la determinación de la distribución granulométrica de la fracción 0,1 mm-63 µm. El análisis mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X (Philips PW 1710), tanto en muestras no orientadas para los minerales no arcillosos (3) como en muestras orientadas para los minerales individuales de arcilla presentes en la fracción menor que 2 µm (4). El análisis de la composición química se efectuó por fluorescencia de rayos-X (Philips PW 1410/20).

La plasticidad se estimó mediante los límites de consistencia de Atterberg (5) según la norma EN-143 (1969) (6). El comportamiento durante el proceso de secado se controló utilizando el método descrito por Ketelaars (7). Las transformaciones térmicas de las materias primas con la referencia ASS se han determinado por TG-DSC (Netzsch STA 409 C) y TD (Netzsch DIL 402 C) en el intervalo 20-1.100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto y de acuerdo a las Normas DIN 51006 (8) para TG, las siguientes técnicas: termogravimetría (TG), DIN 51007 (9) para CBD y DIN 51045 (10) para TD.

La contracción durante el secado y la resistencia a la flexión se determinaron según la norma ASTM C689/93 (11) en diez muestras de dimensiones 12x2,5x0,8 cm obtenidas por extrusión a vacío. La contracción durante la cocción se evaluó de acuerdo con la norma ASTM C326/82 (12), en tanto que la resistencia a la flexión y la absorción de agua según la norma ASTM C674/88 (13). En las muestras ASS, las propie-

consecutive alternating lime and marly clay Middle-Upper Miocene unit known as “Calcáreos de Almoster”. This upper unit, which underlies an Upper Miocene, Pliocene or Quaternary sandy unit, consists of non-mature conglomerate deposits containing quartz and quartzite pebbles from the Quaternary fluvial terraces deposited by the Nabão River.

Three clay-rich layers were identified in the south and south-east working fronts of the Asseiceira quarry (2). Representative samples with thicknesses of 2.5-3.0 m, 3.0-3.5 m and 5.0-5.5 m were collected in the south working front and labelled ASS1, ASS2 and ASS3, respectively. Samples of similar thicknesses were extracted from the south-east front and labelled ASC1, ASC2 and ASC3.

3. ANALYTICAL METHODS

All the clays sampled were analyzed for grain size, mineralogy, chemistry and ceramic properties. Grain size analysis was conducted by dry sieving for sizes over 63 µm and the grain size distribution for the 0.1-63 µm fraction was determined with a Micromeritics Sedigraph 5100 X-ray particle size analyzer. X ray diffraction (Philips PW 1710) methods were used for qualitative and semi-quantitative mineralogical analysis in both non-oriented samples for non-clay minerals (3) and oriented clay specimens for individual minerals present in the under 2 µm fraction (4). The chemical composition of the samples was determined with X-ray fluorescence (Philips PW 1410/20).

Plasticity was estimated from Atterberg consistency limits (5) as described in European standard EN-143 (1969) (6), while the Ketelaars (7) procedure was used to monitor drying behaviour. Thermal transformation was determined in the ASS samples via TG-DSC (Netzsch STA 409 C) and TD (Netzsch DIL 402 C), over a temperature range of 20 °C-1000 °C at a heating rate of 10 °C/min. The protocol followed was as recommended in the following standards: for thermogravimetry (TG), German standard DIN 51006 (8); for differential scanning calorimetry (DSC), German standard DIN 51007 (9); and for thermodilatometry (TD), German standard DIN 51045 (10).

Ceramic properties such as drying shrinkage and flexural strength were determined as laid down in U.S. standard ASTM C689/93 (11) on ten dry, vacuum-extruded prisms (12x2.5x0.8 cm). Firing shrinkage was measured as described in standard ASTM C326/82 (12), while U.S. standard ASTM C674/88 (13) was followed to determine bending strength and water absorption. All the above properties were found for ASS clay samples fired at

dades cerámicas se estimaron también en muestras cocidas a 875 °C, 950 °C, 1.025 °C y 1.100 °C, con un gradiente térmico de 5 °C/minuto y una hora de permanencia a la temperatura máxima. En el caso de las muestras ASC, las pruebas se hicieron a 950 °C, 1.000 °C y 1.050 °C, con un ciclo de cocción idéntico al anterior.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades de composición y de textura de las arcillas de Asseiceira

Las arcillas estudiadas son esencialmente arcillas limosas (ASS2, ASS3, ASC1 y ASC3) y limos arcillosos (ASS1 y ASC2), como se puede observar en la Tabla 1. La fracción limosa varía dentro del intervalo 33-63% y la fracción arcillosa (<2 µm) en el intervalo 26-48%. Por otra parte, la fracción arenosa (>63 µm) muestra una variación del 11 al 31%.

