Fabricación de gres porcelánico empleando ceniza de tamo de arroz en sustitución del feldespato

ÁLVARO GUZMÁN A^{1*}, JOHN TORRES L¹, MARTHA CEDEÑO V¹, SILVIO DELVASTO A¹,
VICENTE AMIGÓ B², ENRIQUE SÁNCHEZ V³

¹Grupo de Investigación de Materiales Compuestos, GMC. Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia

²Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

³Instituto de Tecnología Cerámica, Universidad Jaume I, Castellón, España

* e-mail: alvaro8308@hotmail.com

En este artículo se presentan los resultados de una investigación sobre el uso de la ceniza de tamo de arroz (CTA) como reemplazo del feldespato en la fabricación de gres porcelánico. Se prepararon mezclas donde la CTA sustituyó al feldespato en dos volúmenes distintos (25 % y 50 %). Especímenes de las pastas obtenidas fueron moldeados, secados, y cocidos. Las propiedades físicas (densidad aparente, porosidad, absorción, entre otras) y mecánicas (resistencia a flexión) de los especímenes cocidos estándar (C0), fueron comparadas con las de especímenes cocidos donde el material fundente fue sustituido en la formulación por CTA en porcentajes del 25 % y 50 % (CF25 y CF50). Los especímenes cocidos C0 y C25, podrían considerarse como gres porcelánico pertenecientes al grupo BIa (resistencia a flexión > 35 MPa y absorción de agua ≤ 0,5 %); mientras que en aquellos especímenes cocidos CF50 el fenómeno de hinchamiento impide la obtención de baldosas de características comerciales. Mediante MEB se evidenció en la microestructura de ambas piezas cocidas (C0 y CF25) la presencia de cristales de mullita primaria, adyacentes a cristales de mullita secundaria (agujas elongadas); y mediante DRX se corroboró la presencia de la fase mullita, como también de la fase cuarzo. Se concluyó que la CTA bajo las condiciones de obtención, sí reemplaza parcialmente al feldespato en la elaboración de gres porcelánico.

Palabras clave: gres porcelánico, tamo de arroz, ceniza de tamo de arroz, feldespato.

Stoneware tile manufacturing using rice straw ash as feldspar replacement

In this research are presented the results of using rice straw ash (RSA) in low proportions as substitute of feldspar for manufacturing stoneware tiles. Specimens of semidry triaxial mixtures, where feldspar was substituted for different percentages (25 % and 50 %) of RSA, were prepared by uniaxial pressing, followed by drying and sintering. Physical and mechanical properties of sintered bodies were evaluated. Porcelain stoneware tile specimens C0 and CF25 reached bending strength and water absorption values were in accordance with standard ISO 13006 (Annex G, BIa) (≥ 35 MPa and ≤ 0.5 %, respectively). However, in porcelain stoneware tile specimens CF50 due to bloating phenomenon was not possible obtain commercial tiles in accordance with standard ISO 13006. By using Scanning Electron Microscopy (SEM) needles of primary and secondary mullite were identified in a vitreous phase; and by using X-Ray Diffraction (XRD) mullite and quartz phases were identified. It was concluded that feldspar can be substituted positively by RSA in stoneware tile pastes.

Keywords: stoneware tile, rice straw, rice straw ash, feldspar.

1. INTRODUCCIÓN

La baldosa de gres porcelánico es un producto cerámico que se caracteriza por sus bajos valores de absorción de agua (< 0,5 % acorde con la norma [1], [2], [3]), lo cual hace a la baldosa de gres porcelánico un material de alto desempeño [4]. La baldosa de gres porcelánico ordinariamente es usada en pavimentos, recubrimientos de pared y fachadas ventiladas [3], [5]. Durante los últimos años, ésta ha experimentado un crecimiento en la producción y las ventas, en comparación a otros materiales cerámicos de construcción; lo cual se ha atribuido a las altas propiedades tecnológicas, especialmente lo que se refiere a la absorción de agua, resistencia química y resistencia al hielo, y a las propiedades mecánicas como la resistencia a la flexión y a la abrasión [3], [4], [5], [6], [7], [8].

La baldosa de gres porcelánico se compone de una mezcla triaxial similar a la de la porcelana, compuesta de arcilla, un material de relleno y un material fundente [9], [10], [11]. La arcilla confiere plasticidad a la mezcla, permitiendo el fácil conformado, actúa como aglomerante para los otros componentes en la pieza cruda y contribuye a la formación de mullita después de la cocción. Los materiales de relleno (comúnmente cuarzo) son materiales que reducen la tendencia de la pieza a deformarse, distorsionarse, o contraerse cuando ésta es cocida. El material fundente (comúnmente feldespato) sirve para disminuir la temperatura a la cual se forma el líquido viscoso. La fase líquida reacciona con los demás constituyentes de la pieza cruda y gradualmente permea la

