

USO DEL CARBONATO SÓDICO COMO LIGANTE EN COMPOSICIONES DE BALDOSAS CERÁMICAS

**⁽¹⁾ F. Quereda, ⁽¹⁾ E. Sánchez, ⁽¹⁾ J. García-Ten, ⁽¹⁾ A. Gozalbo,
⁽²⁾ V. Beltrán, ⁽³⁾ J. Sánchez, ⁽³⁾ J. Sales**

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)

Universitat Jaume I. Castellón. España

⁽²⁾ Villagrasa, S.A. Castellón. España

⁽³⁾ Taulell, S.A. Castellón. España

RESUMEN

En este estudio se analiza, en primer lugar, la influencia del contenido de carbonato sódico sobre el comportamiento de la composición durante las distintas etapas del proceso de fabricación (preparación de la suspensión, prensado y cocción), así como sobre la resistencia mecánica de las baldosas crudas. Se ha comprobado que el carbonato sódico puede emplearse como ligante en composiciones de baldosas cerámicas, ya que en pequeños porcentajes produce aumentos considerables de la resistencia mecánica de las piezas en seco. Asimismo, se ha determinado que para cada composición existe un contenido óptimo de adición, con el cual el aumento de resistencia mecánica es elevado (hasta un 70%) sin afectar de forma apreciable al comportamiento reológico de la suspensión a atomizar. Estos resultados han sido patentados (solicitud de patente nº P200930148, actualmente en trámite).

Una vez comprobado el efecto ligante del carbonato sódico, se ha tratado de establecer su mecanismo de actuación. Para ello se han obtenido gotas de mezclas de una composición cerámica estándar y cantidades crecientes de carbonato sódico. Las gotas se han secado de forma rápida y los gránulos se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido. De esta manera se ha comprobado que el mecanismo más probable de actuación del carbonato sódico es el de formación de puentes sólidos por cristalización.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el formato de las baldosas cerámicas ha experimentado una gran evolución, alcanzándose tamaños superiores incluso a 60x120 cm y espesores cada vez menores. Además, la introducción de nuevas técnicas decorativas, como el coloreado en seco de los gránulos del polvo atomizado, se ha traducido en una pérdida importante (hasta un 30%) de la resistencia mecánica en seco de los soportes fabricados con esta tecnología [1][2]. En consecuencia, las empresas fabricantes de baldosas cerámicas han comenzado a detectar un aumento en el porcentaje de roturas durante las etapas anteriores a la cocción, lo que está disminuyendo su productividad y aumentando los costes de fabricación. Por este motivo, cada vez existe más interés en la búsqueda de materiales que aumenten la resistencia mecánica de las piezas cerámicas crudas.

Los materiales arcillosos son el sistema ligante por excelencia de las composiciones de soportes cerámicos [3]. Por ello, ante la necesidad de incrementar la resistencia mecánica de los mismos, la opción más directa sería la de incrementar la proporción de estas materias primas en la fórmula. Sin embargo, este cambio en la fórmula supondría modificaciones en el comportamiento de la composición en las diferentes etapas del proceso, así como en las propiedades de la baldosa. Esta es la razón de que se esté extendiendo el uso de aditivos, tanto orgánicos (como por ejemplo los polímeros acrílicos) como inorgánicos (tales como los compuestos derivados del boro). En lo que respecta a los polímeros acrílicos, éstos actúan como dispersantes de la suspensión [4] y para aumentar la resistencia mecánica de las baldosas antes de la cocción. Uno de los inconvenientes de los ligantes orgánicos es que pueden incrementar la tendencia a la formación de "corazón negro" de las baldosas. Por otro lado, en lo que respecta a los ligantes inorgánicos, el principal inconveniente es que en ocasiones alteran el comportamiento reológico de la suspensión.

Como consecuencia de lo anterior, para la fabricación de baldosas cerámicas resultan de mayor interés los ligantes de tipo inorgánico, siempre y cuando no empeoren el comportamiento reológico de la suspensión. Uno de los principales mecanismos de unión de estos ligantes es mediante la formación de puentes sólidos entre las partículas [5]. Los puentes sólidos pueden formarse bien a partir de reacciones químicas, bien por cristalización o bien por solidificación y son uno de los mecanismos de enlace más potentes que existen [6].

El proceso mayoritariamente empleado para la fabricación de los soportes de las baldosas cerámicas en España consiste en molienda vía húmeda y secado por atomización de la suspensión obtenida tras la molienda. Finalmente, con el polvo atomizado obtenido (con contenidos de humedad comprendidos entre el 5,5 y el 6,5%, base seca) se obtienen los soportes mediante prensado unidireccional en prensas hidráulicas. Dadas las características de este proceso, resulta evidente que los ligantes inorgánicos que formen puentes sólidos mediante cristalización podrían resultar altamente efectivos. En efecto, los procesos de cristalización consisten en la formación de cristales a partir de una solución [7], por lo que si durante la molienda, o bien mediante dispersión en la suspensión obtenida, se adiciona un compuesto que presente una alta tendencia a la cristalización, es de esperar que este fenómeno se produzca durante el proceso de secado por atomización.

El uso del carbonato sódico como dispersante en composiciones de productos cerámicos es ampliamente conocido, siendo además uno de los ejemplos clásicos de la bibliografía consultada sobre cristalización [8]. En la figura 1 se muestra el diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [8], apreciándose claramente que presenta una elevada tendencia a la cristalización. Dependiendo de la temperatura, la fase cristalina que se forma es diferente, desde el compuesto decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) hasta el anhidro.

