

EL MANCHADO DE LAS BALDOSAS DE GRES PORCELÁNICO: INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL FELDESPATO

H. J. Alves, F. G. Melchiades and A. O. Boschi*

Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Rod. Washington Luiz, Km. 235, 13574-970
São Carlos, SP, Brasil
[*e-mail: daob@ufscar.br](mailto:daob@ufscar.br)

RESUMEN

El manchado de las baldosas de gres porcelánico tiene que ver con la presencia de poros. La porosidad de las baldosas de gres porcelánico se debe principalmente a la eliminación incompleta de los poros del soporte crudo durante la sinterización. Por lo tanto, para controlar el manchado de las baldosas de gres porcelánico de una composición dada, es importante prestar especial atención a la porosidad del soporte crudo y a las condiciones de sinterización. Con relación al soporte crudo, el volumen y las características morfológicas de los poros intragranulares e intergranulares dependen, entre otras variables, de la distribución del tamaño de partícula (DTP) de las materias primas y de la presión de prensado. La eliminación de estos poros durante la sinterización tendrá lugar a través de una sinterización por fase líquida. La materia prima más importante responsable de la cantidad, naturaleza y características de la fase líquida durante la sinterización es el feldespato. La distribución del tamaño de partícula del feldespato afectará a la microestructura en crudo tras la compactación (volumen y características de los poros) y a su reactividad durante la sinterización. Por lo tanto, es una variable muy importante con relación al manchado de las baldosas de gres porcelánico. El objetivo de este trabajo fue estudiar la correlación entre la DTP del feldespato, las características de los poros en el soporte en crudo, la eliminación de estos poros durante la sinterización y la tendencia al manchado de las superficies pulidas tras la cocción. Se estableció que pequeñas variaciones en el tamaño medio de partícula del feldespato son capaces de producir cambios significativos en la microestructura del soporte poroso, y de este modo modificar la resistencia al manchado de la superficie de las baldosas de gres porcelánico pulido.

1. INTRODUCCIÓN

La porosidad de las baldosas de gres porcelánico proviene de la densificación incompleta del material durante las etapas de procesado.¹ En el soporte crudo, el volumen y las características morfológicas de los poros intragranulares e intergranulares dependen de la distribución del tamaño de partícula (DTP) de las materias primas, la distribución granulométrica del material atomizado y la presión de prensado. La porosidad del soporte crudo y el tratamiento térmico aplicado durante la sinterización determinan la microestructura porosa del producto final, y por lo tanto sus propiedades.^{2,3,4} Sin embargo, el uso de materias primas como el feldespato, con un elevado potencial para formar fase líquida durante la sinterización, contribuye a eliminar la porosidad cuando se emplea un ciclo térmico adecuado.^{5,6}

El manchado del gres porcelánico se debe a la presencia de poros. Por lo tanto, el control del manchado de las baldosas de gres porcelánico de una composición dada requiere la prestación de una especial atención a la porosidad del soporte crudo y a las condiciones de sinterización.⁷⁻¹⁰

Un estudio reciente estableció que la distribución granulométrica del material atomizado no influye significativamente en la distribución del tamaño de poro tras la sinterización, ya que composiciones de distinta granulometría proporcionaron la misma porosidad en el producto cocido.³ El grado de molienda de las pastas de porcelánico evaluadas por AMORÓS⁴ se relacionó con la porosidad del soporte crudo, la porosidad del producto final y la resistencia a las manchas. El estudio arriba mencionado verificó que una molienda insuficiente (mayor rechazo en un tamiz ASTM #325) es la responsable de producir soportes cerámicos crudos con una distribución ancha de tamaño de poro y una densidad aparente más alta (mayor compactación). Sin embargo, una distribución más ancha de tamaño de poro implica la presencia de poros con diámetros grandes en el soporte crudo, que afecta al proceso de sinterización porque se requieren temperaturas elevadas para alcanzar la máxima densificación, generando un producto con una baja densidad aparente y una baja resistencia a las manchas.^{1,2,4}

Este trabajo presenta los resultados de un estudio que investigó el efecto de la DTP del feldespato sobre la formación de poros en el soporte crudo y en el producto final, usando la resistencia a las manchas como un parámetro de evaluación de la porosidad de la superficie. Con este fin, el feldespato utilizado en una pasta estándar de porcelánico técnico se molturó bajo diferentes condiciones para producir los cambios deseados en su DTP.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta investigación utilizó materias primas que constituyen la pasta estándar (STD) de un gres porcelánico pulido comercial cuya formulación y análisis químico se presentan en las Tablas 1 y 2, respectivamente. La pasta STD se evaluó pre-

viamente por fluorescencia de rayos X (espectrómetro Philips MagiX). Varios de los parámetros utilizados aquí se determinaron en base a la información proporcionada por el fabricante del producto y la bibliografía asociada. La metodología adoptada se diseñó para estudiar el efecto de la adición de feldespato con diferente DTP sobre las propiedades de la pasta STD. Así, debido a que el principal objetivo fue analizar la variable de la DTP por separado, la composición mineralógica y química de las materias primas no se examinaron.