microestructura, llevando a su densificación [12], [13], [14], [15], [16]. La composición típica de una baldosa de gres porcelánico es 40–50 % en peso de arcilla caolínica, 10–15 % en peso de cuarzo y 35–45 % en peso de feldespato [17], [18]. Contrario al extenso proceso empleado en la manufactura de la porcelana (24 horas o más); en la baldosa de gres porcelánico la mayor parte de las reacciones que ocurren durante la cocción se encuentran gobernadas por procesos cinéticos que no alcanzan el equilibrio termodinámico, debido a que los ciclos industriales no son mayores de 60–90 min. Por lo tanto, es muy común que el producto acabado se encuentre compuesto en promedio de 55–65 % en peso de fase amorfa, 20–25 % en peso de cuarzo y 12–16 % en peso de mullita [2], [5], [19], [20], [21].

En Colombia, el feldespato es una materia prima costosa y su reemplazo representaría una significativa reducción en los costos finales de la producción del gres porcelánico [16], [22]. El feldespato es el mineral fundente comúnmente usado en las pastas de gres porcelánico; sin embargo, las fuentes de minerales feldespáticos de alto grado recientemente han empezado a escasear, siendo así necesario pensar en una fuente alternativa de materiales fundentes para pastas triaxiales, que pueda servir a una temperatura más baja en la cual el líquido viscoso se forme [23]. A partir de ello, diversos fundentes alternativos (vidrios sódico-cálcicos, desechos de vidrio (tubos de rayos catódicos TV/PC y pantallas), escoria de alto horno, escorias metalúrgicas, zeolitas, etc) han sido incorporados en composiciones de baldosas de gres porcelánico, en aras a estudiar su efecto sobre las propiedades tecnológicas del producto cocido [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33]. Sin embargo, el uso de materias primas secundarias es considerado viable sólo si el proceso industrial permanece esencialmente sin cambio y la calidad y propiedades del producto no empeoran [24], [28]. Guzmán et al. [34], encontraron que la ceniza de tamo de arroz (CTA) puede reemplazar parcialmente al feldespato utilizado para la elaboración de pastas de loza. Teniendo en cuenta que el feldespato en Colombia normalmente se importa,

es atractiva la posibilidad de sustituirlo por ceniza de tamo de arroz (CTA), de acuerdo a los resultados de Guzmán et al. [34] y al contenido de K_2O presente en la CTA, el cual se encuentra en el orden de 11,30–12,30 % en peso de la ceniza [35], [36], [37], [38], [39].

En esta investigación, el material fundente (feldespato sódico-potásico) de una composición de gres porcelánico, fue sustituido por ceniza de tamo de arroz. La razón de esta selección fue sustentada en el hecho de que la CTA se encuentra compuesta por óxidos alcalinos K_2O y Na_2O , además de óxidos alcalinotérreos como el CaO y MgO ; elementos eficientes para promover la fusión y la formación de fase líquida. Así, el propósito de este trabajo fue estudiar la posibilidad de usar la ceniza de tamo de arroz como reemplazo del material fundente tradicional en la producción de gres porcelánico, a través de experimentos de laboratorio y basados en el comportamiento a cocción y las propiedades físico-mecánicas. De esta manera, se propone el uso de un desecho de la agricultura, el cual puede ser trasladado a un beneficio económico y a una reducción del impacto sobre el medio ambiente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El tamo de arroz estudiado corresponde a la variedad de arroz Fedearroz 60 (FL 3188). La recolección fue realizada de un cultivo localizado en Jamundí (Valle del Cauca, Colombia) a 1000 m.s.n.m. Las demás materias primas utilizadas para la elaboración de las pastas cerámicas triaxiales fueron cuarzo, feldespato, arcilla y caolín, que se comercializan en Colombia.

La composición química de las materias primas fue determinada mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (ver tabla I).

TABLA I / TABLE I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MATERIAS PRIMAS / CHEMICAL COMPOSITION OF RAW MATERIALS.

Compuesto y/o elemento	Materia Prima (% peso total)				
	Caolín	Feldespato	Cuarzo	Arcilla	CTA Proceso C
SiO_2	70,22	77,33	96,88	46,36	67,73
Al_2O_3	19,65	12,52	1,93	36,94	0,16
Fe_2O_3	1,22	0,23	0,18	1,05	0,36
CaO	0,00	0,42	0,00	0,15	1,64
MgO	0,38	0,00	0,10	0,20	2,46
Na_2O	0,09	4,20	0,00	0,00	0,42
K_2O	2,34	4,94	0,00	0,39	15,71
TiO_2	0,08	0,00	0,06	0,61	0,00
MnO	0,05	0,00	0,00	0,00	0,48
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,03	3,51
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	3,21
S	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09
Zn	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06
Rb	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
Br	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ba	0,10	0,00	0,00	0,00	0,06
Zr	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
LOI	5,86	0,35	0,85	14,25	3,09

Los diámetros medios de partícula de la arcilla, caolín, feldespato y cuarzo fueron 12,86 μm , 27,88 μm , 20,68 μm y 20,43 μm , respectivamente. Cabe mencionar que el tamaño de partícula del cuarzo se encuentra dentro del rango recomendado por la literatura para la máxima resistencia de la porcelana (15-30 μm) [12], [40], [41], [42].