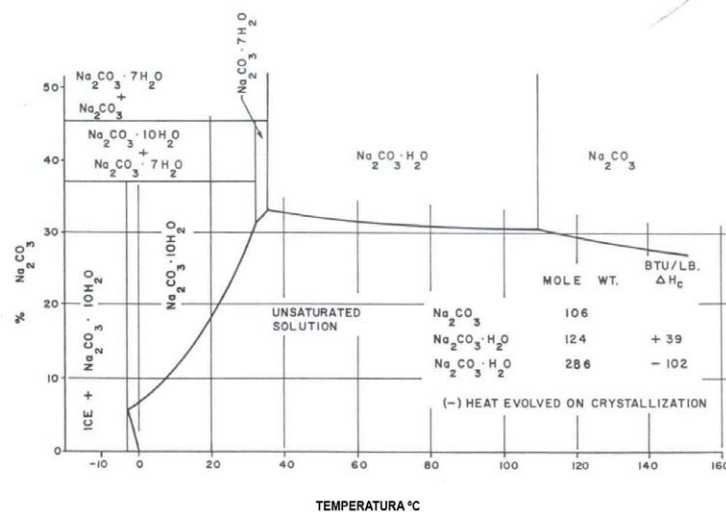


Figura 1. Diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [8].

En ensayos previos no publicados se comprobó que el carbonato sódico, en determinadas condiciones, manifestaba un efecto ligante en composiciones de soportes cerámicos, aunque hasta la fecha no se había establecido el mecanismo de actuación, ni se han encontrado estudios en la bibliografía consultada que aborden su empleo como ligante en este tipo de composiciones. Por esa razón se ha planteado este estudio con el objeto de comprobar el efecto ligante del carbonato sódico en composiciones de azulejo de cocción blanca y de gres porcelánico esmaltado. Se han escogido estos dos productos por ser los que presentan mayores requerimientos de resistencia mecánica en seco, el primero por los formatos cada vez mayores que se producen y el segundo, además de por este mismo motivo,

por el uso mayoritario de la técnica de coloreado en seco (técnica que, como ya se ha indicado [1][2], provoca una disminución de la resistencia mecánica de los soportes).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización del estudio se han utilizado una muestra de carbonato sódico comercial (riqueza del 99%), una mezcla de materias primas empleada industrialmente en la obtención de soportes de azulejo de cocción blanca y una suspensión industrial empleada en la obtención de polvo atomizado de gres porcelánico esmaltado.

En la primera parte del estudio se han añadido diferentes proporciones de carbonato sódico a la mezcla de materias primas de azulejo con el objetivo de determinar el porcentaje óptimo de adición (porcentaje que mejora las propiedades mecánicas en seco sin empeorar excesivamente el comportamiento reológico). La caracterización de las composiciones ha consistido en la determinación de la curva de desfloculación, para posteriormente, en las condiciones de viscosidad adecuadas, preparar suspensiones a partir de las composiciones mediante molienda vía húmeda. Las suspensiones se han secado por atomización y los polvos atomizados obtenidos se han caracterizado mediante la determinación de su comportamiento en el prensado y de la resistencia mecánica en seco de probetas conformadas a la misma densidad aparente (mediante flexión por tres puntos de apoyo). Los procedimientos experimentales empleados para la determinación de estas propiedades ya han sido descritos en trabajos anteriores [9][10]. A continuación, se ha añadido el porcentaje óptimo a la suspensión industrial de gres porcelánico esmaltado. Tanto la suspensión inicial como la obtenida tras la adición de carbonato sódico se han caracterizado mediante los ensayos indicados para las composiciones de azulejo.

En la segunda parte del estudio se ha realizado una prueba industrial con la composición de azulejo. La prueba ha consistido en la molienda en molino discontinuo de la composición de azulejo adicionando por un lado un 0,3% de carbonato sódico y por otro lado un ligante de naturaleza orgánica. Las suspensiones obtenidas se han secado por atomización y con los polvos atomizados obtenidos se han producido baldosas de azulejo, determinándose asimismo, a escala de laboratorio, su comportamiento en el prensado, su resistencia mecánica en seco y la tendencia a la formación de corazón negro. Este último ensayo se realiza mediante el conformado de probetas a una densidad aparente en seco muy superior a la utilizada industrialmente y cocción de las mismas con un ciclo acelerado que impide la total oxidación de la materia orgánica [10].

Finalmente, en la tercera parte del estudio se han realizado diversos experimentos con el objetivo de establecer el mecanismo de actuación del carbonato

sódico. Estos experimentos han consistido en la determinación de las fases cristalinas que se obtienen mediante la cristalización de disoluciones saturadas de carbonato sódico en agua a diferentes temperaturas, así como en la observación en microscopio electrónico de barrido de diferentes materiales (desde agregados cristalinos de carbonato sódico hasta gránulos obtenidos con la composición de gres porcelánico y diferentes proporciones de carbonato sódico).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación del porcentaje óptimo de adición a la composición de azulejo.

3.1.1. Comportamiento reológico.

En la figura 2 se han representado las curvas de desfloculación (variación de la viscosidad con el porcentaje de desfloculante añadido) de la composición de azulejo con diferentes proporciones de carbonato sódico. El objetivo del ensayo es determinar el contenido en sólidos que permite alcanzar una viscosidad en el mínimo de la curva comprendida entre 300-700 cP (intervalo de viscosidades típico de las suspensiones industriales de las composiciones de cocción blanca).