Materias primas	STD (% en peso)	F1* (% en peso)
Feldespato	51.5	-
Arcilla I	18.4	38.0
Caolín	14.5	30.0
Arcilla II	4.9	10.0
Alúmina	3.9	8.0
Circonita	3.9	8.0
Frita	2.9	6.0

* La formulación F1 (sin feldespato) se reajustó para mantener las mismas proporciones entre el resto de componentes de la pasta STD

Tabla 1 – Formulación de la pasta STD y de la composición F1.

Óxidos (%)	STD
P.F.	3.37
SiO₂	56.91
Al₂O₃	23.61
Fe₂O₃	0.28
TiO₂	0.10
CaO	1.07
MgO	0.43
K₂O	0.96
Na₂O	2.42
Li₂O	0.54
ZrO₂	10.16
P₂O₅	0.15

Tabla 2 – Análisis químico de la pasta STD.

2.1. Molienda de la pasta estándar

La pasta STD se obtuvo inicialmente por dosificación y mezclado de las materias primas, que previamente se secaron a 110°C durante 24 h, en las proporciones dadas en la Tabla 1. Esta composición se molturó en un molino de bolas de laboratorio (Certech ST-242) para obtener una suspensión con un 60% (p/p) de agua y un rechazo de alrededor de 0.5% en un tamiz ASTM #325 (parámetro utilizado por el fabricante del producto). El tiempo de molturación fue de 14 min y las otras condiciones del experimento se normalizaron como sigue: molino (1000 ml), carga de bolas de alúmina (600 g de bolas grandes y 585 g de bolas pequeñas), sólidos (300 g), agua (180 g) y silicato de sodio como desfloculante (1.8 g). Tras la

molturación, el molino se vació y se determinó la densidad de la suspensión (ρ_s) utilizando un picnómetro de acero inoxidable (modelo 108 – tara 200). La suspensión contenida en el picnómetro se pasó por un tamiz ASTM #325 para determinar el rechazo tras secar y pesar el sólido retenido en el tamiz ($> 45 \mu\text{m}$). Parte de la suspensión original (que se pasó por un tamiz ASTM #250) se sometió a una sedimentometría de rayos X (Micromeritics Sedigraph 5000 D) para determinar su DTP. La suspensión restante se secó en un horno eléctrico a 110°C durante 24 h. Tras el secado, la densidad absoluta de los sólidos (ρ_R) se determinó con un picnómetro de helio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000).

2.2. Molienda del feldespatos

La metodología aplicada en esta fase del trabajo se dividió en tres etapas:

Etapas 1: El feldespatos se molturó individualmente bajo las mismas condiciones descritas en el punto 2.1., utilizando tres tiempos de molturación diferentes (21.0 min, 18.5 min y 12.5 min) para obtener diferentes rechazos en un tamiz ASTM #325. Las suspensiones resultantes fueron analizadas para determinar la ρ_s , ρ_R , rechazo y DTP.

Etapas 2: Al mismo tiempo, se preparó una suspensión STD sin feldespatos, que se denominó F1. Con este fin, la composición STD se modificó para no incluir esta materia prima, manteniendo las proporciones iniciales entre el resto de los componentes, como se indica en la Tabla 1. La composición F1 se molturó durante 12.0 min para obtener un rechazo menor del 0.5% en un tamiz ASTM #325, es decir, próximo al rechazo de la pasta STD. Se midieron los valores de ρ_s y ρ_R en F1.

Etapas 3: Después de preparar las suspensiones de feldespatos con las condiciones de molturación descritas en la Etapa 1, el procedimiento consistió en mezclar las tres diferentes suspensiones de forma individual con la suspensión F1 mediante adiciones volumétricas para reproducir la formulación inicial STD (Tabla 1). Con este fin los cálculos se realizaron utilizando la ecuación 1, donde M_s es la masa seca de sólidos presentes en un volumen de suspensión V_s .

$$M_s = V_s \cdot \rho_R \left(\frac{\rho_s - 1}{\rho_R - 1} \right) \quad (1)$$

De este modo, conociendo la masa de sólidos en un volumen dado de suspensión, fue posible determinar el volumen requerido de cada suspensión que debería mezclarse para reproducir la formulación inicial STD.

Antes y después de cada mezcla, las suspensiones se mantuvieron bajo agitación mecánica durante 15 min, a una velocidad de 800 rpm. Parte del volumen de estas suspensiones se analizó para determinar la DTP. Los volúmenes restantes de estas suspensiones se secaron a 110°C durante 24 h, y las pastas resultantes se utilizaron para la preparación de los soportes crudos.

2.3. Preparación y caracterización de los soportes crudos

Después del secado de las suspensiones, los soportes en crudo se prepararon según los procedimientos descritos abajo.