2.2. Obtención, Adecuación y Caracterización de la Ceniza de Tamo de Arroz

Para la obtención de la CTA se tomó como referencia la metodología descrita por Guzmán et al. [34] para la obtención de CTA por el Proceso C; mediante el uso de una combustión imperfecta o quema del TA en un horno, con el fin de retirar el mayor contenido de materia orgánica presente en el material; obteniendo tamo de arroz carbonizado (TAC). Obtenido el TAC se realizó una calcinación controlada de éste en un horno eléctrico a una temperatura de 700 °C y un tiempo de residencia en el horno de 2 horas. Una vez obtenida, la CTA fue llevada a una finura similar a la del feldespato mediante molienda de una hora en un molino de bolas de laboratorio. Posteriormente, se determinó la distribución granulométrica de la CTA molida y el feldespato mediante un equipo Láser Mastersizer 2000. Adicionalmente, se determinó el peso específico siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C188-09 [43], en forma análoga al cemento. El porcentaje de pérdida al fuego de la ceniza fue determinado de manera análoga al cemento, haciendo uso de la norma ASTM C114 [44]. Las composiciones química y mineralógica fueron determinadas mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX), haciendo uso de un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips y un difractómetro de Rayos X PANalytical X'Pert PRO, respectivamente.

2.3. Evaluación de la CTA como reemplazo del feldespato en la fabricación de gres porcelánico

Se preparó una mezcla de gres porcelánico estándar (C0) compuesta con 25 % de arcilla, 15 % de caolín, 45 % de feldespato y 15 % de cuarzo. Dos mezclas más fueron preparadas (CF25 y CF50), en las cuales la CTA fue incorporada en reemplazo del feldespato en porcentajes del 25 % y 50 %, respectivamente. La composición química de las mezclas se encuentra reportada en la tabla II.

1 kg por cada mezcla fue preparado por molienda en seco mediante el uso de un molino de bolas, utilizando como medio de molienda cuerpos molidores de alúmina con geometría cilíndrica durante un tiempo de 30 minutos. 25 g de cada mezcla semiseca (6 % agua) fueron prensados uniaxialmente en un molde de acero a 50 MPa en especímenes prismáticos de 117,0 mm de largo x 27,0 mm de ancho y 4mm de espesor. Los especímenes fueron secados en un horno mufla a 110 °C y les fue evaluada la densidad aparente a través del método geométrico. Posteriormente, fueron cocidos en un horno eléctrico de laboratorio (Carbolite RHF 1600) a una rampa de calentamiento de 20 °C/min entre los 25 °C y 600 °C y un tiempo de sostenimiento de 6 minutos; y 20 °C/min desde los 600 °C a la temperatura máxima de cocción y un tiempo de sostenimiento de 6 minutos. El enfriamiento de los especímenes cocidos fue realizado dentro del horno, con el fin de evitar tensiones residuales macroscópicas [45]. Las temperaturas máximas de cocción fueron barridas en el rango de los 1000 °C - 1400 °C, a intervalos de 50°C. La temperatura de máxima densificación fue determinada para cada mezcla a partir de las curvas de gresificación (ver figura 1), construida después de determinar la densidad aparente, haciendo uso de las condiciones experimentales descritas previamente.

TABLA II / TABLE II. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MEZCLAS (% EN PESO TOTAL) / CHEMICAL COMPOSITION OF MIXTURES (WT. %).

Compuesto y / o elemento	Mezcla (% peso total)		
	ME	MF25	MF50
SiO_2	71,45	70,37	69,29
Al_2O_3	18,11	16,72	15,33
Fe_2O_3	0,58	0,59	0,61
CaO	0,23	0,36	0,50
MgO	0,12	0,40	0,68
Na_2O	1,90	1,48	1,05
K_2O	2,67	3,88	5,09
TiO_2	0,17	0,17	0,17
MnO	0,01	0,06	0,12
P_2O_5	0,01	0,40	0,80
Cl	0,00	0,36	0,72
S	0,00	0,12	0,25
Zn	0,00	0,01	0,02
Rb	0,01	0,01	0,01
Sr	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00
Ba	0,02	0,02	0,03
Zr	0,00	0,00	0,00
LOI	4,73	5,03	5,34

Figura 1 / Figure 1. Densidad aparente de las probetas cocidas de gres porcelánico C0 (■), CF25 (●) y CF50 (▲), en función de la temperatura de cocción / Bulk density (BD) of the porcelain stoneware tiles fired C0 (■), CF25 (●) y CF50 (▲) as function of firing temperature.