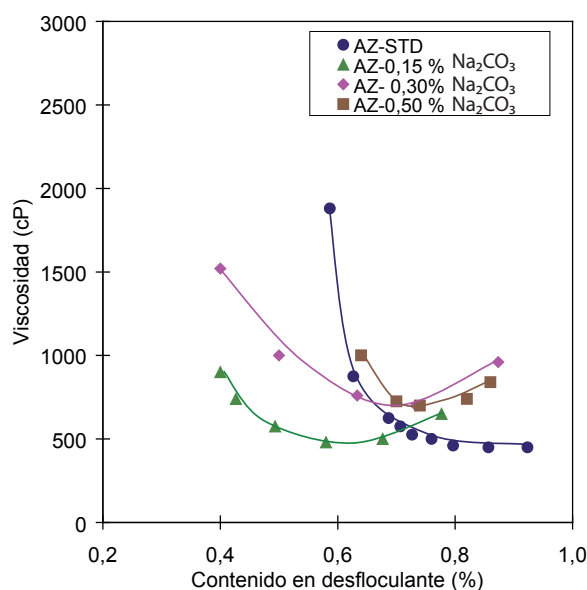


Figura 2. Curvas de desfloculación de la composición de azulejo con diferentes contenidos de carbonato sódico.

En la tabla 1 se detallan los valores del contenido en sólidos alcanzado con cada composición y el contenido de desfloculante con el que se obtiene el mínimo de viscosidad. Los resultados permiten establecer que la adición de carbonato sódico hasta un porcentaje del 0,3% no modifica de forma importante la viscosidad mínima, reduciendo ligeramente el consumo en desfloculante respecto a la composición sin carbonato. No se observa envejecimiento de la suspensión en este

intervalo de adiciones según los datos de tixotropía. Para contenidos superiores al 0,3% el comportamiento reológico empeora, reduciéndose el contenido en sólidos con el que se obtienen los valores de viscosidad requeridos. Este comportamiento se debe a que, como se ha indicado anteriormente, el carbonato sódico es uno de los desfloculantes tradicionalmente utilizados en composiciones cerámicas. En efecto, este electrolito actúa modificando la carga superficial de las partículas de arcilla e introduciendo cationes Na^+ . Asimismo, precipita los iones Ca^{2+} existentes en la suspensión en forma de CaCO_3 , lo que facilita su sustitución por iones Na^+ en la superficie de la partícula. El empeoramiento del comportamiento reológico que se produce para adiciones superiores al 0,15% y de forma más acusada a partir del 0,3% (sobredesfloculación) se debe a que su mecanismo de actuación es exclusivamente electrostático y no estérico, produciéndose una disminución del valor absoluto del potencial zeta una vez se sobrepasa el porcentaje de adición óptimo [9][11].

Composición	AZ-STD	AZ-0,15 Na_2CO_3	AZ-0,30 Na_2CO_3	AZ-0,50 Na_2CO_3
Contenido en sólidos (%)	70,2	70,1	70,1	68,1
Contenido en desfloculante (%)	0,80	0,63	0,73	0,74

Tabla 1. Comportamiento en la desfloculación de la composición de azulejo con diferentes contenidos de carbonato sódico.

3.1.2. Comportamiento en el prensado y propiedades en crudo.

Con los polvos atomizados obtenidos a partir de las suspensiones caracterizadas en el apartado anterior se han conformado probetas por prensado en las condiciones descritas en la tabla 2, determinándose su resistencia mecánica en seco. Los resultados permiten establecer que la adición de carbonato sódico a la composición de azulejo en los porcentajes ensayados prácticamente no afecta al comportamiento en el prensado de los polvos atomizados, observándose incluso una ligera disminución de la presión de prensado requerida para alcanzar una densidad aparente en seco de $1,95 \text{ g/cm}^3$ respecto a la composición sin carbonato sódico. Se ha escogido esta densidad aparente para la determinación de la resistencia mecánica en seco por considerarse representativa de las condiciones industriales de conformado de los soportes de azulejo de cocción blanca.

Los resultados de la resistencia mecánica permiten establecer que conforme aumenta el contenido de carbonato sódico se incrementa también la resistencia mecánica de las piezas, obteniéndose para un porcentaje de adición del 0,3% un incremento de la resistencia mecánica del 31% respecto al polvo atomizado sin carbonato sódico. Para el polvo atomizado con un 0,5% de carbonato sódico el incremento de la resistencia mecánica es todavía mayor (un 50%), pero debe recordarse que con este porcentaje se produce un empeoramiento del comportamiento reológico.

Composición	AZ-STD	AZ-0,15Na ₂ CO ₃	AZ-0,30Na ₂ CO ₃	AZ-0,50Na ₂ CO ₃
Humedad (%)	5,5	5,5	5,5	5,5
Presión (kg/cm ²)	240	210	220	220
Densidad aparente en seco (g/cm ³)	1,951	1,946	1,950	1,951
Resistencia mecánica en seco (kg/cm ²)	36	32	47	54

Tabla 2. Propiedades en crudo de los polvos atomizados de azulejo con diferentes contenidos de carbonato sódico.

Como conclusión en esta parte del estudio puede establecerse que el porcentaje óptimo de adición de carbonato sódico para la composición de azulejo empleada es el de 0,30%, ya que mejora de forma importante la resistencia mecánica en seco de las piezas sin empeorar su comportamiento reológico.

3.2. Adición de carbonato sódico a la composición de gres porcelánico.

3.2.1. Comportamiento reológico.

Al adicionar el porcentaje óptimo de carbonato sódico (0,3% respecto al sólido) a la suspensión industrial de gres porcelánico, la viscosidad aumenta ligeramente (figura 3). Aunque el valor obtenido se encuentra en el intervalo típico de las suspensiones industriales, se ha estudiado la variación de la viscosidad con el porcentaje de desfloculante añadido (el mismo empleado industrialmente para la molienda de la composición de partida). Los resultados permiten establecer que con una adición de desfloculante del 0,2% la viscosidad alcanza su valor mínimo (para el contenido en sólidos de la suspensión de partida), estando este valor dentro del intervalo representativo de la práctica industrial.