Los materiales sólidos fueron cuidadosamente molturados en un mortero de porcelana hasta que pasaron completamente a través de un tamiz ASTM #42. A continuación se humedecieron para obtener 0.060 kg de agua por kilogramo de material seco y se granuló tamizando el polvo con un tamiz de 650 μm de luz de malla. El tamizado se repitió tres veces para asegurar la homogeneidad y calidad de la granulación. El polvo granulado se almacenó en bolsas de plástico y se dejó “reposar” durante 24 h. Para cada condición evaluada, los soportes crudos se prepararon en un formato 6.0 x 2.0 cm mediante prensado de los polvos granulados bajo una presión uniaxial de 44 MPa. Los soportes crudos se secaron a 110°C hasta que alcanzaron un peso constante, después fueron analizados para determinar su densidad aparente (ρ_c) mediante un método geométrico y su porosidad mediante porosimetría de mercurio (Micromeritics AutoPore III).

2.4. Sinterización, caracterización de la porosidad final y evaluación del manchado

Los soportes crudos se sinterizaron en un horno eléctrico de laboratorio, utilizando un ciclo térmico de aproximadamente 55 min, una velocidad de calentamiento de 45°C/min, un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 8 min, y una velocidad de enfriamiento de 60°C/min hasta temperatura ambiente.

La temperatura de sinterización ($T_{máx}$) de los soportes crudos de cada condición evaluada se eligió de acuerdo a su densificación máxima, en base a la máxima contracción lineal (CL) y mínima absorción de agua (AA) obtenidas a cuatro temperaturas diferentes previamente seleccionadas.

Se determinaron los siguientes valores tras la sinterización:

- AA, utilizando agua en ebullición durante dos horas, de acuerdo con la norma ISO 10545-3¹¹;
- porosidad aparente (ε_A), por el principio de Arquímedes;
- porosidad total (ε) y porosidad cerrada (ε_F), mediante las ecuaciones:

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (2)$$

$$\varepsilon_F = \varepsilon - \varepsilon_A \quad (3)$$

donde ρ_{CS} es la densidad aparente y ρ_{RS} es la densidad absoluta del material tras la sinterización; y

- grado de densificación (ϕ), definido como:

$$\phi = \left(\frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (4)$$

Diez muestras de cada soporte crudo ensayado se utilizaron para los análisis de porosidad.

A continuación, se cortaron de forma precisa probetas pequeñas a partir de los soportes sinterizados, utilizando un disco de corte de diamante. Estas probetas se limpiaron por ultrasonidos durante 20 min y se secaron a 110°C durante 24 h, después se lijaron y pulieron utilizando un sistema automático con agua, compuesto por un disco rotatorio y una serie de cinco muelas de pulido para simular el proceso de pulido industrial. Las probetas fueron pulidas durante 15 min con cada muela, dando lugar a superficies preparadas bajo las mismas condiciones.¹²⁻¹⁴

Las características de la microestructura superficial de las muestras tras el pulido se determinaron a partir de imágenes digitales (micrografías) obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB, Leo Stereoscan 440). Las micrografías se analizaron utilizando el software Image-Pro 4.5, que permitió la determinación del porcentaje de área cubierta de poros con relación al área total analizada, su distribución en diámetro, y aspectos relacionados con su morfología (relación de aspecto).

Al mismo tiempo, varias muestras pulidas se utilizaron en el ensayo de resistencia a las manchas, según el método de la norma ISO 10545-14.¹⁵ Los agentes de manchado utilizados aquí fueron verde cromo (una solución oleosa conteniendo un 40% en peso de Cr_2O_3 – como se recomienda en la norma) y tierra (una solución acuosa conteniendo un 50% en peso de tierra roja – simulando las condiciones encontradas en el día a día).

La intensidad de las manchas se evaluó a partir de la diferencia de color ΔE^* , de la superficie antes del manchado y tras la limpieza donde los agentes de manchado habían sido aplicados.¹⁶ Los valores de ΔE^* se determinaron por espectrofotometría de reflectancia difusa (Konica Minolta CM – 2600d), utilizando el observador estándar 10° y una fuente de luz D65 estándar (equivalente a la luz natural). A mayor valor de ΔE^* mayor es la intensidad de la mancha observada sobre la superficie. La determinación de la intensidad de la mancha por espectrofotometría se ha demostrado muy eficaz para la evaluación de la tendencia al manchado de baldosas cerámicas, de acuerdo con trabajos recientes.^{9,14,17}

Destacar que las muestras seleccionadas para los análisis MEB fueron las muestras sinterizadas a la temperatura a la cual se obtiene la máxima densificación (punto 3.4).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Parámetros de molienda y características de las suspensiones

La Tabla 3 muestra los parámetros de molienda utilizados en la preparación de las suspensiones con diferentes rechazos y los valores resultantes de ρ_s y ρ_R . Destacar que, cuando el tiempo de molienda aumenta, el rechazo en el tamiz ASTM #325 disminuye, indicando el mayor grado de trituración alcanzado. La densidad de las suspensiones, ρ_s , no mostró variaciones importantes, ya que el volumen de agua y la masa de sólidos fue constante.

