

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS CERÁMICAS
EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE BALDOSAS
CERÁMICAS”**

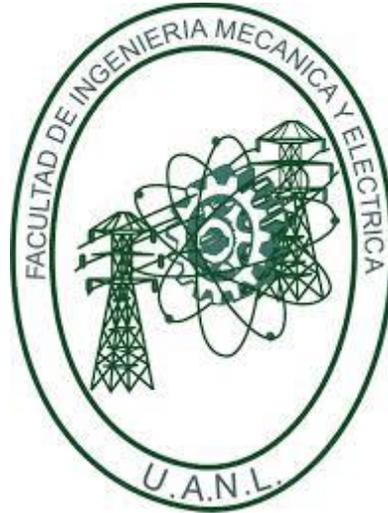
PRESENTA

DIEGO ANDRES ALONSO DE LA GARZA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

MARZO, 2024

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



TESIS

**“EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS CERÁMICAS
EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE BALDOSAS
CERÁMICAS”**

PRESENTA

DIEGO ANDRES ALONSO DE LA GARZA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

MARZO, 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Efecto de la adición de nanopartículas cerámicas en la microestructura y propiedades de baldosas cerámicas”, realizada por el estudiante Diego Andrés Alonso de la Garza, con número de matrícula 1497520, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Director

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
Revisor

Dr. Alejandro Torres Castro
Revisor

Dra. Yadira González Carranza
Revisor

Dr. Cristian Gómez Rodríguez
Revisor

Dr. Ismael Díaz Peña
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 172608

Acta Núm. 341

Ciudad Universitaria, a 15 de Marzo del 2024.

Dedicatoria

*A **José Gerardo e Irma Raquel**, mis padres quienes me han brindado su paciencia, apoyo incondicional y amor durante toda esta etapa de mi vida.*

*A mi hermano **Gerardo Marcelo**, quien ha sido mi confidente y soporte en esta meta en mi vida.*

*A todos mis **familiares, amigos y compañeros de trabajo** que confiaron en mí dándome sus buenos deseos y ánimos constantemente durante estos años de estudios.*

*A la **Dra. Ana María Guzmán Hernández**, por su amistad, apoyo y por permitirme unirme a su grupo de investigación para el desarrollo de este proyecto.*

*A la **Dra. Ana María Arato Tovar (QEPD)** y el **Dr. José Luis Comparan Elizondo (QEPD)**, gracias por tantos consejos, palabras de aliento y por motivarme a seguir estudiando y aunque no estarán presentes físicamente en mi examen de grado, saben que se los dedico hasta el cielo.*

*Al **M.C. Jesús Guadalupe Suárez de la Cruz**, por ser mi maestro tantos años de mi vida y por enseñarme el gusto por la ciencia.*

*Y finalmente a **Dios**, por darme salud, vida, fortaleza y la energía suficiente para concluir esta etapa de mis estudios.*

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)** y a la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME)**. Una gran institución académica, donde he encontrado una gran cantidad de amigos y excelentes profesores de alto nivel académico. Gracias por permitirme desarrollar mi proyecto de investigación en sus instalaciones.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la oportunidad y el apoyo económico brindado para poder desarrollar el presente proyecto de investigación. Permitiéndome desarrollar un mayor crecimiento profesional, académico y personal.

A la **Dra. Ana María Guzmán Hernández**, por ser mi asesora y por permitirme desarrollar este proyecto de investigación. Gracias por brindarme su excelente dirección y por compartirme sus amplios conocimientos en el área de los materiales cerámicos y complementar el trabajo. Muchas gracias de igual manera a su esposo Jesús por su constante disposición a ayudarme.

A todo mi comité de tesis, el **Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez**, el **Dr. Alejandro Torres Castro**, la **Dra. Yadira González Carranza**, el **Dr. Cristian Gómez Rodríguez** y el **Dr. Ismael Díaz Peña**. Gracias por su valiosa contribución en la revisión de esta tesis.

