

REEMPLAZO DEL CUARZO POR CENIZA DE TAMO DE ARROZ EN LA MANUFACTURA DE GRES PORCELÁNICO

JERRISON DELGADO TRUJILLO¹

JUAN PABLO MARTÍNEZ CHICA²

✉ ÁLVARO GUZMÁN APONTE³

SILVIO DELVASTO ARJONA⁴

VICENTE AMIGÓ BORRÁS⁵

ENRIQUE SÁNCHEZ VILCHES⁶

RESUMEN

En este documento se presentan los resultados de una investigación basada en el uso de un material alternativo como lo es la ceniza de tamo de arroz (CTA), en sustitución del material de relleno (cuarzo) utilizado para la manufactura de gres porcelánico. Para ello, fue preparada una mezcla estándar (RS_0) (15 % cuarzo, 45 % feldespato, 25 % arcilla caolinítica y 15 % caolín), y dos mezclas más donde la CTA sustituyó al cuarzo en porcentajes del 25 % y 50 % (RS_25 y RS_50, respectivamente). Especímenes de las pastas obtenidas fueron moldeados, secados, y cocidos.

A partir de los valores de absorción de agua y resistencia a la flexión, los especímenes cocidos de las mezclas estándar (RS_0) y aquellas con adición de CTA RS_25 y RS_50, fueron clasificados como baldosas de gres porcelánico prensadas en seco pertenecientes al grupo BIa, conforme a la normativa ISO 13006 (resistencia a flexión > 35 MPa y absorción de agua ≤ 0,5 %); sin embargo, en aquellos especímenes cocidos RS_50 el intervalo óptimo de cocción más estrecho y el fenómeno de hinchamiento deben ser tenidos en cuenta a la hora de establecer la temperatura óptima de cocción; lo que indica que debe tenerse un mayor control del proceso de cocción de estas mezclas. Los resultados permitieron concluir que la CTA bajo las condiciones de obtención, sí reemplaza parcialmente el material de relleno utilizado en la elaboración de gres porcelánico.

PALABRAS CLAVE: gres porcelánico; tamo de arroz; ceniza de tamo de arroz; cuarzo.

¹ Ingeniero de materiales Universidad del Valle. Grupo Materiales Compuestos (GMC) Universidad del Valle, Cali, Colombia.

² Ingeniero de materiales. Grupo Materiales Compuestos (GMC), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

³ Ingeniero de materiales, PhD en Ingeniería Universidad del Valle. Grupo Materiales Compuestos (GMC), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

⁴ Ingeniero químico Universidad del Valle. MCs. en materiales de Ingeniería Civil y Manejo de Materiales Universidad de Illinois. Phd. en Ingeniería de Nuevos Materiales y sus Tecnologías de Fabricación de la Universitat Politècnica de València. Grupo Materiales Compuestos (GMC). Profesor Titular Universidad del Valle, Cali, Colombia.

⁵ Ingeniero industrial Universitat Politècnica de València. PhD. Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València. Profesor Titular Universidad Politècnica de Valencia, Valencia, España.

⁶ Licenciado en Ciencias Químicas, Ph.D. Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universidad Jaume I, Castellón, España. Profesor Titular Universidad Jaume I, Castellón, España.



Autor de correspondencia: Guzmán-Aponte, A. (Álvaro).
Universidad del Valle: Cll. 13 No. 100-00. Edificio 349, Cali,
Colombia. Tel: (572) 23212270.
Correo electrónico: alvaro8308@hotmail.com

Historia del artículo:

Artículo recibido: 24-II-2014 / Aprobado: 13-II-2015

Disponible online: 30 de junio de 2015

Discusión abierta hasta junio de 2016



PORCELAIN STONEWARE TILE MANUFACTURING USING RICE STRAW ASH AS QUARTZ REPLACEMENT

ABSTRACT

In this research are presented the results of using rice straw ash (RSA) as substitute of filler material for manufacturing stoneware tiles. Specimens of standard porcelain stoneware tile (RS_0) were compared to porcelain stoneware tiles where quartz was replaced by RSA in the formulation in percentages of 25% and 50%, respectively (RS_25 and RS_50). Specimens of semidry triaxial mixtures were prepared by uniaxial pressing, followed by drying and sintering.

Porcelain stoneware tile specimens RS_0, RS_25 and RS_50 reached bending strength and water absorption values were in accordance with standard ISO 13006 (Annex G, BIa) (≥ 35 MPa and $< 0.5\%$, respectively). However, porcelain stoneware tile specimens RS_50 showed a shorter temperature range for firing than RS_0 and bloating phenomenon must be considered. This indicates that more careful control is required during the firing process of this porcelain. It was concluded that filler material can be substituted positively by RSA in stoneware tile pastes.

KEYWORDS: Porcelain Toneware Tile; Rice Straw; Rice Straw Ash; Quartz.