La máxima densificación no representa una porosidad nula; sin embargo, permite obtener la máxima densidad aparente en las condiciones de cocción utilizadas. Esta condición es estrechamente cercana al criterio para considerar a una baldosa de gres porcelánico, es decir, absorción de agua < 0,5 % [45].

Las mezclas de polvos cerámicos de gres porcelánico fueron sujetas a análisis termo-gravimétrico y térmico-diferencial (ATG, ATD) en un equipo TA Instruments, SDT-Q600; con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 1100 °C, bajo un flujo de gas (oxígeno) de 100 ml/min.

A las piezas cocidas les fue evaluado el grado de vitrificación mediante la realización de ensayos de contracción lineal, porosidad, absorción y densidad conforme a las normas ASTM C326-09 [46], ASTM C329-88 (2011) [47] y ASTM C373-88 (2006) [48]. Finalmente, la resistencia a la flexión fue determinada de manera análoga a la norma ASTM C674-88 (2006) [49] en una máquina universal de ensayos INSTRON 3369; mediante un montaje a flexión a tres puntos con una distancia entre apoyos de 98 mm y una velocidad de aplicación de la carga de 1 mm/min. Para ello, un promedio de tres mediciones fue tomado. A la mezcla estándar (C0) y a aquella con CTA en reemplazo de feldespato que presentó la mejor resistencia a flexión les fueron identificadas las principales fases cristalinas por DRX mediante un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert PRO. Las características microestructurales fueron observadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para ello la superficie de fractura de cada muestra fue pulida y atacada con una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 5 % durante 3 min, luego fue lavada con agua destilada y alcohol etílico, para posteriormente secarla y recubrirla con Au-Pd.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización de la ceniza obtenida

El patrón de difracción (DRX) obtenido para la ceniza producida a partir del proceso C, presentó picos de gran

intensidad a ángulos $2\theta = 28,31^\circ$ y $40,46^\circ$ correspondientes a la silvita (KCl) (ICSD 240519), y $2\theta = 21,76^\circ$ correspondiente a la cristobalita baja (SiO_2) (ICSD 74530) (ver figura 2).

Figura 2 / Figure 2. Patrones DRX para la CTA obtenida mediante el proceso C / XRD patterns of RSA obtained from C calcination process.

Thy et al. [38] mencionan que la silvita frecuentemente es observada luego de la quema del tamo de arroz y de otras gramíneas.

La composición química por FRX de la CTA obtenida mediante el proceso C permitió evidenciar que los componentes principales fueron SiO_2 y K_2O (ver tabla I), corroborando los resultados reportados por Jenkins et al. [35] y Thy et al. [38].

La distribución de los tamaños de partícula acumulados de la CTA proceso C molida y del feldespato resultaron ser similares; al igual que el diámetro medio de partícula D (4,3) ($18,98 \mu\text{m}$ y $20,68 \mu\text{m}$, respectivamente) (ver figura 3). El peso específico de la ceniza fue de $2,1 \text{ g/cm}^3$.

3.2. Evaluación de la aptitud como fundente de la CTA en la mezcla triaxial

Las mezclas de polvo de composición de gres porcelánico sustituidas con CTA cambian las cantidades de los óxidos alcalinos (K_2O y Na_2O) y alcalinotérreos (CaO y MgO) (Tabla II). El reemplazo del feldespato por CTA en la mezcla ocasiona que los contenidos de K_2O , MgO y CaO incrementen; mientras los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O disminuyen.

Los ensayos de ATG/ATD de las mezclas de polvos de composición de gres porcelánico C0, CF25 y CF50, mostraron un pico endotérmico en el rango de 0–200 °C atribuible a la remoción de agua adsorbida, seguido por la deshidroxilación del caolín (488 °C para C0, 485 °C para CF25 y 481 °C para CF50) (ver figura 4).

Aproximadamente a 573 °C se observó una banda endotérmica asociada a la transformación de cuarzo α a β . Finalmente, a 995 °C (C0 y CF25) y 998 °C (CF50), se evidenció un pico exotérmico asociado a la transformación de metacaolín a espinela o a fase premullita.

Basados en las curvas de gresificación de cada una de las mezclas C0, CF25 y CF50 (ver figura 1), se determinó que las temperaturas óptimas de cocción fueron 1400 °C, 1350 °C y

Figura 3 / Figure 3. Distribución granulométrica CTA proceso C molida y feldespato / Particle size distribution of RSA obtained from C calcination process.

Figura 4 / Figure 4. Curvas de ATG/ATD de mezclas de polvos de composición de gres porcelánico cuyas pastas fueron dosificadas con 0 % de CTA (C0), 25 % de CTA (CF25) y 50 % de CTA (CF50) / DTA/TGA curves recorded on the powder of the porcelain stoneware tile compositions with 0 % RSA (C0), 25 % RSA (CF25) and 50 % RSA (CF50).