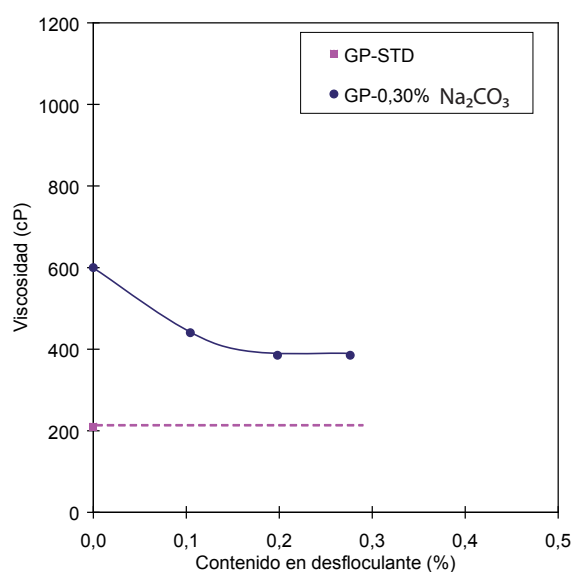


Figura 3. Comportamiento reológico de la composición de gres porcelánico con y sin adición de carbonato sódico.

Dado que en ocasiones, las suspensiones permanecen en balsas de agitación largos tiempos previamente a su secado por atomización, se ha determinado la evolución de la viscosidad y de la tixotropía de las dos suspensiones con el tiempo [10]. Para ello las suspensiones permanecieron durante 4 días en un tanque con un sistema de agitación similar al empleado a escala industrial en las balsas. En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos, pudiéndose concluir que no existen diferencias importantes en la evolución de la viscosidad de las dos suspensiones con el tiempo. El hecho de que los valores de viscosidad obtenidos sean más elevados que los de la figura 3 se debe al comportamiento pseudoplástico de las suspensiones arcillosas. Así, como consecuencia de los mayores gradientes de velocidad en el caso del agitador de laboratorio, la viscosidad obtenida es considerablemente más baja que en el caso del tanque.

Condiciones	Condiciones iniciales		2 días		4 días	
	Viscosidad (cP)	Tixotropía (cP)	Viscosidad (cP)	Tixotropía (cP)	Viscosidad (cP)	Tixotropía (cP)
GP-STD	1400	1720	1600	1920	1720	2050
GP-0,30% Na ₂ CO ₃	1640	1840	1720	2000	1800	2150

Tabla 3. Evolución de la viscosidad y de la tixotropía de las dos suspensiones de gres porcelánico con el tiempo.

3.2.2. Comportamiento en el prensado y propiedades en crudo.

Los resultados de la determinación de la resistencia mecánica, que se muestran en la tabla 4, permiten establecer que la adición de un 0,3% de carbonato sódico aumenta prácticamente un 70% la resistencia mecánica de las piezas respecto al polvo atomizado sin carbonato sódico. Este incremento es sustancialmente mayor que el obtenido con la composición de azulejo, por lo que puede concluirse que la mejora de la resistencia mecánica de los soportes con la adición de carbonato sódico depende de la composición de partida, aunque siempre resulta considerable (para el porcentaje del 0,3%).

Composición	GP-STD	GP-0,30% Na ₂ CO ₃
Humedad (%)	5,5	5,5
Presión (kg/cm ²)	330	340
Densidad aparente en seco (g/cm ³)	1,953	1,950
Resistencia mecánica en seco (kg/cm ²)	43	73

Tabla 4. Propiedades en crudo de los polvos atomizados de gres porcelánico con y sin adición de carbonato sódico.

3.3. Prueba industrial de la composición de azulejo.

En la prueba industrial se ha comparado el comportamiento en el proceso de la composición de azulejo utilizada a escala piloto, adicionando tanto el ligante de

naturaleza orgánica empleado habitualmente, como el carbonato sódico en la proporción óptima. La prueba ha consistido en la molienda en molino discontinuo de la composición de azulejo con los dos ligantes y en el secado por atomización de las suspensiones obtenidas. Con los polvos atomizados se han producido baldosas de azulejo, no apreciándose diferencias ni en sus características dimensionales ni en sus propiedades. Tampoco se han apreciado defectos en la superficie vidriada de las baldosas.

Paralelamente se ha realizado una caracterización a escala de laboratorio de los dos polvos atomizados mediante la determinación de su tendencia a la formación de corazón negro y del comportamiento en el prensado y de la resistencia mecánica en seco. Los resultados permiten establecer que así como el comportamiento en el prensado de los dos polvos atomizados es muy parecido, las piezas obtenidas con la composición con carbonato sódico presentan una resistencia mecánica ligeramente más alta que las obtenidas con la composición con el ligante orgánico (47 kg/cm² respecto a 45). En lo que respecta a la tendencia a la formación de corazón negro, una sección de las probetas se muestra en la figura 4. Se observa que, como cabía esperar por la naturaleza inorgánica del carbonato sódico, la extensión de la zona oxidada es mayor, presentando por tanto una menor tendencia a la formación de corazón negro.

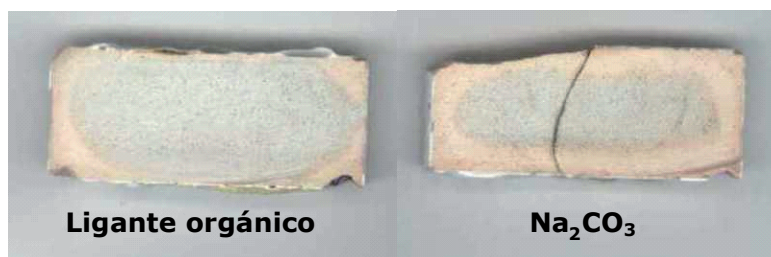


Figura 4. Sección de las probetas de azulejo de cocción blanca obtenidas en el ensayo de tendencia a la formación de corazón negro.