MUDA-SE O QUARTZO POR CINZA DE CASCA DE ARROZ NA FABRICAÇÃO DE PORCELANATO

RESUMO

Neste artigo são apresentados os resultados de uma investigação com base na utilização de um material alternativo, tal como a cinza de casca de arroz (CCA), substituindo o material de enchimento (quartzo) utilizado para a fabricação de porcelanato. Para isso, foi preparada uma mistura padrão (RS_0) (15% de quartzo, feldspatos 45%, 25% de argila caulínica e 15% de caulino), e duas misturas mais, onde CTA substitui percentagens de quartzo de 25% e 50% (RS_25 e RS_50 respectivamente). Espécimes das massas obtidas foram moldados, secadas e cozidas.

A partir dos valores de absorção de água e resistência à flexão, as misturas padrão cozidas (RS_0) e aqueles com adição CTA RS_25 e RS_50, foram classificadas como louças de porcelanato pressionadas em seco que pertence ao grupo BIa, de acordo com a norma ISO 13006 (resistência à flexão > 35 MPa, e a absorção de água $\leq 0,5\%$); embora, nos espécimes preparados RS_50 o intervalo ideal de cozimento mais estreito e o fenômeno de inchamento devem ser levados em conta quando for estabelecida a temperatura de cozimento ideal; indicando que deve ser maior o controle sobre o processo de cozimento dessas misturas. Os resultados permitiram concluir que o CTA de acordo com as condições de produção, sim substitui parcialmente o material de enchimento usado na fabricação de porcelanato.

PALAVRAS-CHAVE: Porcelanatos; Casca de arroz; Cinza de casca de arroz; Quartzo.

1. INTRODUCCIÓN

El gres porcelánico es una baldosa cerámica totalmente vitrificada, impermeable, esmaltada o no, cuyo soporte en cocido es blanco o coloreado artificialmente; y para su obtención, generalmente, se utiliza una composición triaxial basada en la mezcla de caolín (o arcillas caolínicas), cuarzo y feldespato (Cuéllar, 2000; Sánchez, 2002). La sustitución de materias primas para procesamiento de materiales —de alto consumo energético— por residuos agrícolas y agroindustriales

impacta positivamente el medio ambiente (Prasad, Maiti y Venugopal, 2001; Prasad, Maiti y Venugopal, 2003; Braganca y Bergmann, 2004; Andreola, *et al.*, 2008). Teniendo en cuenta que el arroz es el segundo cereal de mayor producción en el mundo (Biocompost – Proyecto Life-Medio Ambiente, n.d), cuya cosecha genera como residuo la paja o tamo de arroz (TA); además la producción mundial de arroz fue en promedio 751 millones de toneladas en el año 2014 según FAO (*Food and Agriculture Organization*) (FAO, 2011), se estima que la

disponibilidad mundial de TA ronda los 932 millones de toneladas por año, en base a lo mencionado por Kadam, Forrest y Jacobson (2000) en su trabajo que por cada tonelada de arroz cosechada, permanecen cerca de 1,35 toneladas de tamo de arroz en el campo.

En Colombia, por su parte, se dispondría de 6,75 toneladas de tamo/hectárea cultivada generando un total de 1,88 millones de toneladas de tamo anuales (Kadam, Forrest y Jacobson, 2000; Ministerio del Medio Ambiente, 2005; DANE, 2012). El TA presenta problemas relacionados con su eliminación, por tal motivo, es triturado para aplicarlo como posible abono incorporándolo al suelo. Su uso como alimento para ganado, tiene limitaciones ya que este residuo se compone por celulosa y, un compuesto llamado, lignina, dificultando la biodegradación y digestibilidad en la directa alimentación animal (Montoya, 1997; Nguyen, 1998), entre otras aplicaciones. El gres porcelánico se presenta como el material de revestimiento cerámico con mayor crecimiento en el mercado, en cuya composición participa el cuarzo. A partir de ello, el objetivo general de este trabajo es incorporar el uso de la ceniza de tamo de arroz (CTA) dentro de la composición del gres porcelánico, como sustituto parcial del cuarzo (SiO_2); basados en el alto contenido de SiO_2 presente en la CTA (El-Sayed y El-Samni, 2006; Guzmán, *et al.*, 2013).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