La composición química, Tabla 2, muestra un alto contenido de K₂O (5,28-5,63%); además, los valores reduci-

875 °C, 950 °C, 1025° C and 1100 °C, with a heating gradient of 5 °C/min and a firing time at the maximum temperature of one hour. The ASC clays were fired under the same conditions, although the maximum temperatures in this case were 950 °C, 1000 °C and 1050 °C.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Asseiceira clay texture and composition properties

As Table 1 shows, the clays analyzed are essentially silty clays (ASS2, ASS3, ASC1 and ASC3) and clayey silts (ASS1 and ASC2). The silt fraction varies over a range of 33-63% and the clay fraction (<2µm) of 26 to 48%. The sand fraction (>63 µm), in turn, ranges from 11 to 31%.

The chemical composition given in Table 2 shows that these materials have a high K₂O (5.28-5.63%) and low

TABLA 1/TABLE 1
Parámetros granulométricos de las arcillas de Asseiceira
Asseiceira clay grain size parameters

Arcillas/Clay	<2 µm(%)	2-20 µm(%)	>20 µm(%)	2-63 µm(%)	>63µm(%)	D50(µm)
ASS1	47.6	28.6	23.8	39.6	12.8	2.5
ASS2	28.5	30.3	41.2	40.5	31.0	8.9
ASS3	35.4	25.3	39.3	37.5	28.9	7.1
ASC1	37.8	39.0	28.2	42.1	20.1	4.2
ASC2	48.2	24.6	27.8	33.0	18.8	2.4
ASC3	26.0	47.1	26.9	62.6	11.4	8.2

TABLA 2/TABLE 2
Composición química (FRX) de los elementos mayoritarios (%) y traza (ppm)
Chemical composition (XRF) of major (%) and trace (ppm) elements

Arcillas/Clay	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P.R.	Cr	V
ASS1	65.58	16.19	4.62	1.42	0.90	0.20	0.02	0.63	5.63	4.26	91	30
ASS2	68.24	14.19	4.41	1.70	0.80	0.30	0.01	0.70	5.65	3.85	78	90
ASS3	67.86	14.89	4.23	1.60	0.80	0.30	0.11	0.60	5.48	3.95	81	24
ASC1	63.32	17.68	4.62	1.32	0.90	0.20	0.03	1.00	5.28	5.43	83	27
ASC2	66.37	14.97	4.52	2.11	0.80	0.20	0.04	0.62	5.30	5.01	75	78
ASC3	65.23	16.14	4.34	2.04	1.00	0.30	0.03	1.21	5.43	4.32	79	24

P.R.: Pérdida por calcinación a 1.000 °C / Loss on ignition at 1000 °C

TABLA 3/*TABLE 3*
 Composición mineral de las arcillas determinada por DRX en la fracción <2 µm
Clay mineral composition in the <2 µm fraction (determined by XRD)

Arcillas/ <i>Clay</i>	Caolinita <i>Kaolinite</i> (%)	Illita/Illite (%)	Esmectita <i>Smectite</i> (%)	Interestratificados I/E e I/V <i>Interstratified I/S and I/V</i>
ASS1	10	48	42	Presente / <i>Present</i>
ASS2	18	44	38	Presente / <i>Present</i>
ASS3	20	42	38	-
ASC1	15	46	39	Presente / <i>Present</i>
ASC2	16	45	39	Presente / <i>Present</i>
ASC3	22	40	38	-

TABLA 4/*TABLE 4*
 Límites de consistencia y índice de plasticidad de Aterberg
Atterberg consistency limits and plasticity index

Arcillas <i>Clay</i>	Límite líquido <i>Liquid limit</i> (%)	Límite plástico <i>Plastic limit</i> (%)	Índice plástico <i>Plasticity index</i> (%)
ASS1	48.2	27.7	20.5
ASS2	36.6	20.3	16.3
ASS3	39.8	19.7	20.1
ASC1	44.2	25.5	18.7
ASC2	37.9	20.9	17.0
ASC3	40.6	21.6	19.0

dos del contenido de Al_2O_3 (14,19-17,68%) indican que se puede esperar un bajo índice de refracción durante la cocción. El contenido relativamente alto de MgO (1,42-2,11%) junto con el comparativamente bajo de CaO (0,20-0,30%), sugiere una presencia significativa de minerales de magnesio e insignificante de carbonatos. El flúor, que se considera un elemento “contaminante” (14), varía dentro del intervalo 0,06-0,08%, mientras el pH lo hace entre 7,2 y 7,6.