3.4. Mecanismo de actuación del carbonato sódico como ligante en composiciones de soportes cerámicos.

En la figura 5 se ha representado la variación de la resistencia mecánica en seco de las probetas de la composición de azulejo con el porcentaje de carbonato sódico añadido. Esta figura pone de manifiesto que para pequeñas adiciones de carbonato sódico no se produce ninguna mejora en la resistencia mecánica, observándose el efecto ligante para adiciones superiores al 0,2%. Esto coincide aproximadamente con el porcentaje de dosificación a partir del cual comienza a existir una sobredesfloculación (tabla 1). Tal como ya se ha establecido, el mecanismo de desfloculación del carbonato sódico consiste en la modificación de la carga superficial de las partículas de arcilla y en la precipitación de los iones Ca²⁺ existentes en la suspensión en forma de CaCO₃, lo que facilita su sustitución por iones Na⁺ en la superficie de la partícula.

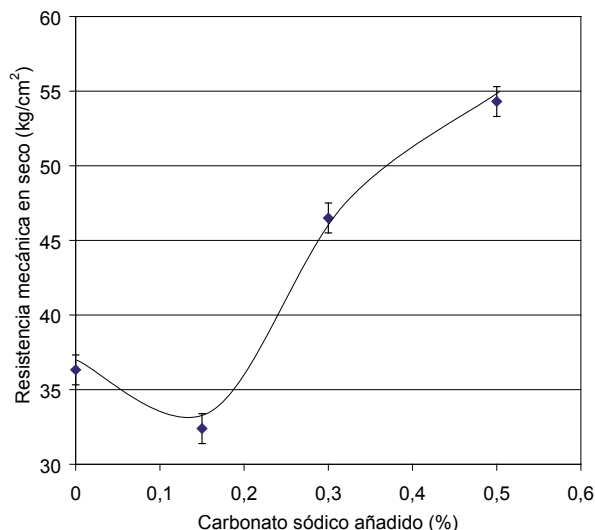


Figura 5. Variación de la resistencia mecánica en seco de la composición de azulejo con el porcentaje de carbonato sódico añadido.

Si, como se ha postulado en la introducción, el mecanismo de actuación del carbonato sódico es por formación de puentes sólidos al cristalizar entre las partículas, resulta lógico que no se observe efecto ligante para los porcentajes en los cuales está actuando como desfloculante. Esto es así porque deben existir iones Na^+ y CO_3^{2-} libres para que se produzca su cristalización y esto sólo se produce cuando el carbonato sódico está en exceso.

Este mecanismo es consistente con el aumento de resistencia mecánica observado al adicionar un 0,3% de carbonato sódico a la suspensión de gres porcelánico, ya que, para ese contenido (figura 3) ya se aprecia la sobredesfloculación (resulta necesario adicionar un 0,2% de desfloculante para alcanzar el mínimo de viscosidad).

Para poder confirmar este mecanismo de actuación, se han realizado ensayos de cristalización de disoluciones de carbonato sódico al 30% en peso a temperatura ambiente y a 110°C, determinándose las fases cristalinas formadas en cada caso mediante difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos indican que en el ensayo a temperatura ambiente, las fases formadas son los compuestos monohidrato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y en pequeña proporción el heptahidrato ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Por el contrario, las fases formadas en el tratamiento a 110°C son el carbonato sódico anhidro y el monohidrato. Esto es consistente con la bibliografía consultada [12] ya que las fases detectadas en el ensayo a temperatura ambiente son las estables a temperaturas inferiores a 109°C, y la fase anhidra es la mayoritaria a temperaturas superiores. Dado que durante el proceso de secado por atomización la temperatura del gránulo no supera en condiciones normales los 90°C, cabe esperar que la fase que se forme mayoritariamente sea el compuesto monohidrato (thermonatrita), cuya estructura se muestra en la figura 6 junto con la imagen obtenida mediante MEB de los cristales formados a temperatura ambiente (los cuales presentaban mayoritariamente esta fase).