A la **Dra. Dora Irma**, la **Dra. Nora**, la **Dra. María del Refugio**, la **M.C. María de Jesús**, el **M.C. Agustin**, el **Dr. Josué Amilcar** y a la **Dra. Lauren Yolanda**, por la ayuda brindada y por facilitarme ciertos equipos de caracterización necesarios para culminar mi proyecto de tesis.

A mis profesores del programa doctoral en ingeniería de materiales por enriquecer mis conocimientos en las diversas áreas de la ciencia e ingeniería de los materiales. Y, por último, a mis compañeros del posgrado, por hacer más agradable mi estadía en el programa.

Índice

Capítulo 1 Introducción	1
1.1. Objetivo General	5
1.2. Objetivos Específicos	5
1.3. Hipótesis.....	6
1.4. Justificación.....	6
Capítulo 2 Estado del Arte	8
2.1. Generalidades de los Materiales Cerámicos	8
2.2. Baldosas Cerámicas.....	12
2.2.1 Materias Primas	13
2.2.1.1 Materiales Plastificantes	16
2.2.1.2 Materiales Desengrasantes o Áridos	21
2.2.1.3 Materiales Fundentes	22
2.2.1.4 Materiales Auxiliares	24
2.2.1.5 Pigmentos.....	26
2.2.2 Clasificación de las Baldosas Cerámicas	26
2.2.2.1 Clasificación por Proceso de Fabricación	27
2.2.2.2 Categoría por Tratamientos Adicionales.....	28
2.2.2.3 Categoría en Función de su Destino.....	29
2.3. Microestructura de las Baldosas Cerámicas	30
2.4 Relación Propiedades-Microestructura en las Baldosas Cerámicas	33
2.5 Proceso de Fabricación de Baldosas Cerámicas	40
2.5.1 Preparación de Materias Primas	41
2.5.2 Conformado del Cuerpo Cerámico	42
2.5.3 Secado.....	44
2.5.4 Esmaltado	44
2.5.5 Sinterizado.....	45
2.5.6 Clasificación y Empaquetado	46
2.6 Optimización de los parámetros de Fabricación.....	47
2.7 Efecto de Aditivos en las Propiedades de las Baldosas Cerámicas	57
2.8 Nanotecnología.....	60
2.8.1 Nanopartículas Cerámicas	62
2.8.1.1 Efecto de Nanopartículas Cerámicas en Productos Cerámicos	63
Capítulo 3 Metodología Experimental	70
3.1 Adquisición y Caracterización de Materias Primas	70
3.2 Diseño de Formulaciones Experimentales.....	72
3.3 Desarrollo de Probetas Experimentales	73

3.4 Caracterización de Propiedades.....	77
3.4.1 Absorción de Agua, Porosidad Aparente y Densidad.....	77
3.4.2 Contracción Lineal.....	80
3.4.3 Propiedades Mecánicas.....	80
3.4.3.1 Resistencia a la Compresión	80
3.4.3.2 Microdureza Vickers.....	81
3.4.3.3 Tenacidad a la Fractura	82
3.4.4 Análisis de Fases.....	83
3.4.5 Análisis Microestructural por MEB.....	84
3.4.6 Resistencia Química	85
Capítulo 4 Resultados y Discusiones	86
4.1 Análisis de Materias Primas	86
4.1.1 Composición Química	86
4.1.2 Análisis de Fases.....	87
4.1.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido	92
4.2 Evaluación de Probetas Experimentales.....	95
4.2.1 Propiedades Físicas.....	96
4.2.1.1 Contracción Lineal.....	96
4.2.1.2 Densidad Aparente.....	98
4.2.1.3 Porosidad Aparente.....	99
4.2.1.4 Absorción de agua.....	101
4.2.2 Propiedades Mecánicas.....	102
4.2.2.1 Resistencia a la Compresión	102
4.2.2.2 Microdureza y Tenacidad a la Fractura.....	104
4.2.3 Microestructura de Muestras Experimentales.....	106
4.2.4 Estudio de la Porosidad Total	112
4.2.5 Análisis de Fases.....	115
4.2.6 Resistencia Química	117
4.3 Discusión de Resultados Propiedades Físicas y Mecánicas	118
Capítulo 5 Conclusiones	121
Capítulo 6 Recomendaciones	124
Referencias.....	126
Índice de Tablas.....	136
Índice de Figuras.....	137