La composición mineral de las muestras de arcilla consiste en cuarzo, feldespatos y filosilicatos como componentes mayoritarios. Se han identificado asimismo trazas de goethita.

En lo que respecta a la fracción menor de 2 µm, las muestras integran illita y esmectita como componentes principales, apareciendo en ocasiones caolín (Tabla 3). También se han identificado trazas de clorita y de capas mixtas irregulares de tipo illita-esmectita e illita-vermiculita.

Los valores de los límites de consistencia de Atterberg determinados para las arcillas de Asseiceira pueden observarse en la Tabla 4, e indican una gran homogeneidad

Al_2O_3 (14,19-17,68%) content, and therefore may be expected to be scarcely refractory under firing. The relatively high MgO content (1,42-2,11%) and low concentration of CaO (0,20-0,30%) are indicative of the presence of significant quantities of magnesium-bearing clay minerals and the near absence of carbonates. Fluorine, regarded to be a “polluting” element (14), accounted for 0,06 to 0,08%, while pH values ranged from 7,2 to 7,6.

The major mineral components of the clay samples were quartz, feldspars and phyllosilicates, although traces of goethite were likewise identified.

The major components of the fraction under 2 µm were illite and smectite; kaolinite was found as a minority element (Table 3). Traces of chlorite and irregular mixed layers of illite-smectite and illite-vermiculite were also identified.

According to the Atterberg limits for the Asseiceira clays given in Table 4, all the quarry materials exhibit a strikingly similar plasticity. The middle-range plasticity

TABLA 5/TABLE 5
Parámetros de la curva de secado
Parameters deduced from the drying curves

Arcillas <i>Clay</i>	Valor crítico <i>Critical value</i> (%)	Pérdida de agua sin retracción* <i>Water loss without shrinkage*</i> (%)	Retracción total de secado <i>Total drying shrinkage</i> (%)	Contenido inicial de agua* <i>Initial water content*</i> (%)
ASS1	13.64 ± 0.01	0.72 ± 0.02	7.2.9 ± 0.24	18.9
ASS2	12.21 ± 0.20	0.58 ± 0.10	6.85 ± 0.12	18.6
ASS3	12.71 ± 0.15	0.69 ± 0.03	6.71 ± 0.18	17.8

*Pérdida de agua y el contenido de agua determinado en base seca /**Water loss and water content measurement: Wet seca*

en cuanto a la plasticidad. Los valores intermedios podrían relacionarse con su contenido medio en las fracciones <2 µm y >63 µm e, igualmente, con el importante contenido de esmectita en la fracción arcillosa.

4.2. Transformaciones durante el secado y la cocción

Las transformaciones térmicas identificadas en las arcillas ASS son similares a las observadas en las muestras ASC. Los valores críticos de secado mostrados en la Tabla 5 se encuentran dentro del intervalo de 12-14% de contenido en agua. La pérdida de agua sin contracción, determinada relativamente al contenido inicial, es menor al 0,72%.

Las curvas termográficas (TG, CBD y TD) muestran el comportamiento durante la cocción de las arcillas de Asseiceira (Tabla 6). Estas curvas son características de arcillas illito-esmectíticas con una estructura ilítica predominante y pequeñas cantidades de caolín e hidróxidos de hierro (15) (16).

Las curvas TG muestran tres reacciones principales: la primera ocurre entre 50 ° y 203 °C y se debe a la pérdida del agua higroscópica y zeolítica de la illita y de la esmectita, variando dentro del intervalo 2,4-5,0% y aumentando la pérdida con la disminución del tamaño del grano y el incremento en esmectita; una segunda reacción, muy débil, ocurre en el intervalo 300-330 °C y es debida a la deshidratación del hidróxido de hierro (goethita); una tercera y última reacción, registrada en el intervalo 430-730 °C, se corresponde con la deshidratación de los minerales de la arcilla.