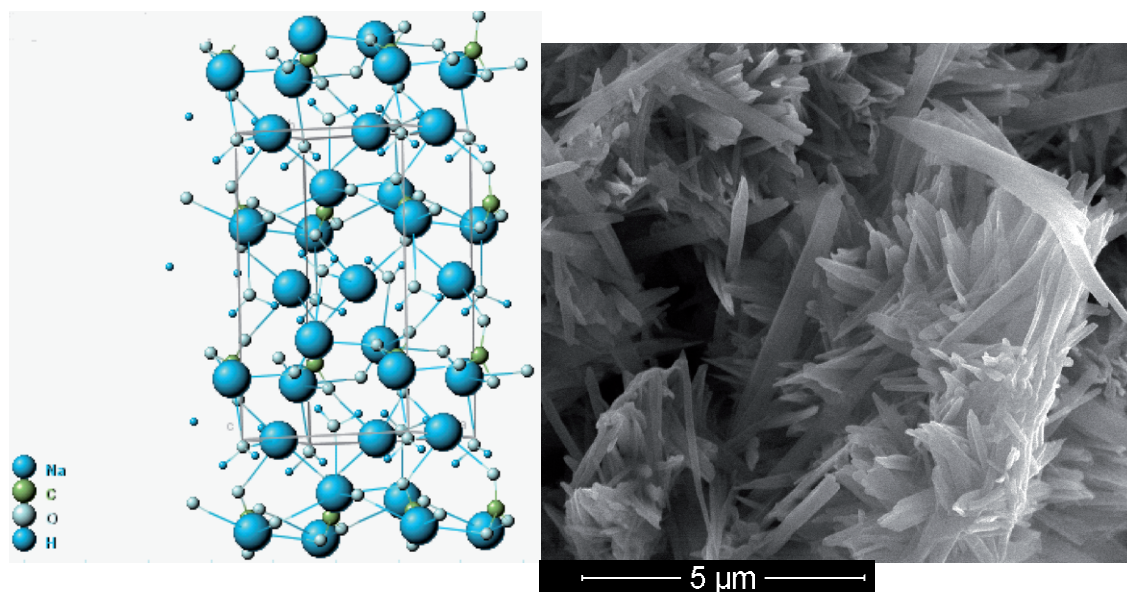


Figura 6. Estructura de la thermonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e imagen mediante MEB de los cristales obtenidos.

Si estos agregados cristalinos de forma acicular se hubieran formado en los gránulos de los diferentes polvos atomizados con carbonato sódico, serían una de las principales razones del incremento de resistencia mecánica. Así, se ha observado mediante MEB la superficie y el interior de gránulos del polvo atomizado de gres porcelánico con un 0,3% de carbonato sódico. Tal como se observa en la figura 7, no existe evidencia de la formación de los agregados cristalinos, ni en la superficie ni en el interior de los gránulos. Esto puede deberse a la pequeña proporción de carbonato sódico añadido. Para comprobarlo, se han preparado gránulos a partir de la suspensión industrial de gres porcelánico adicionando cantidades mayores que las utilizadas en el estudio (1, 3 y 5% en peso respecto al sólido).

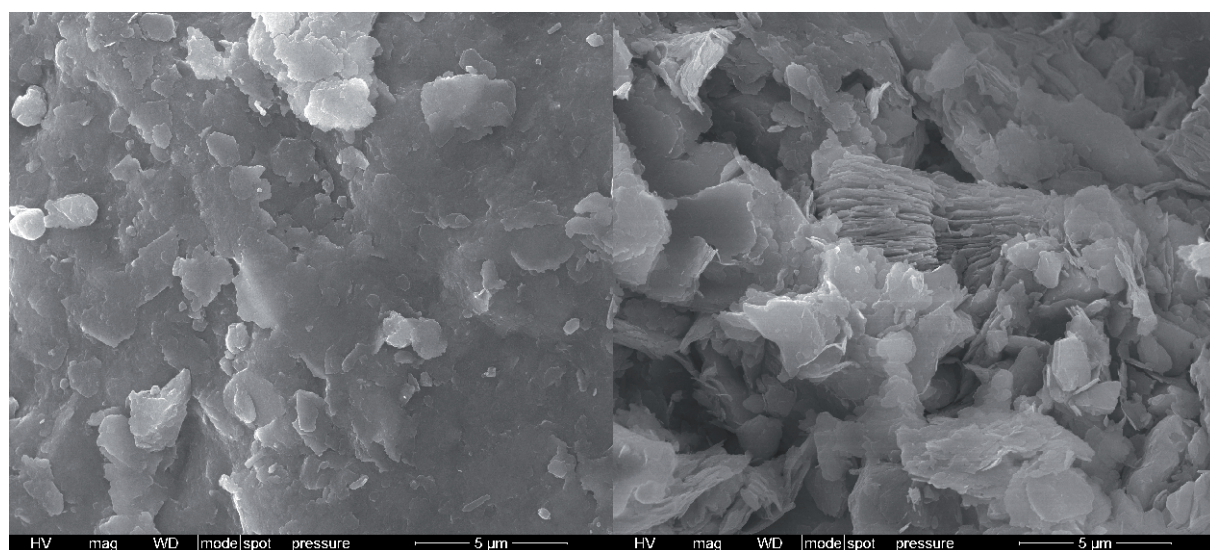


Figura 7. Imágenes obtenidas mediante MEB de la superficie (izquierda) y del interior (derecha) de un gránulo del polvo atomizado de azulejo con un 0,3% de carbonato sódico.

Para la preparación de los gránulos se ha utilizado una pipeta graduada (figura 8), mediante la cual se obtienen gotas de volumen constante, las cuales se depositan sobre una superficie impermeable. Para poder simular el proceso de secado por atomización, en el cual las gotas pulverizadas se ponen en contacto con gases a temperaturas comprendidas entre 300 y 500°C, la superficie con las gotas se ha introducido en un horno eléctrico de laboratorio cuya cámara se encontraba a 400°C, produciéndose el secado de las mismas en tiempos inferiores a 1 minuto.

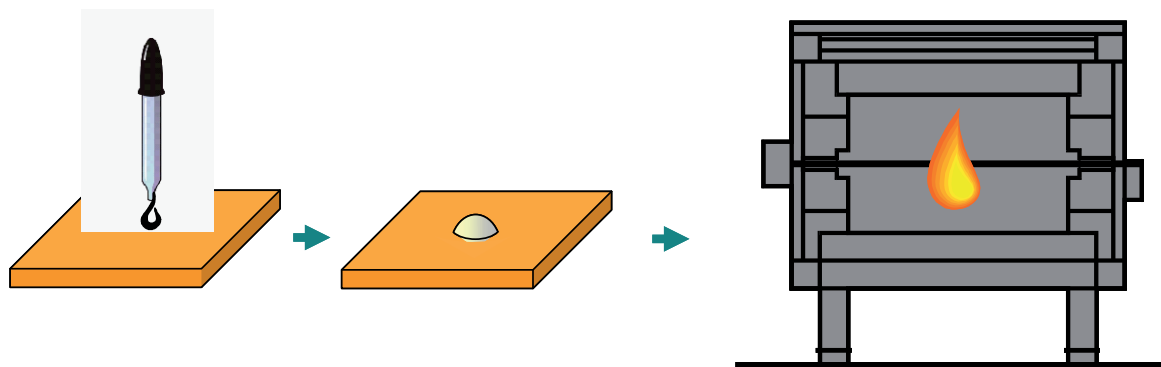


Figura 8. Esquema del proceso de obtención de gránulos con elevadas proporciones de Na_2CO_3 a escala de laboratorio.