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales cerámicos tradicionales con mejores propiedades y nuevas características ha sido posible debido a la inclusión de nuevas tecnologías de sinterizado tales como spark plasma sintering, laser, microondas, así como el uso de la nanotecnología y la nanociencia. La modificación microestructural de cerámicos mediante la adición de partículas a escala nanométrica ha sido objeto de estudio en los últimos años. Diversos productos cerámicos como vidrios, electrocerámicas, esmaltes, refractarios, cerámica blanca, ladrillos, concretos y cerámicos arcillosos en general, han sido beneficiados mediante la adición de pequeños porcentajes de nanopartículas en sus formulaciones; mejorando así su desempeño final. Desafortunadamente, este tipo de alternativas tecnológicas, no han sido muy exploradas ni aplicadas a un campo cerámico y un sector industrial muy importante de gran consumo mundial, como lo es el revestimiento cerámico, específicamente en baldosas cerámicas.

El objetivo de esta investigación fue desarrollar nuevas formulaciones para baldosas cerámicas que incluyeran el uso de materias primas donadas por industrias locales (arcillas, feldespato y arena sílice) y el uso de pequeños porcentajes de nanopartículas cerámicas (nano-óxidos). Además, se evaluó el efecto de la adición de estos nano-óxidos en el desempeño del material, desarrollando de esta manera, cambios en la microestructura final de las baldosas cerámicas, mejorando así sus propiedades físicas, mecánicas, microestructurales, entre otras.

Las nanopartículas de gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y dióxido de silicio amorfo (SiO_2) fueron seleccionadas para el presente estudio debido a sus amplios beneficios demostrados anteriormente en diversos materiales cerámicos. Estas nanopartículas se incluyeron en pequeños porcentajes en peso (0.25, 0.5, 0.75 y 1%) sobre las mezclas de polvos, modificando así la formulación base sutilmente. Las probetas experimentales se elaboraron por un proceso típico de conformado mediante prensado uniaxial, seguido por un sinterizado por vitrificación, en donde se desarrollaron baldosas con alta densidad y baja porosidad utilizando una temperatura de sinterización de 1160 °C.

Se evaluaron propiedades mecánicas de gran interés como la resistencia a la compresión y la dureza del material. Por otra parte, propiedades físicas como la porosidad aparente, la absorción de agua y la densidad fueron medidas utilizando el principio de Arquímedes.

La porosidad de las baldosas modificadas con nanopartículas se estudió adicionalmente mediante un software de imagen (ImageJ). El análisis microestructural y las fases cristalinas se estudiaron utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y la técnica de difracción de rayos-X (DRX), respectivamente. Finalmente, se evaluó la resistencia química de las muestras utilizando una base y un ácido fuerte. Dentro de los principales resultados, se obtuvieron muestras experimentales como: mayor resistencia mecánica, mayor dureza y menor porosidad para ambos casos de nanopartículas en comparación con las muestras sin nanopartículas.

Abstract

In the present work, the effect of adding SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles on the mechanical (compressive stress, microhardness and fracture toughness) and physical (water absorption, linear shrinkage, apparent porosity and density) properties of ceramic tiles were studied. The samples were uniaxial pressing (10 MPa) and sintered at 1160°C using raw materials from local industries for the production of tiles (silica sand, feldspar and clay). Phase and microstructural analysis were made by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The results show that all samples modified (0.25%, 0.5%, 0.75% and 1%) with SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles improve mechanical and physical properties. In addition, the total porosity and size distribution of the porosity were studied using an image software analysis (ImageJ). Finally, chemical resistance was reported in terms of damage surface and weight loss.