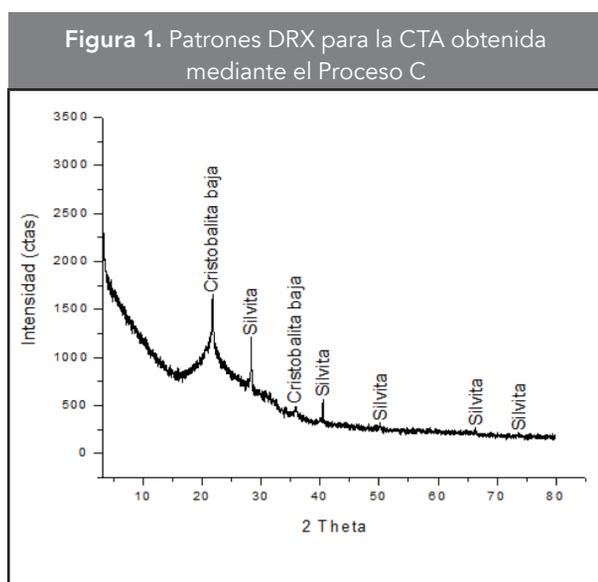
2.1. Materiales

El TA empleado en esta investigación fue adquirido de uno de los cultivos de una arrocería de la región (Valle del Cauca, Colombia). Las demás materias primas utilizadas para la elaboración de las pastas cerámicas triaxiales fueron cuarzo, feldespato, arcilla y caolín, que se comercializan en Colombia. Para la obtención de la CTA se tomó como referencia la metodología descrita por Guzmán, *et al.*, 2013 y Guzmán (2014) 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. Se decidió hacer uso

Tabla 1. Composición química de las materias primas

| 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 |
| PPI | 5,86 | 0,35 | 0,85 | 14,25 | 3,09 |

del proceso C, basados en el elevado contenido de SiO_2 de la ceniza y el bajo contenido de pérdida por ignición de la misma. Además, es una temperatura que aún podría ser considerada no requeriría elevados costos energéticos. La CTA fue llevada a una granulometría similar a la del cuarzo, mediante molienda durante una hora en un molino de bolas de laboratorio; obteniéndose un diámetro medio de partícula $D(4,3)$ de 18,98 μm , con un peso específico de 2,1 g/cm^3 . 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. El tamaño de partícula del cuarzo se encontró en el rango de [15–30 μm], rango



recomendado por la literatura para la máxima resistencia de la porcelana (Mattyasovszky-Zsolnay, 1957; Carty y Senapati, 1998; Stathis, *et al.*, 2004; Braganca, Bergmann y Hubner, 2006).

La composición química de las materias primas y la CTA, se identificó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), haciendo uso de un espectrómetro MagixPro PW-2440 Philips (ver **Tabla 1**).

Mediante el uso de un Difractómetro de Rayos X (DRX), DrX9 PANalyticalX'Pert PRO se identificaron principales fases cristalinas de la CTA (ver **Figura 1**).

Los resultados evidenciaron picos de gran intensidad a ángulos $2\theta = 28.31^\circ$ y 40.46° correspondientes a la silvita (KCl) (ICSD 240519), y $2\theta = 21.76^\circ$ correspondiente a la cristobalita baja (SiO_2) (ICSD 74530).

2.2 Formulación y Preparación de los especímenes

Se trabajaron tres formulaciones, una formulación estándar de gres porcelánico RS_0 (25 % de arcilla, 15 % de caolín, 45 % de feldespato y 15 % de cuarzo), y dos formulaciones en las cuales la CTA fue incorporada en reemplazo del cuarzo en porcentajes del 25 % y 50 % (RS_25 y RS_50, respectivamente). La composición química de las mezclas se encuentra reportada en el **Tabla 2**.

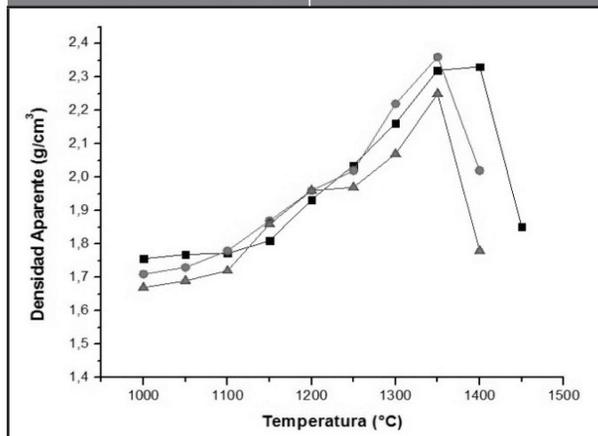
Fue preparado 1 kg/mezcla mediante molienda

Tabla 2. Composición química de las mezclas (% en peso total)

| Compuesto y/o elemento | Materia Prima (% peso total) | | |
|------------------------------------|------------------------------|-------|-------|
| | RS_0 | RS_25 | RS_50 |
| SiO₂ | 71,45 | 70,36 | 69,27 |
| Al₂O₃ | 18,11 | 18,04 | 17,97 |
| Fe₂O₃ | 0,58 | 0,58 | 0,59 |
| CaO | 0,23 | 0,29 | 0,35 |
| MgO | 0,12 | 0,21 | 0,30 |
| Na₂O | 1,90 | 1,92 | 1,94 |
| K₂O | 2,67 | 3,26 | 3,85 |
| TiO₂ | 0,17 | 0,17 | 0,17 |
| MnO | 0,01 | 0,03 | 0,04 |
| P₂O₅ | 0,01 | 0,14 | 0,27 |
| Cl | 0,00 | 0,12 | 0,24 |
| S | 0,00 | 0,04 | 0,08 |
| Zn | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Rb | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Br | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Cu | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ba | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Zr | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| PPI | 4,73 | 4,81 | 4,89 |

en seco haciendo uso de un molino de bolas, utilizando como medio de molienda cuerpos moledores 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 4 mm 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