Tal como se muestra en la figura 9, con ninguno de los porcentajes de carbonato sódico añadidos se aprecia la formación, en los gránulos, de los agregados cristalinos de forma acicular de la figura 6. Lo que si que se observa claramente en la figura 9 (imagen derecha), es una cristalización de carbonato sódico en la superficie del gránulo con un 5% de carbonato sódico (llegando a formarse en algunas zonas la costra marcada con flechas). Teniendo en cuenta las características del proceso de obtención de estos gránulos, aun no habiendo podido comprobarse, las fases cristalinas que deben haberse formado son la anhidra y el compuesto monohidrato (thermonatrita), al igual que en el ensayo de cristalización de carbonato sódico a 110°C. Esta cristalización debe haberse producido con todos los porcentajes de carbonato sódico añadido, incluso con el 0,3% (gránulos obtenidos mediante secado por atomización).

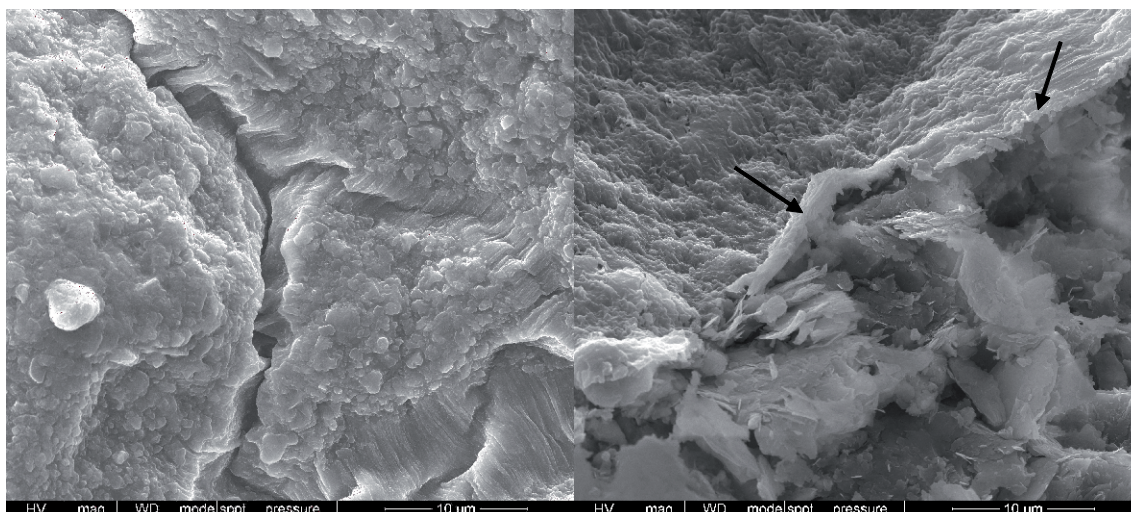


Figura 9. Aspecto de la superficie de gránulos obtenidos a partir de la suspensión de gres porcelánico con un 1% de carbonato sódico (izquierda) y con un 5% (derecha).

En efecto, en la figura 10 se observa un aumento de la proporción de Na_2O en la superficie de los gránulos (detectado mediante microanálisis por dispersión de energías en el MEB) con el porcentaje de Na_2CO_3 añadido. Es importante destacar que en el interior de los gránulos también existe un aumento de la proporción de Na_2O conforme aumenta el porcentaje de Na_2CO_3 añadido, aunque de menor magnitud que en la superficie.

Teniendo en cuenta el mecanismo de desfloculación del carbonato sódico, y tal como se describe en la bibliografía [9][13], debe existir un intercambio iónico con la arcilla, en el cual una parte de los cationes Na^+ aportados por el carbonato sódico se fija en su superficie.

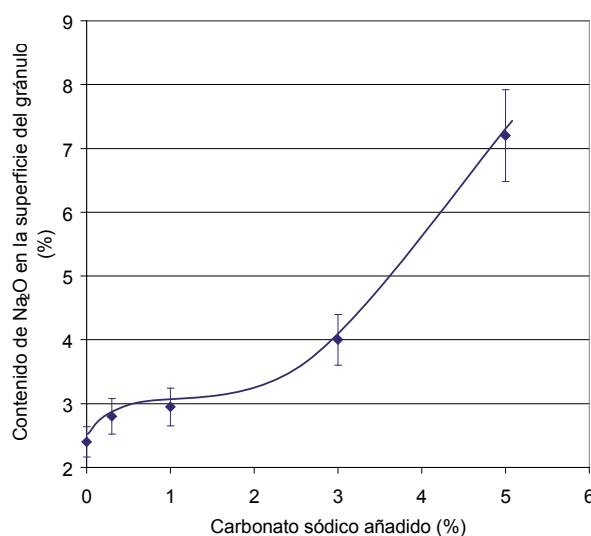


Figura 10. Variación de la proporción de Na_2O en la superficie de los gránulos con el porcentaje de Na_2CO_3 añadido (gránulos de los polvos atomizados y gránulos obtenidos en el laboratorio a partir de la suspensión de gres porcelánico).