Introducción

La cerámica, ha sido considerada una actividad muy antigua, que a través de los años ha permitido el desarrollo de productos comerciales que van desde la cerámica tradicional (alfarería, porcelanas, refractarios, productos arcillosos, vidrios, entre otros) hasta los nuevos e innovadores cerámicos avanzados. Los cerámicos se podrían definir como el arte y la ciencia de los materiales sólidos no metálicos e inorgánicos, en donde su fabricación se realiza generalmente a temperaturas elevadas ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ^[1]. Históricamente, se ha descubierto que las cerámicas fueron fabricadas y utilizadas por diversas civilizaciones antiguas, las cuales utilizaron como principal componente los minerales arcillosos ^[2].

Existe un sinnúmero de aplicaciones donde es posible involucrar a los materiales cerámicos; desde materiales que sirven para la fabricación de ladrillos hasta componentes que son involucrados en la industria de la electrónica ^[3]. Un sector muy desarrollado tecnológicamente a lo largo de los años por la ciencia e ingeniería de los materiales cerámicos; es el sector de los revestimientos cerámicos pertenecientes a la industria de la construcción.

Las baldosas cerámicas son elementos que pueden tener aplicaciones funcionales o simplemente ser utilizadas para ambientes decorativos; y pueden definirse estructuralmente como un material con cierto grado de porosidad (típicamente absorciones de agua $<10\%$) conformado por una matriz vítrea con ciertas fases cristalinas inmersas en esta ^[4,5]. La principal ventaja que tienen los recubrimientos cerámicos respecto a otros recubrimientos sintéticos o a la madera son: un mayor valor agregado, diversidad de diseños, sensación artística, impermeabilidad, durabilidad, fácil limpieza, bajo mantenimiento, resistencia al fuego, resistencia a la decoloración y la posibilidad de usarse tanto en interiores como exteriores ^[6].

Cuando se hace referencia a baldosas cerámicas también nos orienta a definir las como un cerámico triaxial (típicamente) obtenido a partir del quemado de materias primas de origen natural, normalmente conformado por arcillas, feldespatos y arena sílice [7]. Se puede considerar como uno de los cerámicos más empleados para brindar color, limpieza, textura, impermeabilidad, así como también una sensación de belleza en los espacios que interactuamos y habitamos al ser utilizados para el revestimiento de pisos y paredes.

Las baldosas cerámicas pueden ser clasificadas de diversas formas, dependiendo principalmente del método de conformado (prensado, extrusión u otro) [8], de las materias primas utilizadas (pastas rojas o blancas), la cocción, si son o no esmaltadas, los tratamientos mecánicos aplicados (pulido), entre otras formas.

La Asociación de Fabricantes Italianos de Maquinaria y Equipo para Cerámica (ACIMAC) publicó recientemente (2021) que la producción y el consumo mundial de baldosas cerámicas alcanzaron valores de 18,339 y 18,209 millones de m² respectivamente en el 2021 [9]. Estas cifras representan un interés global considerable en la adquisición de este producto cerámico, de ahí la importancia de seguir innovando, invirtiendo e investigando para mejorar las propiedades de este material.

Algunas de las propiedades de gran interés que la industria de las baldosas cerámicas desea desarrollar en sus productos actualmente son: un alto desempeño en propiedades mecánicas, baja absorción de agua, baja porosidad, resistencia al manchado, resistencia química, entre muchas otras. Algunos países de Europa como Italia y España [10-11] se destacan por su gran contribución científica y tecnológica en el desarrollo de baldosas cerámicas.