Como se mencionó en el punto 2.2, las suspensiones de feldespato se mezclaron con la suspensión F1. El volumen exacto de cada suspensión se calculó en base a la ecuación 1, utilizando los valores de ρ_s y ρ_R mostrados en la Tabla 3. Para facilitar la identificación de las suspensiones obtenidas tras las mezclas, se establecieron las siguientes referencias:

- **Fdsp 2.1%:** suspensión de feldespato con un rechazo del 2.1% añadida a la suspensión F1;
- **Fdsp 4.3%:** suspensión de feldespato con un rechazo del 4.3% añadida a la suspensión F1;
- **Fdsp 8.9%:** suspensión de feldespato con un rechazo del 8.9% añadida a la suspensión F1.

Además, la suspensión de la pasta STD con un rechazo del 0.5% se identificó como **Mass 0.5%**.

Suspensiones	Tiempo de molienda (min)	Rechazo en tamiz ASTM #325 (% en peso)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_R (g/cm ³)
STD	14.0	0.5	1.66	2.835 ± 0.001
Feldespato	21.0	2.1	1.67	2.898 ± 0.002
	18.5	4.3	1.66	
	12.5	8.9	1.66	
F1	12.0	0.5	1.65	2.853 ± 0.001

Tabla 3 – Parámetros de molienda y propiedades de las suspensiones.

3.2. Efecto de la molienda en la DTP

Cuando el tiempo de molienda aumenta, el tamaño medio de las partículas que constituyen la pasta cerámica debería reducirse, dejando rechazos más pequeños en el tamiz ASTM #325. La Figura 1a representa la gráfica de la DTP obtenida para las suspensiones con diferentes cantidades de las suspensiones de feldespato (Fdsp 2.1%, Fdsp 4.3% y Fdsp 8.9%) y para la suspensión de la pasta estándar (Mass 0.5%). Destacar que el aumento del grado de molienda (menor rechazo en el tamiz ASTM #325) provoca que el tamaño medio de partícula del feldespato disminuya.

La Tabla 4 muestra los principales parámetros de evaluación de las curvas de DTP, entre los cuales D_{50} es un parámetro estadístico que representa el diámetro de partícula medio cuando el porcentaje de masa acumulada es igual al 50%. Los valores más altos de D_{50} se relacionan con una baja eficacia del proceso de molienda.

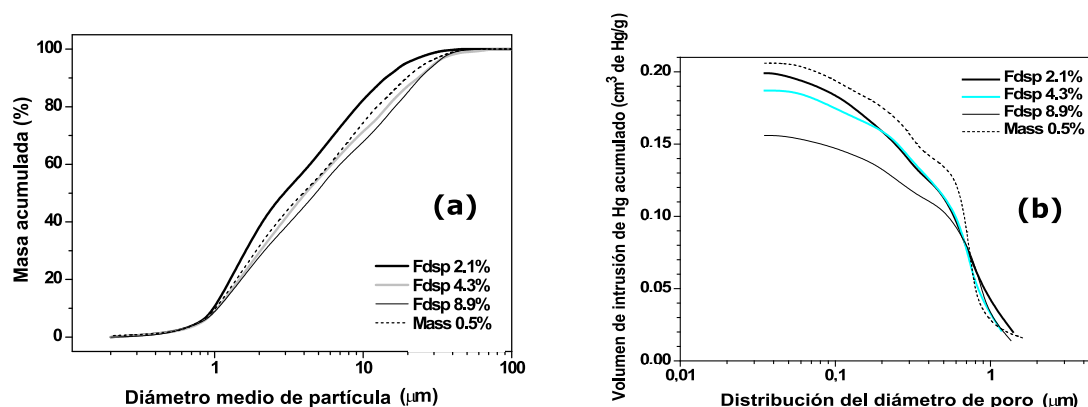


Fig. 1 – (a) DTP del feldespato molido a diferentes rechazos en un tamiz ASTM #325. Comparación con el estándar Mass 0.5%; (b) Distribución del diámetro de poro en los soportes crudos.

Suspensiones	D_{50} (μm)	$<10 \mu\text{m}$ (%)	$<1 \mu\text{m}$ (%)
Mass 0.5%	3.9	74.5	8.5
Fdsp 2.1%	3.0	82.5	9.0
Fdsp 4.3%	4.1	72.5	8.1
Fdsp 8.9%	4.8	67.7	7.8

Tabla 4 – Parámetros de evaluación de las curvas de DTP según la Figura 1.