Las curvas CBD muestran dos reacciones exotérmicas, la primera a 910-920 °C atribuida a la formación de una fase tipo espinela Al-Si, la segunda a 1.000-1.020 °C es debida a la cristalización de mullita.

values found for these materials may be related to the intermediate size of their under 2 µm and over 63 µm fractions, as well as to the substantial smectite content in the clay fraction.

4.2. Drying and firing transformations

ASS and ASC clays were found to undergo similar thermal transformations. The critical drying values shown in Table 5 are indicative of a water content of 12-14%. The water loss without shrinkage is less than 0.72% of the initial water content.

The thermograms (TG, DSC and TD), from which the data in Table 6 are taken, reflect Asseiceira clay behaviour during firing. These curves are characteristic of clays with an illitic-smectitic composition and a predominantly illitic structure with small amounts of kaolinite and iron hydroxides (15) (16).

The TG curves provide evidence of three main reactions: the first, occurring between 50 and 203 °C, is due to the loss of hygroscopic and zeolitic water by illite and smectite, with weight loss values, which range from 2.4 to 5%, increasing with declining grain size and rising smectite content; in the second, very weak reaction, occurring at 300-330 °C, weight loss is attributed to dehydroxylation of iron hydroxide (goethite); and the third reaction recorded at 430-730 °C is due to the dehydroxylation of the clay minerals cited above.

The first of the two reactions deduced from the DSC curves takes place at 910-920 °C and is attributed to the formation of a spinel-type Al-Si phase; the second reaction, involving mullite nucleation, is detected at 1000-1020 °C.

TABLA 6/TABLE 6
Reacciones observadas en los termogramas de las arcillas de Asseiceira
Asseiceira clay drying behaviour, based on thermographic findings

TG	Reacciones / Reaction	ASS1		ASS2*		ASS3	
		Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ Peso <i>Δ Weight (%)</i>	Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ Peso <i>Δ Weight (%)</i>	Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ Peso <i>Δ Weight (%)</i>
	Agua adsorbida y zeolítica / Moisture and zeolitic water	43 - 206	-5.0	51 - 179	-2.9	50 - 138	-2.4
	Deshidroxilación de hidróxidos de Fe <i>Dehydroxylation of Fe hydroxides</i>	Trazos / Traces (310 °C)	Trazos / Traces	275 - 327	-0.3	269 - 317	-0.1
	Deshidroxilación de los minerales de arcilla <i>Dehydroxylation of clay minerals</i>	434 - 727	-2.6	440 - 550	-2.5	446 - 597	-2.3
	Total / Total		- 7.7		-5.7		- 4.8
DSC	Reacciones / Reaction	Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ energía <i>Δ energy</i>	Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ energía <i>Δ energy</i>	Temperatura <i>Temperature (°C)</i>	Δ energía <i>Δ energy</i>
	Agua adsorbida y zeolítica / Moisture and zeolitic water	93 y 140	Endotérmica <i>Endothermal</i>	85 y 140	Endotérmica <i>Endothermal</i>	90 y 140	Endotérmica <i>Endothermal</i>
	Deshidroxilación de hidróxidos de Fe <i>Dehydroxylation of Fe hydroxides</i>	Trazos / Traces (325 °C)	Endotérmica <i>Endothermal</i>	Trazos / Traces (330 °C)	Endotérmica <i>Endothermal</i>	Trazos / Traces (300 °C)	Endotérmica <i>Endothermal</i>
	Deshidroxilación de los minerales de arcilla <i>Dehydroxylation of clay minerals</i>	500 y 570	Endotérmica <i>Endothermal</i>	491 y 572	Endotérmica <i>Endothermal</i>	493 and 575	Endotérmica <i>Endothermal</i>
	Fase tipo espinela / Spinel type phase	920	Exotérmica <i>Exothermal</i>	910	Exotérmica <i>Exothermal</i>	890	Exotérmica <i>Exothermal</i>
	Nucleación de la mullita <i>Mullite nucleation</i>	1010	Exotérmica <i>Exothermal</i>	1020	Exotérmica <i>Exothermal</i>	1000	Exotérmica <i>Exothermal</i>
TDA	Reacciones / Reaction	Temperatura <i>Temperature (° C)</i>	Δ dimensión <i>Δ dimension</i>	Temperatura <i>Temperature (° C)</i>	Δ dimensión <i>Δ dimension</i>	Temperatura <i>Temperature (° C)</i>	Δ dimensión <i>Δ dimension</i>
	Cuarzo α - Cuarzo β <i>Quartz α - Quartz β</i>	Trazos / Traces (573 °C)	Expansión <i>Expansion</i>	573	Expansión <i>Expansion</i>	573	Expansión <i>Expansion</i>
Sinterización <i>Sinterizing</i>	Reorganización de los granos / Grain reorganization	845	Retracción <i>Shrinkage</i>	870	Retracción <i>Shrinkage</i>	870	Retracción <i>Shrinkage</i>
	Densificación <i>Densification</i>	939	Retracción <i>Shrinkage</i>	970	Retracción <i>Shrinkage</i>	950	Retracción <i>Shrinkage</i>
	Total / Total	$\Delta l/l_0 (\%) = - 5,9$		$\Delta l/l_0 (\%) = - 5,2$		$\Delta l/l_0 (\%) = - 4,9$	