1300 °C, respectivamente. Estas temperaturas son mayores a aquellas empleadas en la práctica industrial (1180 – 1220 °C) [33, 45]. Lo anterior, podría ser atribuido al uso de una arcilla poco plástica que lleva a una baja compacidad en crudo, y el uso de un feldespato sódico-potásico de escasa fundencia. Además, el equipamiento e instalaciones disponibles a nivel industrial generalmente no se encuentran a escala de laboratorio; por tanto, son necesarias mayores condiciones de cocción (tiempo y temperatura) para alcanzar las propiedades tecnológicas comerciales. A pesar de este comportamiento en las temperaturas óptimas, es evidente que el contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentes en la CTA, favorecen la maduración temprana de las composiciones cerámicas CF25 y CF50 debido a su acción fundente; facilitando así la producción de piezas cocidas con máxima densidad, a una temperatura más baja que la de la composición estándar (C0). La óptima cocción a una temperatura más baja es una ventaja para las composiciones sustituidas con CTA, y confirma que la CTA es un fundente fuerte.

La tabla III presenta los resultados de las propiedades físicas obtenidas para cada una de las piezas tanto en estado en seco como en cocido, a su respectiva temperatura óptima de cocción.

Se observa como al incrementar la cantidad de CTA en la mezcla disminuye la compacidad de la misma, reflejándose en la disminución de la densidad aparente en seco. Lo anterior, podría ser atribuido al hecho de que empeora el balance entre las partículas desgrasantes y coloidales; provocando un incremento en la contracción lineal de las piezas cocidas.

Las piezas cocidas CF25 denotan este comportamiento, presentando un incremento de la contracción lineal (8,70 %) en comparación con la mezcla estándar C0 (8,56 %). Sin embargo, aquellas piezas cocidas CF50 presentan una disminución en el valor de la contracción lineal (8,33 %), llegando incluso a ser menor que la mezcla estándar; lo que se encuentra relacionado con el fenómeno de hinchamiento típico de éste tipo de composiciones.

El rango de vitrificación óptima es logrado cuando la porosidad abierta alcanza el valor mínimo, tendiendo a ser cercana a cero y simultáneamente la contracción lineal es máxima. La cocción por encima del rango de vitrificación ocasiona un detrimento drástico de las propiedades físicas debido a la expulsión forzosa de los gases atrapados, resultando en ampollas (*blisters*) e hinchamiento (*bloating*) [7].

La densidad aparente de las piezas cocidas disminuyó con el porcentaje de adición de CTA en reemplazo de feldespato comparadas con la mezcla estándar C0; donde aquella mezcla CF25 mostró un valor de densidad aparente (2,26 g/cm³) cercano al valor mostrado por la mezcla estándar (2,33 g/cm³). Las piezas cocidas CF50 mostraron una disminución de la densidad aparente (2,17 g/cm³) hasta el punto de ser menor a la de la mezcla estándar.

Los porcentajes de porosidad abierta, porosidad total y absorción de agua de las piezas cocidas mostraron tendencias similares. Para las piezas cocidas CF25 fueron 8,07; 1,63 y 8,33 veces mayor, respectivamente, en comparación con la mezcla estándar C0; resultado del fenómeno de hinchamiento (*swelling* ó *bloating*) originado por el mayor contenido de sustancias generadoras de gases (KCl y LOI) presentes en la CTA y la disminución de la viscosidad de la fase líquida. Las piezas cocidas CF50 por otra parte, presentaron un incremento en estas propiedades de 39,86; 2,21 y 42,83 veces, respectivamente con respecto a C0.

Cabe mencionar que CF50 mostró claramente el efecto de reducción de la contracción y el incremento de la porosidad (ver tabla III), comportamiento típico del fenómeno de hinchamiento presente durante la sinterización en fase líquida de cerámicas tradicionales [7], [50]. Lo anterior puede ser atribuido a que con el incremento en la proporción de CTA, mayor aporte de sustancias generadoras de gases (KCl y LOI); además del incremento de la cantidad de fase líquida de origen

TABLA III / TABLE III. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PIEZAS EN SECO, Y EN COCIDO OBTENIDAS A LA TEMPERATURA ÓPTIMA DE COCCIÓN / PHYSICAL PROPERTIES OF GREEN AND FIRED TILES AT MAXIMUM DENSIFICATION TEMPERATURE.