3.3. Efecto de la DTP sobre la microestructura en crudo

La Figura 1b muestra las gráficas obtenidas por porosimetría de mercurio, mientras que la Tabla 5 muestra los valores de densidad aparente (ρ_c) de los soportes crudos y el volumen de intrusión de mercurio para cada condición evaluada.

Soportes crudos	ρ_c (g/cm^3)	Volumen de intrusión de Hg acumulado (cm^3 de Hg/g)
Mass 0.5%	1.67 ± 0.01	0.206
Fdsp 2.1%	1.68 ± 0.01	0.199
Fdsp 4.3%	1.69 ± 0.01	0.197
Fdsp 8.9%	1.70 ± 0.01	0.156

Tabla 5 – Valores de densidad aparente (ρ_c) y volumen de intrusión de Hg acumulado.

Una comparativa de las curvas obtenidas por porosimetría de Hg (Fig. 1b) y las curvas de DTP (Fig. 1a) indica que el uso de diferentes DTP para un soporte

cerámico dado modifica significativamente el volumen de poros de los soportes crudos obtenidos por compactación. En este contexto, los datos de la Tabla 5 confirman que el aumento del valor de D_{50} (Tabla 4) viene acompañado de un pequeño aumento de la P_c y una disminución del volumen de intrusión de Hg de las muestras. En otras palabras, el uso de suspensiones conteniendo partículas de feldespato más gruesas contribuye a aumentar el grado de densificación del soporte crudo, ya que el volumen de poros generado es más bajo y la P_c es más alta.

Estos resultados son consistentes con la bibliografía y confirman que el uso de partículas más grandes aumenta la densidad aparente del soporte crudo. Esto es debido al empaquetamiento más eficiente de este tipo de partícula en los gránulos durante la etapa de granulación (punto 2.3), favoreciendo la obtención de gránulos con un volumen de poro intragranular más pequeño.

En cuanto a la distribución del diámetro de poro, se encontró que las muestras Fdsp 2.1%, Fdsp 4.3%, Fdsp 8.9% y Mass 0.5% presentaban perfiles similares, aunque el volumen de intrusión de Hg fue diferente (Fig. 1b). Esto indica que las distintas condiciones de molturación del feldespato utilizado en este trabajo producen cambios más grandes en el volumen de poros de los soportes crudos que en la distribución de sus diámetros.

3.4. Sinterización de las muestras

Las muestras fueron sinterizadas a cuatro temperaturas diferentes y evaluadas para determinar el grado de densificación de cada una. Las curvas de gresificación se construyeron (Fig. 2) en base a los valores de AA y CL obtenidos, y las siguientes $T_{máx}$ fueron seleccionadas: Mass 0.5% = 1200°C; Fdsp 2.1% = 1230°C; Fdsp 4.3% = 1230°C; y Fdsp 8.9% = 1250°C.

En relación con la pasta estándar (Mass 0.5%), el uso de partículas más gruesas de feldespato (Figura 2) originó un aumento gradual de la $T_{máx}$, haciéndola menos reactiva. Debido a que el proceso de densificación durante la sinterización del soporte de gres porcelánico implica la formación de fase líquida, a mayor tamaño de las partículas de feldespato menor es la superficie específica que participa en el proceso de sinterización, lo que aumenta la temperatura máxima de densificación del material.

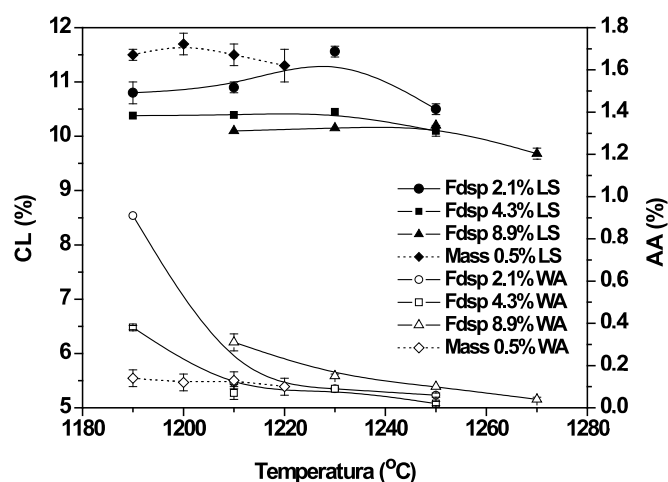


Figura 2 – Variación de la contracción lineal (CL) y la absorción de agua (AA) de las muestras con la temperatura de sinterización.

3.5. Caracterización física de las muestras sinterizadas

Las muestras que se caracterizaron físicamente fueron las sinterizadas a la , que se determinó en base a las curvas de gresificación (Fig. 2).