Figura 2. Densidad aparente de las probetas cocidas de gres porcelánico RS_0 (■), RS_25 (●) y RS_50 (▲), en función de la temperatura de cocción



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, en aras a evitar tensiones residuales macroscópicas (De Noni Jr., *et al.*, 2010). Las temperaturas máximas de cocción fueron barridas en el rango de los 1000 °C-1450 °C (de acuerdo a la formulación), a intervalos de 50°C. La temperatura de máxima densificación fue determinada para cada mezcla a partir de las curvas de gresificación como se puede observar en la **Figura 2**, construida después de determinar la densidad aparente, haciendo uso de las condiciones experimentales descritas previamente.

2.3 Métodos

El grado de vitrificación de los especímenes cocidos se evaluó mediante la realización de ensayos de contracción lineal, porosidad, absorción y densidad conforme a las normas ASTM C326-09, ASTM C329-88 (2011) y ASTM C373-88 (2006). Finalmente, la resistencia a la flexión fue determinada de manera análoga a la norma ASTM C674-88 (2006) 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 las mezclas RS_0, RS_25 y RS_50 les fueron identificadas las principales fases cristalinas mediante la técnica de DRX haciendo uso de un difrac-

tómetro de rayos X DrX9 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 Grado de Vitrificación

Basados en las curvas de gresificación de cada una de las mezclas RS_0, RS_25 y RS_50 (**Figura 2**), se determinó que las temperaturas óptimas de cocción fueron 1400 °C, 1350 °C y 1350 °C, respectivamente. Estas temperaturas son mayores a aquellas empleadas en la práctica industrial (1180 – 1220 °C) (Raimondo, *et al.*, 2009; De Noni Jr., *et al.*, 2010). Lo anterior, posiblemente 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 alcali-

Tabla 3. Propiedades físicas de las piezas en seco, y en cocido obtenidas a la temperatura óptima de cocción

| Propiedades físicas | RS_0 | RS_25 | RS_50 |
|-------------------------------------|------|-------|-------|
| Densidad aparente en seco | 1,86 | 1,75 | 1,74 |
| Temperatura (°C) | 1400 | 1350 | 1350 |
| Contracción lineal (%) | 8,56 | 9,15 | 8,77 |
| Densidad aparente en cocido (g/cm³) | 2,33 | 2,36 | 2,25 |
| Porosidad abierta (%) | 0,14 | 0,87 | 0,88 |
| Porosidad cerrada (%) | 4,64 | 2,48 | 6,92 |
| Porosidad total (%) | 4,78 | 3,35 | 7,80 |
| Absorción de agua (%) | 0,06 | 0,37 | 0,39 |
| Densidad real (g/cm³) | 2,45 | 2,45 | 2,44 |

nos y alcalinotérreos presentes en la CTA, favorecen la maduración temprana de las composiciones cerámicas RS_25 y RS_50 (50 °C menor) 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 RS_0. La óptima cocción a una temperatura más baja es una ventaja para las composiciones sustituidas con CTA, confirmando el carácter fundente de la CTA.

3.2 Propiedades Físicas y Mecánicas

La **Tabla 3** presenta los resultados de las propiedades físicas obtenidas para cada una de las piezas en seco, y cocidas a su respectiva temperatura óptima de cocción.

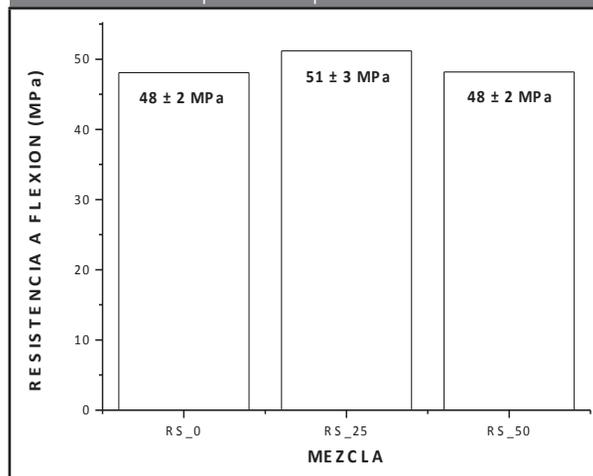
Se evidencia como el incremento del contenido de CTA en la mezcla disminuye la compacidad de la misma, reflejándose en la disminución de la densidad aparente en seco. Este comportamiento podría ser atribuido al hecho de que empeora el balance entre las partículas desgrasantes y coloidales; provocando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

Las piezas cocidas RS_25 y RS_50 denotan este comportamiento, presentando un incremento de la contracción lineal (9,15 % y 8,77 %, respectivamente) respecto la mezcla estándar RS_0 (8,56 %). Además, aquellas piezas cocidas RS_50 presentan una disminución en el valor de la contracción lineal; relacionada 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*) (Márquez, Rincón y Romero, 2008).