Propiedades físicas	C0	CF25	CF50
Densidad aparente en seco (g/cm ³)	1,86	1,81	1,76
Temperatura óptima de cocción (°C)	1400	1350	1300
Contracción lineal (%)	8,56	8,70	8,33
Densidad aparente en cocido (g/cm ³)	2,33	2,26	2,17
Porosidad abierta (%)	0,14	1,13	5,58
Porosidad cerrada (%)	4,64	6,67	4,99
Porosidad total (%)	4,78	7,80	10,57
Absorción de agua (%)	0,06	0,50	2,57
Densidad real (g/cm ³)	2,45	2,45	2,43

potásico, y a la reducción de su viscosidad por la presencia, junto a este óxido, de otros óxidos de carácter marcadamente fundente como CaO, MgO y P₂O₅ (ver tabla I). La adición superior al 25 % de CTA en reemplazo del feldespato llevó a una reducción en la densidad real de las piezas cocidas.

Braganca y Bergmann [22] mencionan que la densidad aparente en cocido es una propiedad que tiene una fuerte influencia sobre el módulo de ruptura; por lo que generalmente a mayor densidad aparente se presenta mayor módulo de ruptura. En confirmación a lo anterior, al observar en la figura 5 la resistencia a la flexión de las piezas cocidas, se evidencia una tendencia similar a los resultados obtenidos en la densidad aparente.

Teniendo en cuenta los resultados de resistencia a flexión (ver figura 5) y absorción de agua (ver tabla III), y basados en los criterios de la normativa ISO 13006 para la clasificación baldosas cerámicas prensadas en seco; los especímenes cocidos C0 y CF25 podrían considerarse como gres porcelánico pertenecientes al grupo BIa (resistencia a flexión > 35 MPa y absorción de agua ≤ 0,5 %); mientras que en aquellos especímenes cocidos CF50 el fenómeno de hinchamiento impide la obtención de baldosas de características comerciales.

Figura 5 / Figure 5. Resistencia a la flexión de las muestras de gres porcelánico obtenidas a la temperatura óptima de cocción / Bending strength of the porcelain stoneware tiles fired at maximum densification temperature.

Las micrografías a 100X de MEB en modo SEI (electrones secundarios, por sus siglas en inglés) de las superficies pulidas (ver figura 6 (a y b)), mostraron una superficie similar tanto para las piezas cocidas C0 como para CF25. Sin embargo, la mezcla CF25 presenta una mayor cantidad de poros cerrados, lo cual puede ser atribuido al hecho de poseer mayor cantidad de óxidos fundentes y a la liberación de gases provenientes de inclusiones ricas en volátiles [51], llevando al surgimiento de más porosidad cerrada, tal como se observó en los datos de la tabla III.

Las micrografías a 10000X de MEB en modo SEI (ver figura 6 (c y d)), permitieron evidenciar en la microestructura de ambas piezas cocidas (C0 y CF25) la presencia de cristales de mullita primaria, adyacentes a cristales de mullita secundaria (agujas elongadas). Lo anterior, es acorde con lo mencionado por Márquez et al. [20] quienes sugieren que los cristales de mullita primaria formados en la superficie externa de los aglomerados de arcilla caolínica y/o caolín pueden crecer y transformarse en cristales de mullita secundaria, si éstos se encuentran cercanos a una matriz de menor viscosidad.

Figura 6 / Figure 6. Micrografías MEB en modo SEI de superficies pulidas de probetas cocidas C0 (a) y CF25 (b) (100X); y micrografías MEB en modo SEI de superficies pulidas de probetas cocidas C0 (c) y CF25 (d) (10000X) / SEM observations in SEI mode on polished surfaces of the porcelain stoneware tiles fired C0 (a) (100x), (c) (1000x) and CF25 (b) (100x), (d) (1000x).

Estos resultados fueron corroborados con los ensayos de DRX de las probetas cocidas C0 y CF25 (ver figura 7), evidenciando la presencia de la fase mullita ($2\theta = 19,10^\circ; 30,26^\circ; 30,56^\circ; 38,75^\circ; 41,18^\circ; 47,82^\circ$ y $71,79^\circ$) (ICSD 158098), responsable, en parte, de la resistencia mecánica de las porcelanas; además de la presencia de la fase mayoritaria cuarzo ($2\theta = 31,02^\circ$) (ICSD 90145) y en menor medida, cristobalita ($2\theta = 25,42^\circ$) (ICSD 34931); esta última proveniente básicamente de la CTA.

Figura 7 / Figure 7. Patrones de DRX de probetas cocidas C0 (a) y CF25 (b) cocidas, (M= mullita, C= cuarzo, Cr= cristobalita) / XRD patterns of the porcelain stoneware tiles fired C0 (a) and CF25 (b), (M= mullite, C= quartz and Cr= cristobalite).

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se concluye que la ceniza de tamo de arroz mostró ser un fundente fuerte, que puede reemplazar el material fundente convencional (feldespato) de una composición estándar de gres porcelánico, sin sufrir un cambio marcado sobre el proceso tecnológico cuando la CTA es adicionada en la composición en un 25 % en reemplazo del feldespato; permitiendo obtener una microestructura y fases mineralógicas típicas de gres porcelánico.