La industria de las baldosas cerámicas ha obtenido innovaciones tecnológicas revolucionarias a lo largo de los años, algunas de las más importantes fueron: 1) el proceso de monococción (en sustitución de la doble cocción tradicional), 2) la implementación del horno de rodillos y 3) el desarrollo del gres porcelánico [12]. Varios estudios científicos han centrado su investigación en estudiar y modificar las propiedades de las baldosas cerámicas mediante sus parámetros de fabricación tales como: la temperatura de cocción [13], la presión del

conformado ^[14], el tamaño de partícula de las materias primas ^[15], etc. Otras líneas de investigación están más relacionadas con la incorporación de materias primas alternativas (residuos) en las formulaciones típicas de baldosas cerámicas tales como: residuos vítreos ^[16], lodos ^[17], cenizas ^[18], residuos de ladrillos ^[19], entre otras; con el propósito de obtener propiedades similares o incluso mejores que las formulaciones convencionales.

Como se mencionó anteriormente, las materias primas utilizadas para la producción de baldosas cerámicas son: los feldespatos (sódico, potásico y/o sódico-potásico), las arcillas (ball-clay y/o caolín) y la arena de sílice (cuarzo). Las formulaciones típicas consisten en rangos alrededor de 30-40% de arcilla, 45-55% de feldespato y 5-20% de cuarzo ^[20]; aunque es importante recalcar que cada industria tiene sus propias formulaciones asociadas al tipo de materias primas que tienen. La microestructura de las baldosas cerámicas está comúnmente compuesta por fases cristalinas como la mullita (12-16%) y el cuarzo (20-25%) embebidas en una fase vítrea (55-65%) con cierta porosidad y grietas distribuidas en la matriz ^[21].

Recientemente, las nanopartículas cerámicas han representado una alternativa innovadora y novedosa para mejorar las características de diversas aplicaciones tecnológicas, especialmente en el suministro y almacenamiento de energía, tecnologías médicas, sistemas de transporte, catálisis y para la industria de la construcción. Estas cerámicas en tamaño nanométrico han traído muchos avances científicos y tecnológicos debido a los cambios que sufren estos materiales por su reducción de tamaño, lo cual modifica sus propiedades químicas, físicas, térmicas y mecánicas en comparación con su contraparte más grande (bulk) y estas pueden ser obtenidas de diferentes formas como: policristalinas, amorfas, densas o porosas ^[22-23].

Diversos materiales de construcción como: el concreto, asfalto, ladrillos, morteros y el acero; se han beneficiado de la adición de nanopartículas cerámicas, algunos de los beneficios que estas nanopartículas brindan a los materiales de construcción son: refuerzo mecánico, autolimpieza, resistencia a la abrasión, mayor resistencia a la temperatura y a la compresión ^[24]. En la última década, algunos otros materiales cerámicos que han incluido nanopartículas

cerámicas para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas son: la porcelana eléctrica [25], la porcelana dental [26], los refractarios [27] y los vidrios [28]. Aunque las nanopartículas se han utilizado en ciertos materiales cerámicos tradicionales, existen pocos estudios asociados a incorporar nanopartículas en las formulaciones típicas de baldosas cerámicas [29-31].

Actualmente, en la literatura, no se encuentra suficiente información sobre el efecto que puede tener la adición de nanopartículas cerámicas en los sistemas típicos de baldosas cerámicas, y en los pocos estudios que se encuentran, la adición (η -ZrO₂ y η -Al₂O₃) se realizó únicamente en la superficie del material [29] o se incluyó (η -SiO₂) en la formulación en conjunto con otra materia prima alternativa (lodo) [30]. Un artículo reciente (2021), demostró que el uso de pequeños porcentajes (0.5%) de nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ en un cerámico compuesto por ceniza volante, residuo de vidrio y arcilla, mejoró sus propiedades mecánicas y físicas para su posible aplicación como baldosa cerámica [31].

La incorporación de nanopartículas de SiO₂ y de Al₂O₃ como aditivo en la formulación de un sistema triaxial característico de baldosas (Al₂O₃-SiO₂-(K₂, Na₂) O) fabricado a partir de materias primas locales (donaciones industriales), podría ser una posible alternativa para desarrollar baldosas con mayor resistencia a la compresión, incrementar su dureza y obtener una absorción de agua más baja mediante la reducción de la porosidad del material, así como también por el aumento en la fase mullita y/o por el reforzamiento de la matriz por nanopartículas dispersas en la microestructura final.