La Tabla 6 muestra los valores de AA , CL , ε_A , ε_F , ε y ϕ de las muestras analizadas. Comparando la porosidad del estándar Mass 0.5% con la que presenta Fdsp 2.1%, es claro que la muestra Fdsp 2.1% muestra valores más bajos de ε_F y ε , y un valor ligeramente más alto de ϕ , a pesar de su mayor rechazo de molienda. Entre las composiciones con diferentes rechazos de molienda, los resultados muestran que el uso de partículas más gruesas provoca que la CL disminuya y ε_F aumente. Esto indica que la disminución del grado de densificación ϕ de las muestras es el resultado de la menor reactividad obtenida en la sinterización.

Una comparación de las características de los soportes crudos (Tabla 5) con los resultados obtenidos con las muestras sinterizadas (Tabla 6) muestra que las pastas que inicialmente presentaron el volumen de poros más alto fueron las que alcanzaron el mayor grado de densificación tras la sinterización. Esto es debido al hecho de que, aunque el uso de partículas finas es la principal causa de una peor compactación del soporte crudo, durante la sinterización este tipo de partículas aumenta la reactividad del material y el contenido de fase líquida, contribuyendo al proceso de densificación.

Muestras	AA (%)	CL (%)	ε_A (%)	ε_F (%)	ε^a (%)	ϕ
Mass 0.5%	0.12 ± 0.04	11.7 ± 0.2	0.21 ± 0.09	9.42 ± 0.12	9.63 ± 0.10	0.92
Fdsp 2.1%	0.09 ± 0.00	11.6 ± 0.1	0.22 ± 0.05	8.44 ± 0.07	8.66 ± 0.06	0.93
Fdsp 4.3%	0.09 ± 0.00	10.5 ± 0.0	0.21 ± 0.06	10.60 ± 0.07	10.81 ± 0.07	0.91
Fdsp 8.9%	0.10 ± 0.00	10.2 ± 0.0	0.26 ± 0.10	12.91 ± 0.10	13.17 ± 0.10	0.89

^a El valor de utilizado para el cálculo de fue 2.690 g/cm^3 .

Tabla 6 – Caracterización física de las muestras sinterizadas.

3.6. Análisis de la imágenes MEB y del manchado

La Figura 3 muestra las micrografías MEB de las superficies de las muestras pulidas.

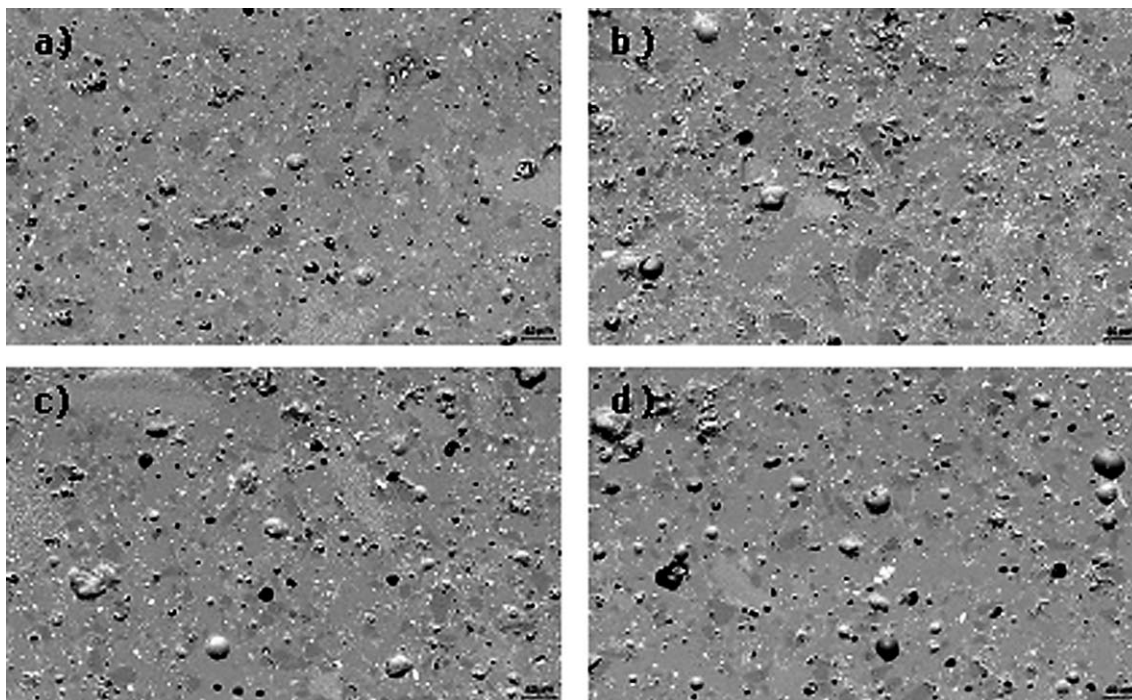


Figura 3 – Micrografías MEB de las superficies de las muestras pulidas: (a) Mass 0.5%, (b) Fdsp 2.1%, (c) Fdsp 4.3%, y (d) Fdsp 8.9%.