La incorporación de CTA disminuye la temperatura de máxima densificación de las piezas cocidas de gres porcelánico en 50°C (CF25) y 100°C (CF50) respecto a una composición estándar; atribuido al contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentes en la CTA, los cuales favorecen la maduración temprana de las composiciones debido a su acción fundente. Sin embargo, este aumento de fundencia también produce el fenómeno de hinchamiento, sobre todo en la composición CF50 lo que debe tenerse en cuenta a la hora de establecer la temperatura óptima de cocción.

A pesar de que la adición en un 25 % de CTA (CF25) en reemplazo del feldespato ocasiona un detrimento en los valores de absorción de agua (0,5 %) y resistencia a flexión (47 MPa), respecto a una composición estándar de gres porcelánico (absorción de agua (0,06 %) y resistencia a flexión (48 MPa) atribuidas al inicio del fenómeno de hinchamiento; las piezas cocidas pueden considerarse como gres porcelánico

pertenecientes al grupo BIa (resistencia a flexión $> 35\text{ MPa}$ y absorción de agua $\leq 0,5\%$) de acuerdo a la normativa ISO 13006. Sin embargo, adiciones mayores de CTA ocasionan un aumento drástico del fenómeno de hinchamiento que impide la obtención de baldosas de características adecuadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Universidad del Valle (Colombia), al Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), al Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia, al CENM y a COLCIENCIAS por el apoyo brindado para el desarrollo de este estudio. Se agradece a ECOS-Nord/COLCIENCIAS/ICFES/ICETEX por el apoyo a la Acción ECOS-Nord No. C09P01, en la cual se hicieron algunos ensayos de esta investigación. En particular, en esta publicación se presentan los resultados parciales de la investigación “Cerámicas Triaxiales basadas en Cenizas del Tamo de Arroz” código 110652128358 apoyada por COLCIENCIAS, Convocatoria 521 de 2010, contrato RC. No. 325-2011.

REFERENCIAS

1. Norma ISO 13006:1998. Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking. International Organization for Standardization, 1998.
2. Salem, A., Jazayeri, S.H., Rastelli, E. y Timellini, G., 2009. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(3), pp. 1240-1246.
3. Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G. y Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(16-17), pp. 3251-3260.
4. Sánchez, E., Ibáñez, M.J., García-Ten, J., Quereda, M.F., Hutchings, I.M. y Xu, Y.M., 2006. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), pp. 2533-2540.
5. Márquez, J.M., Rincón, J.M. y Romero, M., 2010a. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), pp. 3063-3069.
6. De Noni Jr, A., Hotza, D., Cantavella, V. y Sánchez, E., 2008. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(14), pp. 2629-2637.
7. Márquez, J.M., Rincón, J.M. y Romero, M., 2008. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 34(8), pp. 1867-1873.
8. Márquez, J.M., De la Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Rincón, J.M. y Romero, M., 2009. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1), pp. 229-234.
9. Motta, J.F.; Cabral, Jr. M.; Tanno, L.C.; Zanardo, A., 2002. As matérias primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Revista Cerâmica Industrial*, 7(1) 33-40.
10. Correia, S.L.; Oliveira, A.P.; Hotza, D.; Segadaes, A.M., 2006. Properties of triaxial porcelain bodies: Interpretation of statistical modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11) 3356-3365.
11. De Noni Jr, A., Hotza, D., Cantavella, V. y Sánchez, E., 2009. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(6), pp. 1039-1046.
12. Carty, W.M.; Senapati, U., 1998. Porcelain—Raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1) 3-20.
13. Iqbal, Y. y Lee, W.E., 1999. Fired porcelain microstructures revisited. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), pp. 3584-3590.
14. Iqbal, Y. y Lee, W.E., 2000. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(12), pp. 3121-3127.
15. Dana, K., Das, S. y Das, S.K., 2004a. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11), pp. 3169-3175.