Buscando innovar y mejorar las propiedades mecánicas y físicas de las baldosas, este proyecto se orienta a proponer y estudiar la implementación de nanopartículas de óxidos cerámicos con morfologías esféricas (adquiridas comercialmente) de SiO₂ amorfas (20 nm) y Al₂O₃ fase-gamma (20-30 nm) como aditivos (0.25, 0.5, 0.75, 1% en peso) sobre una formulación típica de baldosas para mejorar así sus propiedades mecánicas (aumentar su resistencia a la compresión y dureza) y físicas (reducir porosidad y absorción de agua) mediante la modificación microestructural del material.

1.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar el efecto de adicionar nanopartículas de óxidos cerámicos con morfologías esféricas adquiridas comercialmente de SiO₂ (20 nm) y Al₂O₃ (20-30 nm) en las propiedades físicas (densidad, porosidad aparente y absorción de agua), mecánicas (resistencia a la compresión y microdureza), la contracción lineal, la resistencia química y la microestructura final de una baldosa cerámica tradicional para aplicaciones de revestimiento, además de estudiar su efecto en la porosidad total del material.

1.2. Objetivos Específicos

Dentro de los objetivos específicos tenemos:

- Desarrollar nuevas formulaciones de baldosas cerámicas utilizando materias primas locales (donaciones industriales) con diferentes adiciones de nanopartículas de óxidos cerámicos.
- Determinar los porcentajes (% en peso) de nanopartículas de óxidos cerámicos que permitan modificar la microestructura final del sistema y sus propiedades finales.
- Caracterizar las materias primas y las nanopartículas de óxidos cerámicos.
- Evaluar la porosidad total y su distribución de tamaños (%) en las diferentes muestras empleando un software de imagen (ImageJ).
- Evaluar la resistencia química de las baldosas cerámicas modificadas con nanopartículas y calcular su tenacidad a la fractura por medio de una ecuación semiempírica ya establecida mediante los resultados de microdureza.
- Explicar cómo la adición de nanopartículas modifica la microestructura de las baldosas cerámicas y su relación con la porosidad final.

- Desarrollar una posible metodología para estudios posteriores relacionados con la incorporación de nanopartículas de óxidos cerámicos como aditivos en las características finales de una baldosa convencional.

1.3. Hipótesis

La adición de nanopartículas cerámicas de SiO_2 (amorfos) y Al_2O_3 (fase-gamma) en el sistema triaxial feldespato-arcilla-sílice (Al_2O_3 - SiO_2 -(K_2 , Na_2) O) disminuirá la porosidad del sistema, incrementará la fase cristalina mullita y/o reforzará la microestructura mediante la dispersión de las nanopartículas en la matriz vítrea, incrementando así su resistencia a la compresión, aumentando su microdureza y reduciendo su absorción de agua para la fabricación de baldosas con mejor desempeño.

1.4. Justificación

El desarrollo de nuevos materiales con mejores características y propiedades, en conjunto con la optimización de procesos de fabricación, brinda al país una infraestructura sólida científica/tecnológica, permitiendo el desarrollo de un mayor potencial económico y la competitividad global.

Actualmente, existe una gran diversidad de estudios referentes al desarrollo de materiales cerámicos avanzados con mejores propiedades; sin embargo, se ha dejado un poco abandonado otro tipo de productos y aplicaciones tradicionales de alto consumo mundial. Un posible campo de investigación de esta cerámica tradicional puede ser el desarrollo y estudio de mejores propiedades en baldosas cerámicas.

La aplicación más visual en donde podemos encontrar a las baldosas cerámicas es: en los revestimientos que se utilizan para pisos y paredes. En este tipo de aplicaciones, es sumamente importante que se presenten unas propiedades adecuadas, debido a que las baldosas cerámicas se encuentran, en su mayoría, en entornos cambiantes y cada vez más agresivos, donde son vulnerables al posible daño físico y a fenómenos como la humedad, las

heladas, etc. Todos estos factores pueden ocasionar problemas progresivos a futuro en el producto, si no presentan propiedades adecuadas.