La densidad aparente de las piezas cocidas incrementó en aquellas mezclas con 25 % de adición de CTA en reemplazo del cuarzo RS_25 (2,36 g/cm³) comparadas con la mezcla estándar RS_0 (2,33 g/cm³). Las piezas cocidas RS_50 mostraron una disminución

Figura 3. Resistencia a la flexión de las muestras de gres porcelánico obtenidas a la temperatura óptima de cocción



de la densidad aparente (2,25 g/cm³) llegando incluso a ser menor a la de la mezcla estándar.

Los porcentajes de porosidad abierta y absorción de agua para las piezas cocidas RS_25 fueron 6,21 y 6,17 veces mayor, respectivamente, en comparación con la mezcla estándar RS_0; lo cual podría ser atribuido a diferentes factores tales como el fenómeno de hinchamiento originado por el mayor contenido de sustancias generadoras de gases (Fe₂O₃, KCl y PPI) presentes en la CTA, además del incremento de la cantidad de fase líquida de origen potásico, incrementando su viscosidad en comparación con la fase líquida de origen sódico (Das y Dana, 2003). Las piezas cocidas RS_50 por otra parte, presentaron un incremento en estas propiedades de 6,29 y 6,50 veces, respectivamente con respecto a RS_0.

Cabe mencionar que RS_50 mostró claramente el efecto de reducción de la contracción y el incremento de la porosidad (ver **Tabla 3**), comportamiento típico del fenómeno de hinchamiento presente durante la sinterización en fase líquida de cerámicas tradicionales (Maity, Sarkar, 1996; Márquez, Rincón, Romero, 2008). Lo anterior, puede atribuirse a que con el incremento en la proporción de CTA, mayor aporte de sustancias generadoras de gases (KCl y PPI); además del incremento de la cantidad de fase líquida de origen potásico, y a la reducción de su viscosidad por la disminución del contenido de sílice (ver **Tabla 2**). La adición de 50 % de

CTA en reemplazo del cuarzo ocasionó una reducción en la densidad real de las piezas cocidas.

En la **Figura 3** se observa que la resistencia a la flexión de las piezas cocidas muestra una tendencia similar a los resultados obtenidos en la densidad aparente en cocido.

Estos resultados son acorde con lo mencionado por Braganca y Bergmann (2004), quienes 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.

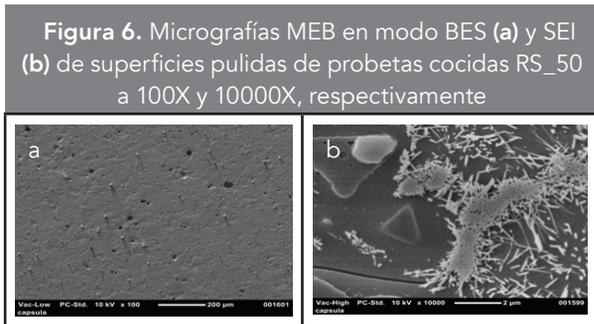
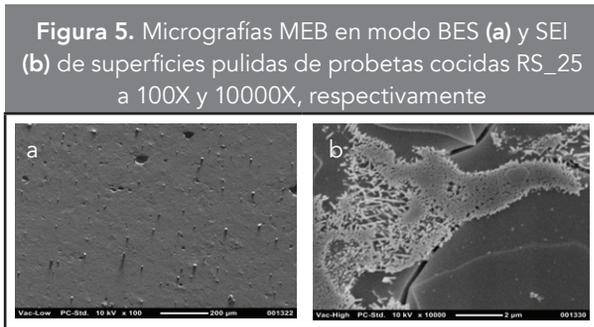
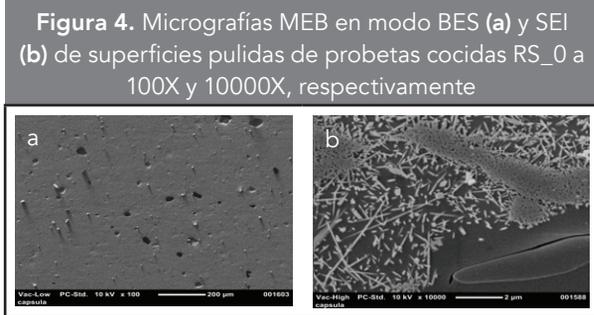
La normativa ISO 13006 para la clasificación de baldosas cerámicas prensadas en seco considera como gres porcelánico perteneciente al grupo B1a, aquel material con resistencia a flexión > 35 MPa y absorción de agua $\leq 0,5$ %. A partir de lo anterior, teniendo en cuenta los resultados de resistencia a flexión (ver **Figura 3**) y absorción de agua (ver **Tabla 3**), los especímenes cocidos RS_0, RS_25 y RS_50 podrían considerarse como gres porcelánico pertenecientes al grupo B1a.