Las curvas TD muestran que en todas las arcillas la sinterización comienza a 845-870 °C y que la fase de densificación ocurre a 939-970 °C, siendo 4,9-5,9% la contracción lineal total estimada.

The TD curves for all the clays show that sinterization begins at 845-870 °C and that densification occurs at 939-970 °C, while total linear shrinkage is estimated to be 4.9-5.9%.

4.3. Propiedades cerámicas

Los valores correspondientes al contenido en agua de extrusión y a las propiedades cerámicas, tales como la contracción durante el secado y la resistencia a la flexión están recogidos en la Tabla 7.

Los resultados correspondientes a las muestras cocidas a distintas temperaturas se muestran en la Tabla 8. Los valores obtenidos para ASS1 muestran una gran resistencia a la flexión, una contracción lineal media, absorción de agua también media y pequeños cambios dentro del intervalo de temperatura 875-1.025 °C. Las transformaciones más significativas sólo ocurren después de los 1.100 °C.

Los valores que se corresponden con ASS2 y ASS3 son más bajos que los registrados para ASS1, siendo equivalentes a los de las arcillas ASC2 y ASC3. Asimismo, muestran valores inferiores en la resistencia a la flexión y superiores en la absorción de agua, determinados a la temperatura máxima de cocción utilizada. La formación de eflorescencias de color verde a 875° C en las muestras ASS2 y ASC2 podría relacionarse con la presencia de sales de vanadio (17) (18) (19). Esta situación puede superarse bien cociendo estas arcillas a temperaturas más altas, o bien mediante la incorporación de determinados aditivos, como la dolomita (1-3%). De igual modo, la mezcla de ASS2 y ASC2 con otras arcillas podrá resolver el problema. Dentro del grupo de las arcillas estudiadas, ASC1 es la que presenta las peores propiedades.

4.3. Ceramic properties

Table 7 shows the values for extrusion moisture, drying shrinkage and bending strength.

The results for the fired specimens are given in Table 8. The table shows that ASS1 clay exhibits high flexural strength and medium linear shrinkage and water absorption, with only minor changes in the temperature range 875-1025 °C. At temperatures of over 1100 °C, however, significant transformations are recorded.

The linear shrinkage values found for clay samples ASS2 and ASS3 are lower than observed for ASS1 and similar to the figures for clays ASC2 and ASC3. At the same time, these clays have lower bending strength and absorb more water at the maximum firing temperatures. The formation of greenish efflorescence at 875 °C in ASS2 and ASC2 may be related to the existence of vanadium salts (17)(18)(19). This flaw may be eliminated by firing at higher temperatures or including certain additives such as dolomite (1-3%). Another way of reducing the vanadium salt content is by blending ASS2 and ASC2 with other clays. Of all the clays studied, ASC1 exhibited the least favourable properties.

TABLA 7/TABLE 7
Propiedades cerámicas después de extruido y secado a 110 °C
Ceramic properties after extrusion and after drying at 110 °C

Arcilla Clay	Humedad de extrusión* Extrusion moisture* (%)	Retracción en secado Drying shrinkage (%)	Resistencia mecánica a la flexión Bending strength (MPa)	Color / Colour
ASS1	18.9	7.29 ± 0.24	17.10 ± 0.90	Naranja Claro <i>Light Orange</i>
ASS2	18.6	6.85 ± 0.12	12.44 ± 0.22	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>
ASS3	17.8	6.71 ± 0.18	14.94 ± 0.34	Naranja Claro <i>Light Orange</i>
ASC1	18.3	6.36 ± 0.15	12.04 ± 0.71	Naranja <i>Orange</i>
ASC2	18.3	7.17 ± 0.23	11.53 ± 0.71	Naranja <i>Orange</i>
ASC3	17.4	4.90 ± 0.10	11.63 ± 0.72	Naranja Claro <i>Light Orange</i>