El uso de partículas a escala nanométrica es una alternativa novedosa y reciente que ha permitido obtener mejores desempeños en diversas cantidades de materiales cerámicos, por lo tanto, este proyecto busca favorecer las propiedades de las baldosas cerámicas mediante el uso de nanopartículas de óxidos cerámicos.

Estado del Arte

2.1. Generalidades de los Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos se pueden categorizar como una de las 5 ramas de los materiales (cerámicos, metales, polímeros, compuestos y semiconductores), los cuales están principalmente constituidos por elementos metálicos y no metálicos (óxidos, nitruros y carburos) enlazados fuertemente por combinaciones de enlaces primarios. Las principales características que, en su mayoría, los materiales cerámicos presentan son: baja conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia a la compresión y dureza, fragilidad, elevada estabilidad química, etc ^[32]. Aun así, es posible que algunos cerámicos presenten características y propiedades atípicas a las antes mencionadas.

Existen diversas aplicaciones que los materiales cerámicos pueden tener, desde la cerámica tradicional utilizada para la construcción como ladrillos y baldosas, hasta la cerámica avanzada utilizada en componentes eléctricos y magnéticos. Las propiedades de los cerámicos están directamente relacionadas con la composición química y la microestructura de las piezas, las cuales permiten encontrar la aplicación y funcionalidad de estos ^[32].

Como se mencionó anteriormente, los cerámicos pueden clasificarse como tradicionales y avanzados, en los cuales las propiedades y aplicaciones permiten la división y clasificación de estos. La cerámica tradicional tiene por ejemplo piezas de gran volumen como ladrillos, baldosas, inodoros, vidrios y la clásica alfarería. Por otro lado, la cerámica avanzada hace referencia a cerámica especial o técnica en donde se exhiben propiedades químicas, térmicas, eléctricas, ópticas y/o magnéticas superiores. Se podría mencionar que la cerámica avanzada ha adquirido gran importancia en años recientes, mientras que la cerámica basada en arcillas (tradicional) ha sido trabajada por mucho tiempo ^[32].

La industria cerámica se considera como una industria multimillonaria con diversas áreas de producción tales como: el vidrio, cerámicos avanzados, cerámicas base arcillas, esmaltes, refractarios, etc. Se estipula que tienen ventas mundiales alrededor de los 100 mil millones de dólares por año [32]. La ciencia e ingeniería de materiales siempre está en la búsqueda de comprender el comportamiento y las propiedades finales de cualquier material a partir de comprender su estructura final, por lo que constantemente se está trabajando para desarrollar piezas cerámicas con propiedades superiores para la continua innovación industrial.

Los materiales cerámicos se pueden encontrar en estado natural en diversos lugares, tales como la arena de una playa e incluso en las rocas y gemas encontradas en montañas y/o minas. Por otra parte, también es posible fabricar productos cerámicos de uso cotidiano (pisos cerámicos, inodoros, platos, ladrillos, vidrios, etc.) hasta elementos utilizados para la industria de la electrónica (elaboración de microchips, aislantes eléctricos, sustratos, sensores, entre muchos otros) [32].

Al igual que otros materiales, los cerámicos se clasifican también con base en su arreglo atómico (estructura), los cuales pueden ser cristalinos (ordenamiento periódico) o de carácter amorfo (sin orden de largo alcance). Los materiales cerámicos cristalinos pueden a su vez ser clasificados como monocristalinos (a partir de un solo cristal) o policristalinos (a partir de muchos cristales) [32].