3.3 Características microestructurales (MEB)

Las micrografías a 100X de MEB en modo BES (electrones restrodispersados, por sus siglas en inglés) de las superficies pulidas (ver **Figuras 4a, 5a y 6a**), mostraron que la superficie de la pieza cocida RS_25 presenta la menor cantidad de poros, seguida por las piezas cocidas RS_0 y RS_50; tal como se observó en los datos de la **Tabla 3**.

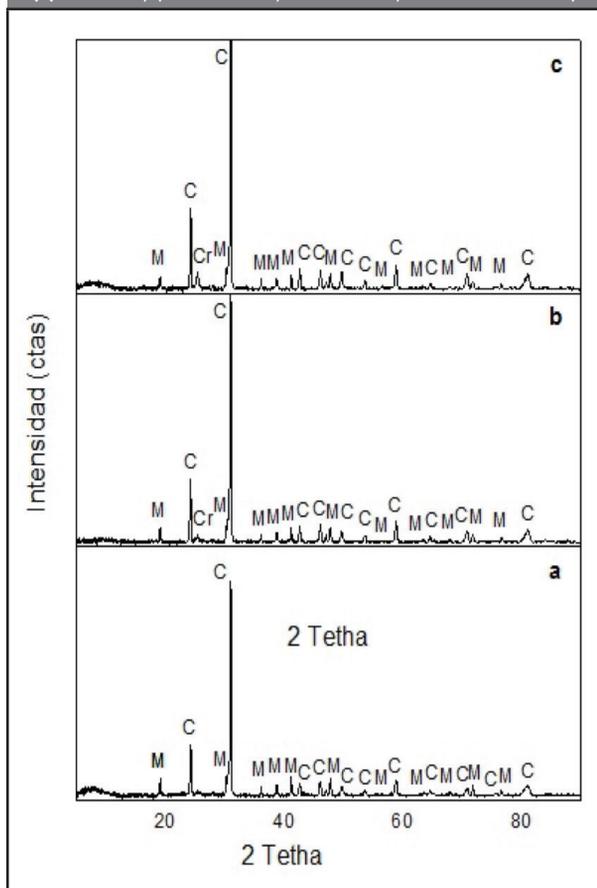
Las micrografías a 10000X de MEB en modo SEI como se observa en las **Figura 4b, 5b y 6b**, permitieron evidenciar en la microestructura de todas las piezas cocidas (RS_0, RS_25 y RS_50) las fases características del gres porcelánico, comprendiendo los cristales de mullita primaria, adyacentes a cristales de mullita secundaria (agujas elongadas), acorde con lo mencionado por Márquez, Rincón y Romero (2010); y cristales residuales de cuarzo, embebidos en una matriz vítrea.

En el gres porcelánico, las mayores tensiones son aquellas desarrolladas entre la matriz vítrea y las partículas de cuarzo, puesto que los coeficientes de expansión térmica de los demás componentes son más próximos a la matriz. De acuerdo a Carty y Senapati



(1998) el cuarzo α , al desarrollar una dilatación más grande que la matriz, da lugar a una tensión radial de tracción en la interfase partícula-matriz y compresión tangencial en la matriz. Las micrografías 4b, 5b y 6b, permiten evidenciar microgrietas generadas en las piezas cocidas RS_0, RS_25 y RS_50 durante el enfriamiento. Warsaw y Seider (1967) y De Noni Jr., *et al.* (2008, 2009) mencionan existe más probabilidad de encontrar microgrietas de una extensión mayor en materiales de un tamaño de partícula de cuarzo más grande. En base a ello, es de esperar que las microgrietas sean de menor tamaño en los especímenes con mayor contenido de CTA (RS_50, RS_25 y RS_0, respectivamente), teniendo en cuenta el menor tamaño de partícula de la CTA respecto al cuarzo. Sin embargo, se observan microgrietas de tamaños similares en

Figura 7. Patrones de DRX de probetas cocidas RS_0 (a) RS_25 (b) y RS_50 (c) cocidas, (M= mullita, C= cuarzo, Cr= cristobalita)



todas las micrografías, como lo ilustra las **Figuras 4b, 5b y 6b**.