* Humedad de extrusión en base seca / *Extrusion moisture measurement mode: wet base

TABLA 8/TABLE 8
Propiedades cerámicas después de cocción a diferentes temperaturas
Ceramic properties after firing at different temperatures

ASS1	Contracción total	Resistencia mecánica a la flexión	Absorción de agua	Color / Colour
	Total shrinkage (%)	Bending strength (MPa)	Water absorption (%)	
875 °C	7.12 ± 0.18	24.01 ± 1.65	9.90 ± 0.05	Naranja Claro / Light Orange
950 °C	7.59 ± 0.14	23.17 ± 1.89	9.25 ± 0.13	Naranja / Orange
1.025 °C	8.78 ± 0.09	22.32 ± 1.09	8.45 ± 0.11	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>
1.100 °C	10.56 ± 0.10	26.79 ± 2.03	5.72 ± 0.07	Rojo / Red
ASS2				
875 °C	5.41 ± 0.14	12.64 ± 0.75	12.28 ± 0.09	*Naranja / *Orange
950 °C	6.65 ± 0.23	14.50 ± 0.61	12.20 ± 0.08	Naranja / Orange
1.025 °C	7.41 ± 0.18	16.59 ± 0.69	11.49 ± 0.12	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>
1.100 °C	8.90 ± 0.32	16.72 ± 0.81	9.65 ± 0.06	Rojo / Red
ASS3				
875 °C	6.89 ± 0.15	16.86 ± 0.67	12.03 ± 0.10	Naranja / Orange
950 °C	7.11 ± 0.14	17.55 ± 0.94	10.85 ± 0.10	Naranja / Orange
1.025 °C	7.86 ± 0.19	17.12 ± 0.55	10.08 ± 0.05	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>
1.100 °C	9.00 ± 0.13	19.24 ± 0.67	8.30 ± 0.13	Rojo / Red
ASC1				
950 °C	6.22 ± 0.14	13.47 ± 0.61	14.5 ± 0.2	Naranja / Orange
1.000 °C	13.69 ± 0.02	13.88 ± 0.51	14.1 ± 0.1	Naranja / Orange Naranja Oscuro
1.050 °C	15.36 ± 0.13	15.41 ± 0.61	12.9 ± 0.3	<i>Dark Orange</i>
ASC2				
950 °C	7.48 ± 0.17	16.73 ± 0.70	11.3 ± 0.2	*Naranja / *Orange
1.000 °C	8.22 ± 0.23	16.84 ± 0.71	10.7 ± 0.2	Naranja / Orange
1.050 °C	9.15 ± 0.28	19.88 ± 0.80	9.6 ± 0.4	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>
ASC3				
950 °C	7.74 ± 0.08	15.10 ± 0.53	14.9 ± 0.2	Naranja / Orange
1.000 °C	5.45 ± 0.09	16.94 ± 0.41	14.0 ± 0.2	Naranja / Orange
1.050 °C	6.67 ± 0.14	21.02 ± 0.82	12.1 ± 0.4	Naranja Oscuro <i>Dark Orange</i>

*Vestigios de eflorescencias de color verde / *Traces of green efflorescence

TABLA 9/TABLE 9

Propiedades cerámicas de los materiales cerámicos comunes de construcción y de las arcillas de Asseiceira
Ceramic properties of traditional construction ceramics compared to properties of Asseiceira clays

Propiedades / Property	Cerámicos de construcción Construction product			Arcillas de Asseiceira Asseiceira clay
	Baldosas Brick	Lajas Rustic tile (AIIb)	Tejas Roofing tile	
Humedad de extrusión*/ <i>Extrusion humidity (%)</i> *	15 - 22	15 – 22	15- 22	17 – 19
Retracción verde-seco / <i>Wet-dry shrinkage (%)</i>	3 - 12	3 – 8	3 – 8	4.0 – 7.5
Resistencia mecánica a la flexión en seco <i>Dry bending strength (MPa)</i>	> 3 MPa	> 3 Mpa	> 3 MPa	11 – 18
En cocido / <i>After firing (≥1.000 °C)</i>				
Retracción en cocido / <i>Firing shrinkage (%)</i>	4 – 14	-	3 – 9	5.5 – 13.7
Absorción de agua / <i>Water absorption (%)</i>	9 – 17	6 – 10	4 – 12	8.4 – 14.1
Resistencia mecánica a la flexión <i>Bending strength (MPa)</i>	6 – 14 ^a > 14 ^b	10.4 – 15.5	12 – 22	14 – 22