Los resultados del análisis de las imágenes se presentaron como gráficas de distribución del diámetro de poro (Fig. 4a) y relación de aspecto (Fig. 4b) en función del porcentaje acumulado de poros. La Tabla 7 muestra el porcentaje de poros por unidad de área de superficie pulida y los valores de ΔE^* después del ensayo de resistencia a las manchas.

En base a los resultados del análisis de las imágenes y del manchado, es importante destacar los siguientes aspectos:

- Entre las pastas de feldespato, la molienda de feldespato menos eficaz dio lugar a un aumento pequeño del diámetro medio de poro en el material sintetizado. Esta tendencia vino acompañada por un aumento del espacio ocupado por los poros con relación al área analizada cuando el rechazo de la molienda aumentó. Se encontró también que los valores de ΔE^* aumentan con el aumento del rechazo de molienda, esto es, la facilidad de limpieza se reduce al disminuir el grado de molienda.
- Comparando los resultados de la resistencia a las manchas de las pastas de Fdsp con la pasta estándar Mass 0.5%, se encuentra que la composición Fdsp 2.1% mostró una resistencia a las manchas ligeramente superior al estándar, ya que el valor de ΔE^* fue más bajo. Esto indica que la molienda de feldespato, con un rechazo hasta del 2.1% en un tamiz ASTM #325 es adecuada. En este caso, los valores de ΔE^* parecen depender más del área ocupada por

los poros que de la distribución del diámetro de poro o de la morfología. Esta afirmación se basa en el hecho de que, aunque la superficie de Mass 0.5% presentó poros con diámetros más pequeños (Fig. 4a) y forma más esférica (Fig. 4b), la superficie pulida de la muestra Fdsp 2.1% mostró el mejor resultado, esto es, el porcentaje más bajo de poros por unidad de área.

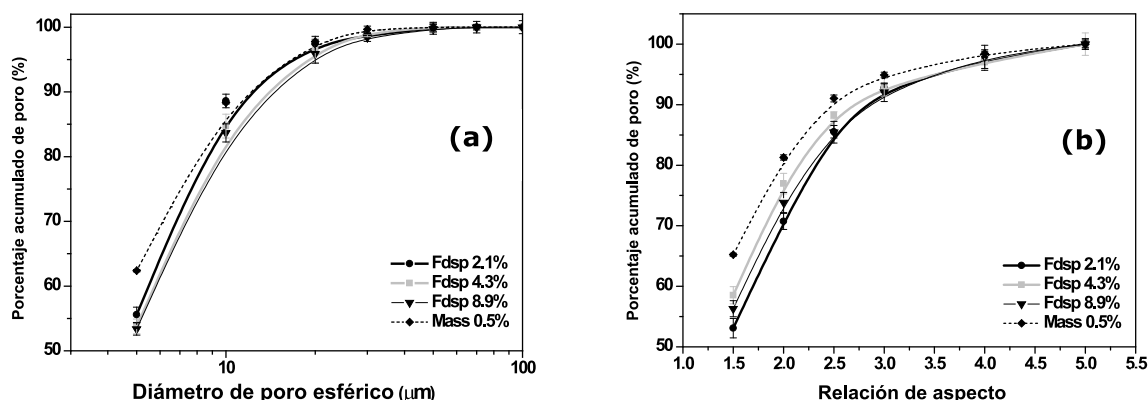


Figura 4 – (a) Distribución del diámetro de poro en la superficie de las muestras pulidas; (b) Distribución del valor de relación de aspecto de los poros en la superficie de las muestras pulidas.

Muestras pulidas	Poros por unidad de área (%)	ΔE^*
Mass 0.5%	4.51 ± 0.40	1.93
Fdsp 2.1%	4.32 ± 0.76	1.34
Fdsp 4.3%	5.51 ± 0.64	5.77
Fdsp 8.9%	6.71 ± 0.93	6.12

Tabla 7 – Resultados del análisis de imagen y ΔE^* .

3.7. Relación entre la DTP del feldespato y las propiedades tras la sinterización

Para facilitar la interpretación de los resultados, se muestra una gráfica que representa la participación individual del feldespato en la formación de la porosidad cerrada y el manchado (Fig. 5).

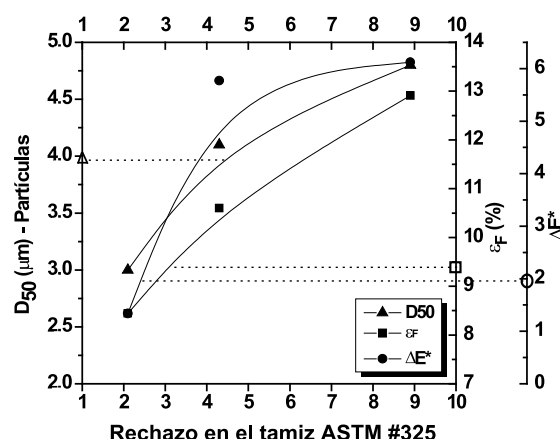


Figura 5 – Variación de D_{50} y ΔE^* en función del rechazo de molienda. Puntos señalados en los ejes: valores presentados por el estándar Mass 0.5%.