3.4 Fases cristalinas (DRX)

La presencia de las fases cuarzo y mullita fue corroborada con los ensayos de DRX en todas las probetas cocidas RS_0, RS_25 y RS_50, como se puede ver en la **Figura 7**; evidenciando la presencia de la fase mayoritaria cuarzo (ICSD 90145) en ángulos $2\theta = 24,26^\circ$ y $31,02^\circ$. La presencia de la fase mullita (ICSD 158098) fue evidenciada en ángulos $2\theta = 19,10^\circ$; $30,26^\circ$; $36,12^\circ$; $38,75^\circ$; $41,18^\circ$; $47,82^\circ$; $71,79^\circ$ y $76,65^\circ$, fase a quien, en parte, se atribuye la resistencia mecánica de las porcelanas (Correia, *et al.*, 2009; Mukhopadhyay, *et al.*, 2010). En aquellas mezclas con sustitución de cuarzo por CTA

(RS_25 y RS_50), fue encontrada además, la presencia de la fase cristobalita (ICSD 34931) en ángulos $2\theta = 25,38^\circ$, fase proveniente de la CTA.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, se puede concluir que:

La CTA puede reemplazar parcialmente el material desgrasante convencional (cuarzo) utilizado en una composición estándar de gres porcelánico, sin causar un cambio marcado sobre el proceso tecnológico cuando la CTA sustituye en la composición el cuarzo en un 25 %.

El reemplazo parcial del cuarzo en la elaboración de gres porcelánico permite obtener una microestructura y fases mineralógicas típicas de gres porcelánico (cuarzo y mullita). Sin embargo, la incorporación de CTA permite evidenciar la presencia de la fase cristobalita, fase inherente a la CTA.

La incorporación de CTA disminuye la temperatura de máxima densificación de las piezas cocidas de gres porcelánico en 50°C (RS_25 y RS_50) respecto a una composición estándar; lo cual se atribuye al contenido de óxidos alcalinos y alcalinotérreos presentes en la CTA que favorecen la maduración temprana de las composiciones debido a su acción fundente. Sin embargo, este incremento en la fundencia también produce el fenómeno de hinchamiento, sobre todo en la composición RS_50 lo que debe tenerse en cuenta a la hora de establecer la temperatura óptima de cocción.

El 25 % y 50 % de CTA (RS_25 y RS_50, respectivamente) en reemplazo del cuarzo, a pesar de que causa un detrimento en la absorción de agua (0,37 % y 0,39 %, respectivamente); respecto a una composición estándar de gres porcelánico (0,06 %), lo cual es atribuido al fenómeno de hinchamiento; las piezas cocidas pueden ser consideradas como gres porcelánico pertenecientes al grupo B1a (resistencia a flexión $> 35\text{ MPa}$ y absorción de agua $\leq 0,5\%$) de acuerdo a la normativa ISO 13006. Sin embargo, sustituciones del cuarzo en un 50 % por CTA, causa que el intervalo óptimo de cocción sea más estrecho, lo que reduce la viabilidad de empleo de estas mezclas desde el punto de vista industrial.

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; en particular, a 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. 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.

REFERENCIAS

- Andreola, F.; Barbieri, L.; Karamanova, E.; Lancellotti, I.; Pelino, M. (2008). Recycling of CRT Panel Glass as Fluxing Agent in the Porcelain Stoneware Tile Production. *Ceramics International*, 34(5), pp. 1289–1295.
- Biocompost – Proyecto Life-Medio Ambiente, n.d. [En línea]: [Consultado 18 Marzo 2012] Disponible en: <<http://www.biocompost.org/introduccion.shtml#21>>.
- Braganca, S.R.; Bergmann, C.P. (2004). Traditional and Glass Powder Porcelain: Technical and Microstructure Analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), pp. 2383–2388.
- 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), pp. 3761–3768.
- Carty, W.M.; Senapati, U. (1998). Porcelain—Raw materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1), pp. 3–20.
- Correia, S.L.; Dienstmann, G.; Folgueras, M.V.; Segadaes, A.M. (2009). Effect of Quartz Sand Replacement by Agate Rejects in Triaxial Porcelain. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), pp. 315–322.
- Cuéllar, L.J. Desarrollo y caracterización de un gres porcelánico, Tesis de Maestría. Nuevo León (México): Universidad Autónoma de Nuevo León, 2000. 108p.
- DANE (2012). Encuesta nacional de arroz mecanizado – II Semestre. Boletín de Prensa [pdf]: [Consultado 08 Abril 2013] Disponible en: <http://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/arroz/bol_arroz_IIsem12.pdf>.
- Das, S.K.; Dana, K. (2003). Differences in Densification Behaviour of K, Na Feldspar Containing Porcelain Bodies. *Thermochimica Acta*, 406(1-2), pp. 199–206.
- De Noni Jr., A.; Hotza, D.; Cantavella, V.; 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.
- De Noni Jr., A.; Hotza, D.; Cantavella, V.; 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.
- De Noni Jr., A.; Hotza, D.; Cantavella, V.; 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.
- El-Sayed, M.A.; El-Samni, T. (2006). Physical and Chemical Properties of Rice Straw Ash and Its Effect on the Cement Paste Produced from Different Cement Types. *J. King Saud Univ*, 19(1), pp. 21–30. [En línea]: [Consultado 29 Octubre 2013] Disponible en: <<http://www.docshut.com/kyprtu/physical-and-chemical-properties-of-rice-straw-ash-and-its-effect.html>>.
- Food and Agriculture Organization (FAO), Seguimiento del Mercado del arroz de la FAO, Volumen 17, Edición 1: [Consultado 12 Febrero 2015] Disponible en: <<http://www.fao.org/3/a-i3735s.pdf>>.
- Guzmán, A.; Delvasto, S.; Sánchez, E.; Amigó, V. (2013). Cenizas del tamo de arroz como sustituto del feldespató en la fabricación de cerámica blanca. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(1), pp. 25–30.
- Guzmán, A. Utilización de ceniza de tamo de arroz como reemplazo del feldespató y del cuarzo en la elaboración de gres porcelánico, Ph.D Tesis. Cali (Colombia): Universidad del Valle, 2014. 288p.
- Kadam, K.L.; Forrest, L.H.; Jacobson, W.A. (2000). Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects. *Biomass and Bioenergy*, 18(5), pp. 369–389.
- Maity, S.; Sarkar, B.K. (1996). Development of high-strength whiteware bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, 16(10), pp. 1083–1088.
- Márquez, J.M.; Rincón, J.M.; Romero, M. (2008). Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware

- tiles. *Ceramics International*, 34(8), pp. 1867-1873.
- Márquez, J.M.; Rincón, J.M.; Romero, M. (2010). Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7), pp. 1599-1607.
- Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957). Mechanical strength of porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(9), pp. 299-306.
- Ministerio del Medio Ambiente (2005). Guía ambiental del arroz. Sociedad de Agricultores de Colombia – SAC, Federación Nacional de Arroceros–Fedearroz: [Consultado 01 abril 2009] Disponible en <http://www.siame.gov.co/siame/documentos/Guias_Ambientales/Gu%C3%ADas%20Resoluci%C3%B3n%201023%20del%2028%20de%20julio%20de%202005/AGRICOLA%20Y%20PECUARIO/Guia%20Ambiental%20para%20el%20subsector%20arrocero.pdf>.
- Montoya, J.C. (1997). Hongos: riqueza de la naturaleza poco explotada. [En línea]: [Consultado 01 abril 2009] Disponible en: <<http://aupec.univalle.edu.co/informes/abril97/boletin34/hongos.html>>.
- Mukhopadhyay, T.K.; Ghosh, S.; Ghosh, J.; Ghatak, S.; Maiti, H.S. (2010). Effect of Fly Ash on the Physico-Chemical and Mechanical Properties of a Porcelain Composition. *Ceramics International*, 36(3), pp. 1055-1062.
- Nguyen, X.T. (1998). The Need for Improved Utilization of Rice Straw as Feed for Ruminants in Vietnam: An overview. *Livestock Research for Rural Development*, [en línea]: [Consultado 10 Julio 2008] Disponible en: <<http://www.cipav.org.co/lrrd/lrrd10/2/trach102.html>>.
- Norma ASTM C326, Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays, American Society for Testing and Materials, 2009.
- Norma ASTM C329, Standard Test Method for Specific Gravity of Fired Ceramic Whiteware Materials, American Society for Testing and Materials, 1988 (2006).
- 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).
- Norma ASTM C674, Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, American Society for Testing and Materials, 1988 (2006).
- Norma ISO 13006:1998. Ceramic Tiles - Definitions, Classification, Characteristics and Marking. International Organization for Standardization, 1998.
- Prasad, C.S.; Maiti, K.N.; Venugopal, R. (2001). Effect of Rice Husk ash in Whiteware Compositions. *Ceramics International*, 27(6), pp. 629-635.
- Prasad, C.S.; Maiti, K.N.; Venugopal, R. (2003). Effect of Substitution of Quartz by Rice Husk ash and Silica Fume on the Properties of Whiteware Compositions. *Ceramics International*, 29(8), pp. 907-914.
- Raimondo, M.; Zanelli, C.; Guarini, G.; Dondi, M.; Fabbroni, R.; Cortesi, T. (2009). Process of Pyroplastic Shaping for Special-Purpose Porcelain Stoneware Tiles. *Ceramics International*, 35(5), pp. 1975-1984.
- Sánchez, E. (2002). Technical Considerations on Porcelain Tile Products and their Manufacturing Process. In *Qualicer 2002, Memories of the VII World congress on Ceramic Tile Quality*, Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Castellón, España, [pdf] conferences, pp. 57-83. [Consultado 22 enero 2012] Disponible a través de: <<http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0211030s.pdf>>.
- 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.
- Warsaw, S.I.; Seider, R. (1967). Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(7), pp. 337-348.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Delgado-Trujillo, J.; Martínez-Chica, J.P.; Guzmán-Aponte, A.; Delvasto-Arjona, S.; Amigó-Borrás, V.; Sánchez-Vílchez, E. (2015). Reemplazo del cuarzo por ceniza de tamo de arroz en la manufactura de gres porcelánico. *Revista EIA*, 12(23) enero- junio, pp. 41-50. [Online]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2015.12.23.41-50>.