* Base seca / * Wet base

a – Ladrillos con perforación vertical / Common perforated brick

b – Ladrillos comunes / Hollow brick and hollow masonry fillers

Sin embargo, las propiedades cerámicas de todas las arcillas muestreadas están dentro de lo requerido para la fabricación de ladrillos perforados y tejas de alta calidad. La Tabla 9 muestra que los valores obtenidos para las arcillas de Asseiceira son, en términos generales, adecuados a la elaboración de productos cerámicos referidos en (20), (21) y (22). De hecho, todas poseen una plasticidad razonable y unas características de retracción que son conformes con el proceso de extrusión. Además, las propiedades de los especímenes cocidos son comparables con las encontradas en cerámicas de construcción de alta calidad. Adecuadamente mezcladas, estas arcillas podrían utilizarse para la fabricación de productos con bajos niveles de absorción de agua.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios realizados indican que las arcillas de Asseiceira son materias primas apropiadas para la elaboración de cerámicas de construcción de mayor alto valor añadido que lo que es usual en los ladrillos perforados tradicionales. Por ejemplo, pueden utilizarse en la producción de ladrillos de pared, tejas, ladrillos de suelo e incluso de ladrillos clínker en el caso específico de la arcilla ASS1.

Las arcillas de Asseiceira, que presentan composiciones y propiedades cerámicas semejantes a las de otras arcillas (23) (24) (25), son adecuadas a la conformación por extrusión, porque los valores de la resistencia a la flexión en el estado seco son relativamente altos.

The ceramic properties of all the clays analyzed meet the requirements for high quality hollow brick and roof tiles. It may be deduced from values in Table 9 that the Asseiceira clays are generally well suited to the production of these ceramic products (20), (21) and (22) and particularly apt for extrusion, in light of their plasticity and wet-to-dry shrinkage properties. The fired specimens, in turn, are comparable to the high quality ceramic products used in construction. Adequate blending, moreover, would yield low-water absorption products.

5. CONCLUSIONS

The results of the studies conducted show that Asseiceira clays are appropriate raw materials for the manufacture of construction ceramics with a higher added value than the hollow brick product for which they have traditionally been used. They may serve as the core material for facing bricks, roof tiles and extruded flooring, for instance, or even clinker tile for flooring, in the case of clay ASS1, if appropriately blended with other specific types of clay for the manufacture of low water-absorption products.

Asseiceira clays, with composition and ceramic properties similar to those of other clays (23), (24) and (25) and a relatively high dry state bending strength, are suitable for extrusion.

Durante la cocción, no se han observado fisuras ni otro tipo de defectos piroplásticos, a pesar de que las temperaturas máximas no han sobrepasado los 1.100 °C. Los valores de la resistencia a la flexión son particularmente altos, especialmente en el caso de la arcilla ASS1. Los valores de la absorción de agua son relativamente elevados para temperaturas de cocción bajas, pero disminuyen en las temperaturas más altas.

Las muestras cocidas a temperaturas más bajas muestran vestigios de eflorescencias de color verde que se atribuyen a la precipitación de sales de vanadio, cuya eliminación requiere un tratamiento con aditivos adecuados (18) (23). El contenido de flúor se considera moderado y es fácilmente minimizado o inhibido mediante la adopción de factores de abatimiento en las diferentes secciones del proceso cerámico o, incluso, a través de una pequeña incorporación de aditivos como el carbonato de calcio.