De esta forma, los aniones carbonato precipitarán formando las diferentes fases de carbonato sódico u otros carbonatos, ya que la suspensión contiene otros cationes además del Na^+ , como consecuencia de su preparación con agua de pozo (a escala industrial) o de red (a escala piloto) así como por el intercambio iónico que se establece entre la arcilla y los cationes Na^+ aportados por el carbonato sódico. Tal como se muestra en la tabla 5 [14], la solubilidad de los diferentes carbonatos que pueden formarse es incluso inferior (a excepción del carbonato potásico) a la del carbonato sódico, lo que indica que su precipitación debe estar favorecida. Esta cristalización se produce durante el secado de las gotas, por lo que resulta lógico que exista una mayor concentración en la superficie de los gránulos. De esta forma, estas fases cristalinas deben establecer puentes sólidos entre las partículas de arcilla, inicialmente en el gránulo durante el secado por atomización, y posteriormente entre gránulos durante el prensado y secado de las piezas. Estos puentes sólidos, deben ser, por tanto, los responsables del aumento de la resistencia mecánica de las piezas, ya que, como se ha establecido anteriormente, son uno de los mecanismos de enlace más potentes que existen [6].

Compuesto	Solubilidad (g/100 g H ₂ O)	Temperatura (°C)
Na ₂ CO ₃	30,7	25
K ₂ CO ₃	111	25
MgCO ₃	0,18	20
CaCO ₃	0,00066	20
BaCO ₃	0,0014	20
ZnCO ₃	0,000091	20

Tabla 5. Solubilidad de diferentes carbonatos [14].

4. CONCLUSIONES

El empleo de carbonato sódico en composiciones de soportes cerámicos produce un incremento de la resistencia mecánica de los soportes prensados. Este aumento de resistencia mecánica se debe a la formación de puentes sólidos por la precipitación de carbonatos alcalinos y alcalinotérreos.

Se ha observado que existe un porcentaje óptimo de adición de carbonato sódico para cada composición, en el cual se produce un incremento de la resistencia mecánica en seco sin empeorar el comportamiento en la desfloculación. Adiciones superiores a este porcentaje óptimo, el cual depende de la composición, conducen a mayores incrementos de la resistencia mecánica pero dificultan la desfloculación como consecuencia del aumento de la fuerza iónica del medio. Estos resultados han sido patentados (solicitud de patente nº P200930148, actualmente en trámite).

El incremento de resistencia mecánica puede permitir reducir el espesor de los soportes o bien la producción de baldosas de formatos mayores a las actuales. También se considera de gran utilidad para composiciones de gres porcelánico con las que se obtienen polvos atomizados destinados al coloreado en seco.

La posibilidad de disminuir el espesor de las piezas implica una reducción del consumo de recursos (agua, materias primas y energía), con la consiguiente disminución del coste asociado a las materias primas, energía y transporte así como una mayor productividad de la instalación.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado parcialmente por el Instituto de la Pequeña y Mediana Industria de la Generalitat Valenciana (IMPIVA) a través del Programa Cheque Innovación, correspondiente al ejercicio 2008 (expediente IMXECA/2008/302). Por ello, los autores agradecen a este organismo su apoyo económico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GARCÍA-TEN, J.; SÁNCHEZ, E.; QUEREDA, P.; SABURIT, A.; SÁNCHEZ, J.; SALES, J.; SOLER, C. Influencia del coloreado en seco en el comportamiento mecánico de piezas crudas de gres porcelánico. En: CARDA CASTELLÓ, J.B. Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos en el nuevo milenio: libro de resúmenes de los trabajos presentados a la XLVI reunión anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2006, pp. 42.
- [2] GARCÍA-TEN, J.; MORENO, A.; QUEREDA, F.; SABURIT, A.; GALLART, J.C.; GARCÍA-SAINZ, J.; MANRIQUE, J.; RAGNETTI, M. El proceso de coloreado en seco del gres porcelánico. Variables implicadas e influencia sobre las propiedades de las piezas. En: Qualicer 2008: X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2008, pp. P.BC299-P.BC317.
- [3] REED, J.S. Principles of ceramics processing. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1995.
- [4] KAO CORPORATION, S.A. A raw material composition for ceramic materials and process for its preparation. EP0635464 B1, 1998-10-28.
- [5] SHERRINGTON, P.J.; OLIVER, R. Granulation. London: Heyden, 1981.
- [6] REYNOLDS, G.K.; FU, J.S.; CHEONG, Y.S.; HOUNSLOW, M.J.; SALMA, A.D. Breakage in granulation: a review. Chem. Eng. Sci., 60, 3969-3992, 2005.
- [7] MULLIN, J.W. Crystallization. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.
- [8] MCKETTA, J.J. (ED.) Unit operations handbook, volume 1. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [9] BARBA, A. [et al.] Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- [10] AMORÓS, J.L. [et al.] Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2004.
- [11] WORRALL, W.E. The colloid chemistry of clays and ceramic materials. En: Ceramic monographs. Handbook of ceramics. Freiburg: Schmid, part 3.2.1., p. 1-5, 1982.
- [12] ROBERTSON, A.S. Sodium Carbonate. En: Kirk-Othmer: encyclopedia of chemical technology. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1978, volume I, pp. 866-883.
- [13] LOTO, C.A.; ADEBAYO, H. Effects of variation in water content, clay fraction and sodium carbonate additions on the synthetic moulding properties of Igbo-koda clay and silica sand. Appl. Clay Sci., 5(2), 165-181, 1990.
- [14] LIDE, D.R. CRC handbook of chemistry and physics. 88th ed. Boca Raton: CRC, 2008.