16. Andreola, F.; Barbieri, L.; Karamanova, E.; Lancellotti, I. y Pelino, M., 2008. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ceramics International.*, 34(5) 1289–1295.
17. Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I. y Manfredini, T., 2002. Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing. *Journal of the European Ceramic Society.*, 22(9–10), pp. 1457–1462.
18. Zanelli, C., Raimondo, M., Dondi, M., Guarini, y Tenorio, P.M., 2004. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. In *Qualicer 2004, Memories of the VIII World congress on Ceramic Tile Quality*, Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Castellón, España, [pdf] papers C, pp. 247–259. Disponible a través de: <http://aulavirtual.camaracastellon.com/qualicerCD/pdf/0413191e.pdf>[Consultado 22 Enero 2011].
19. Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. y Cannillo, V., 2001. Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructure approach. *Journal of the European Ceramic Society.*, 21(6), pp. 785–793.
20. Márquez, J.M., Rincón, J.M. y Romero, M., 2010b. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *Journal of the European Ceramic Society.*, 30(7), pp. 1599–1607.
21. Pérez, J.M., Rincón, J.M. y Romero, M., 2010. Study of mullite formation in porcelain stoneware applying isoconversional and IKP methods. *Ceramics International.*, 36(8), pp. 2329–2335.
22. Braganca, S.R.; Bergmann, C.P., 2004. Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis. *Journal of the European Ceramic Society.*, 24(8) 2383–2388.
23. Dana, K. y Das, S.K. Partial substitution of feldspar by B.F slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution., 2004b. *Journal of the European Ceramic Society.*, 24(15–16) 3833–3839.
24. Matteucci, F., Dondi, M. y Guarini, G., 2002. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International.*, 28(8), pp. 873–880.
25. Dana, K. y Das, S.K., 2003. High strength ceramic floor tile compositions containing Indian metallurgical slags. *Journal of Materials Science Letters.*, 22(5), pp. 387–389.
26. Dana, K., Dey, J. y Das, S.K., 2005. Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles. *Ceramics International.*, 31(1), pp. 147–152.
27. Dana, K. y Das, S.K., 2008. Enhanced resistance to thermal cycling of slag-containing vitrified porcelain tiles. *Industrial Ceramics.*, 28(2), pp. 121–124.
28. Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C. y Rambaldi, E., 2004. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society.*, 24(1), pp. 83–92.
29. De Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., De Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Langella, A. y Naimo, D., 2003. Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society.*, 23(13), pp. 2237–2245.
30. De Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., De Gennaro, M., Guarini, G., Langella, A., Parlato, L. y Zanelli, C., 2007. Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 105(3), pp. 273–278.
31. Demirkiran, A.S., Artir, E. y Avci, E., 2008. Effect of natural zeolite addition on sintering kinetics of porcelain bodies. *Journal of Materials Processing Technology.*, 203(1–3), pp. 465–470.
32. Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M. y Labrincha, J.A., 2007. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International.*, 33(4), pp. 615–623.
33. Raimondo, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbri, R. y Cortesi, T., 2009. Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles. *Ceramics International.*, 35(5), pp. 1975–1984.
34. Guzmán, A., Delvasto, S., Sánchez, E. y Amigó, V., 2013. Cenizas del tamo de arroz como sustituto del feldespato en la fabricación de cerámica blanca. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, 52(1), pp. 25–30.
35. Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles Jr, T.R.; Miles, T.R., 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology.*, 54(1–3) 17–46.
36. Miles, T.R., Miles Jr, T.R., Baxter, L.L., Bryers, R.W., Jenkins, B.M. y Oden, L.L., 1996. Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy.*, 10(2–3), pp. 125–138.
37. Jenkins, B.M., Bakker, R.R. y Wei, J.B., 1996. On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy.*, 10(4), pp. 177–200.
38. Thy, P.; Jenkins, B.M.; Grundvig, S.; Shiraki, R. y Leshner, C.E., 2006. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel.*, 85(5–6) 783–795.
39. Thy, P., Jenkins, B.M., Grundvig, S., Shiraki, R. y Leshner, C.E., 2009. Corrigendum to high temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. *Fuel*, 88(6), p. 1151.
40. Mattyasovszky-Zsolnay, L., 1957. Mechanical strength of porcelain. *Journal of the American Ceramic Society.*, 40(9) 299–306, 1957.
41. Stathis, G.; Ekonomakou, A.; Stournaras, C.J.; Ftikos, C., 2004. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. *Journal of the European Ceramic Society.*, 24(8) 2357–2366.
42. Braganca, S.R.; Bergmann, C.P.; Hubner, H., 2006. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society.*, 26(16) 3761–3768.
43. Norma ASTM C188. Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement. American Society for Testing and Materials, 2009.
44. Norma ASTM C114, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. American Society for Testing and Materials, 2010.
45. De Noni Jr, A., Hotza, D., Cantavella, V. and Sánchez, E., 2010. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Materials Science and Engineering A.*, 527(7–8), pp. 1730–1735.
46. Norma ASTM C326, Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays, American Society for Testing and Materials, 2009.
47. Norma ASTM C329, Standard Test Method for Specific Gravity of Fired Ceramic Whiteware Materials, American Society for Testing and Materials, 1988 (2006).
48. Norma ASTM C373, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, American Society for Testing and Materials, 1988 (2006).
49. Norma ASTM C674, Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, American Society for Testing and Materials, 1988 (2006).
50. Maity, S. y Sarkar, B.K., 1996. Development of high-strength whiteware bodies. *Journal of the European Ceramic Society.*, 16(10), pp. 1083–1088.
51. Maxymme, M.M. Formulación y caracterización de masas de gres porcelánico preparadas a partir de materias primas naturales de Río Grande de norte y con adición de chamote de telhas, Tesis de Maestría. Natal (Brasil): Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

Recibido: 01/08/2013

Recibida versión corregida: 19/11/2013

Aceptado: 02/12/2013