Se ha determinado que las arcillas de Asseiceira son apropiadas para la producción de una amplia serie de materiales cerámicos de construcción caracterizados por la exhibición de valores de la absorción de agua superiores a 8%. No obstante, este parámetro podrá ser substancialmente reducido utilizándose mezclas de ciertas arcillas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Barbosa, B.: *Alostratigrafia e litoestratigrafia das unidades continentais da Bacia Terciária do Baixo Tejo - Relações com o eustatismo e a tectónica* (1995), 252 p., PhD Thesis, Lisboa University.
- (2) Coroado, J. F.: *Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar"*, (2000), 366 p., PhD Thesis, Aveiro University.
- (3) Schultz, L. G.: Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Perre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391-C (1964), pp. 1-31.
- (4) Thorez, J.: *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lelotte, Belgique, (1976), 90 p.
- (5) Atterberg, A.: *Über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Tone*. Intern. Mitt. Bodenkunde, 1 (1911), pp. 13-14.
- (6) NP 143-Solos: Determinação dos limites de consistência. Laboratório Nacional de Engenharia Civil (1969).
- (7) Ketelaars, A.A.J.: Drying Kinetics: a comparison of diffusion coefficients from moisture concentration profiles and drying curves. *Chemical Engineering Science*, vol. 50 (7) (1992), pp. 187-1191.
- (8) DIN 51006: *Principles of thermogravimetry*. Deutsche Norm (1990).
- (9) DIN 51007: *General principles of differential thermal analysis*. Deutsche Norm (1994).
- (10) DIN 51045: *Determination of the thermal expansion of soils principles*. Deutsche Norm (1989).
- (11) ASTM C689/93: Standard test method for modulus of rupture of unfired clays (1993).
- (12) ASTM C326/82: *Standard test method for drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays* (1982) (Reapproved 1992).
- (13) ASTM C674/88: Standard test methods for flexural properties of ceramic whiteware material (1988) (Reapproved 1994).
- (14) Gonzalez, I.; Galán, E.; Fabbri, B.: Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 37 (4) (1998) pp. 307-313.
- (15) Mackenzie, R. C.: The differential thermal investigation of clays, Mineralogical Society, London, (1957).
- (16) Orts, M. J.; Escardino, A.; Amorós, J. L; Negre, F.: Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Applied Clay Science*, 8 (1993), pp. 193-205.
- (17) Dehne, G. (1987). Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition on raw material. *Applied Clay Science*, 2, pp. 1-9.
- (18) Dondi, M.; Fabbri, B.; Mingazzini, C.: Mobilisation of chromium and vanadium during firing of structural clay products. *Ziegelindustrie Int.* 50(10) (1997), pp. 685 – 696.
- (19) Dondi, M.; Fabbri, B.; Guarini, G.; Marsigli, M. C.: Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 36 (6) (1997), pp. 619-629.
- (20) EN 1441 -Ceramic tiles- Definition classification, characteristics and marking. (2003).
- (21) NP 80: *Tijolos para alvenaria: características e ensaios*. IPQ, Lisboa (1975).

Neither micro-cracking nor other pyroplastic flaws are observed during firing, even where the maximum temperatures are not over 1100 °C. The bending strength values are particularly high, especially in the case of clay ASS1. The water absorption values are fairly high at lower firing temperatures, but decline as the temperature is raised.

When fired at lower temperatures, the test specimens show traces of a greenish efflorescence attributed to the precipitation of vanadium salts, which can nonetheless be eliminated with the appropriate additives (18), (23). The fluorine content is regarded to be moderate and readily minimized or inhibited with abatement treatments in the various stages of the ceramic manufacturing process or even by including small amounts of additives such as calcium carbonate.

The Asseiceira clays have been found to be appropriate for manufacturing a wide variety of ceramic materials for construction characterized by water absorption values of over 8%. This parameter can be substantially reduced, however, if the clays are appropriately blended.

- (22) Sousa, A.V.S.; Freitas, V.P.; Silva, R.M.: Manual de aplicação de revestimentos cerâmicos. Ed Centro tecnológico da Cerâmica e do Vidro (2003) Coimbra, 288 p.
- (23) Strazzera, B.; Dondi, M.; Marsigli, M.: Composition and ceramic properties of tertiary clays from southern Sardania (Italy), Applied Clay Science 12 (1997) pp. 247 – 266.
- (24) Cuenca, M.O.R.; Ciriani, A.L.; López, J.M.G: Estudio mineralógico y evaluación de la aplicación cerámica de las arcillas miocenas de la zona de Muel (Provincia de Zaragoza). Bol. Soc. Esp. Min., 16 (1993), pp. 33-49.
- (25) Fiori, C., Fabbri, B. Donati, F., Venturi, I.: Mineralogical composition of the clay bodies used in the italian tile industry. Applied Clay Science, 4 (1992), pp. 161 – 165.

* * *