Como se puede observar en la Figura 5, la disminución en el grado de molienda del feldespatos provoca un incremento del tamaño medio de las partículas que formarán los gránulos del material. Aunque el grado de densificación del soporte crudo es más alto en estas condiciones, el aumento de D_{50} viene acompañado por un aumento del porcentaje de poros cerrados debido a la menor reactividad del soporte durante la sinterización. El pulido de las muestras sinterizadas muestra que la porosidad cerrada actúa negativamente sobre la resistencia a las manchas de las muestras, aumentando la intensidad de las manchas cuando el número de poros aumenta (porcentaje más alto). Se encontró que una pequeña variación en el rechazo de la molienda de feldespatos puede modificar significativamente el volumen de poros y la facilidad de limpieza de la superficie pulida.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo permiten extraer las siguientes conclusiones:

- El grado de densificación del soporte crudo puede variar de acuerdo con la DTP de las materias primas que forman el soporte feldespático. Cuando el tiempo de molienda disminuye, el tamaño medio de partícula aumenta, favoreciendo la formación de gránulos más densos durante la etapa de granulación. En estas condiciones, el soporte crudo presenta valores más altos de densidad aparente debido a la disminución del volumen de poro intragranular. Sin embargo, el uso de partículas con diámetros más grandes aumenta el volumen y diámetro de los poros cerrados debido a la menor reactividad durante la sinterización, empeorando la limpieza de la superficie pulida.
- Pequeñas variaciones del tamaño medio de partícula del feldespatos pueden producir cambios importantes en la microestructura porosa del producto final, por lo tanto modificando su resistencia a las manchas. Bajo las condiciones adoptadas en este trabajo, es posible incorporar feldespatos a la pasta de

gres porcelánico con un rechazo de molienda de hasta un 2.5% en un tamiz ASTM #325 (de acuerdo a la Fig. 5), sin modificar la resistencia a las manchas del producto, e incluso logrando una pequeña disminución de la intensidad de manchado en comparación con la pasta STD.

BIBLIOGRAFÍA

- ⁷[1] Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C. Stain resistance of ceramic tiles. *Ceramic World Review*, 2008, **77**, 82-89.
- ⁸[2] Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Amendra, E. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International*, 2004, **30**, 953-963.
- ⁹[3] Dondi, M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Rocha and Almendra, E., Cavalcante, T. P. M. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**, 357-365.
- ¹⁰[4] Alves, H. J., Minussi, F. B., Melchiades, F. G., Boschi, A. O. Characteristics of pores responsible for staining of polished porcelain tile. *Industrial Ceramics*, 2011, **31**, 21-26.
- ¹[5] Beltrán, V., Ferrer, C., Bagán, V., Sánchez, E., Garcia, J., Mestre, S. Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. In *Proceedings of the IV World Congress on Ceramic Tile Quality*. Cámara Oficial de Comercio y Navegación, 1996, 133-148.
- ²[6] Amorós, J. L., Cantavella, V., Jarque, J. C., Felíu, C. Fracture properties of spray-dried powder compacts: effect of granule size. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**, 2823-2834.
- ³[7] Alves, H. J., Melchiades, F. G., Boschi, A. O. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**, 1259-1265.
- ⁴[8] Amorós, J. L., Orts, M. J., García-Ten, J., Gozalbo, A. and Sánchez, E., Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**, 2295-2301.
- ⁵[9] Martín-Márques, J., Rincón, J. Ma., Romero, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 2008, **34**(8), 1867-1873.
- ⁶[10] Suvaci, E., Tamsu, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**, 3071-3077.
- ¹¹[12] International Standard ISO 10545-3, Ceramic Tile – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density, 1997.

- ¹²[13] Hutchings, I. M., Xu, Y., Sánchez, E., Ibáñez, M. J., Quereda, M. F. Porcelain tile microstructure: implications for polishability. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 1035-1042.
- ¹³[14] Jazayeri, S. H., Salem, A., Timellini, G., Rastelli, E. A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2007, **46**(1), 1-6.
- ¹⁴[15] Alves, H. J., Freitas, M. R., Melchiades, F. G., Boschi, A. O. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**, 665-671.
- ¹⁵[16] International Standard ISO 10545-14, Ceramic Tiles – Part 14: Determination of resistance to stains, 1997.
- ¹⁶[17] Rastelli, E., Tucci, A., Esposito, L., Selli, S. Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation. *Ceram. Acta*, 2002, **14**(1), 30-37.
- ¹⁷[18] Sánchez, E., Ibáñez, M. J., García-Ten, J., Quereda, M. F., Hutchings, I. M., Xu, Y.M. Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 2533-2540.