Como es conocido, existen tres enlaces interatómicos primarios (iónico, covalente y metálico) además de los de carácter secundario (Van der Waals), los cuales permiten a los átomos enlazarse unos a otros para la formación de un arreglo estructural característico de cada material. Es importante resaltar que gran cantidad de los materiales cerámicos, no presentan un único enlace primario para su arreglo estructural, en su mayoría presentan combinaciones de diversos enlaces (primarios y secundarios) y más comúnmente una combinación de enlaces iónicos y covalentes representativos en gran cantidad de silicatos [32].

Los materiales cerámicos abarcan un gran número de aplicaciones y siempre están en constante desarrollo para satisfacer la amplia demanda tecnológica. Algunos ejemplos de las áreas de trabajo de los materiales cerámicos son presentados a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1 Aplicación de los materiales cerámicos ^[32]

Función	Aplicación	Ejemplo de Cerámica
Eléctrica	Dieléctricos para condensadores y microondas	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₅ , Ba (Mg _{1/3} T _{2/3})O ₃ Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ BaTi ₄ O ₉ , Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ , Zr _x Sn _{1-x} TiO ₄ , Al ₂ O ₃
	Óxidos conductores	SnO ₂ (ITO) dopado con In
	Superconductores	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} (YBCO)
	Encapsulados eléctricos	Al ₂ O ₃
	Aisladores	Porcelanas
	Celdas de combustible de óxido sólido	ZrO ₂ , LaCrO ₃
	Piezoeléctrica	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT), Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
	Electroóptica	PLZT, LiNbO ₃
Magnética	Medio para grabación	γ -Fe ₂ O ₃ , CrO ₂ (casetes de “cromo”)
	Ferrolíquidos, tarjetas de crédito	Fe ₃ O ₄
	Circuladores, aisladores	Ferrita al níquel-zinc
Óptica	Inductores, imanes	Ferrita al manganeso-zinc
	Fibras ópticas	Dopado con SiO ₂
	Vidrios	Base de SiO ₂
	Láseres	Al ₂ O ₃ , almandinato de itrio y aluminio (YAG)
Automotriz	Iluminación	Al ₂ O ₃ , vidrios
	Sensores de oxígeno, celdas de combustibles	ZrO ₂
	Soporte catalítico	Cordierita
	Bujías	Al ₂ O ₃
	Neumáticos	SiO ₂
Mecánica Estructural	Parabrisas/ Ventanas	Vidrios base SiO ₂
	Herramientas de Corte	WC-Co cerámicas Silicio-aluminio-oxiniruro (Sialon) Al ₂ O ₃
	Materiales compuestos	Fibras de vidrio de sílice. SiC, Al ₂ O ₃
Biomédica	Abrasivos	SiC, Al ₂ O ₃ , diamante, BN, ZrSiO ₄
	Implantes	Hidroxiapatita
	Odontología	Porcelana, Al ₂ O ₃
	Imágenes de ultrasonido	PZT
Construcción	Edificios	Concreto Vidrios Muebles sanitarios PZT, B ₄ C
	Aplicaciones militares	
Otras	Materiales para blindajes	
	Sensores	SnO ₂
	Nuclear	UO ₂
	Procesamiento de metales	Vidrios para eliminación de desechos Refractarios basados en alúmina y en sílice, sensores de oxígeno, moldes de fundición, etc.
	Catalizadores	Óxidos Varios (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂)
Química	Filtración de líquidos y aire	
	Sensores	
	Pinturas, hules	
Doméstica	Azulejos, muebles para baños, línea blanca, utensilios para cocina, alfarería, artes, joyas	Arcillas, alúmina y cerámicas basadas en sílice, vidrios cerámicos, diamante, rubí, zirconia cubica y otros cristales.

El proceso de fabricación en la mayoría de los productos tradicionales cerámicos consiste principalmente en el procesamiento de polvos cerámicos (materias primas), los cuales sirven para generar la síntesis de los diversos materiales consolidados. La obtención de las diferentes materias primas (polvos), abarca regularmente procesos de triturado, molienda, separación de impurezas, mezclado de polvos (si se tiene más de un tipo) y tratamientos de secado [33-34].

Una vez que se obtienen las diferentes materias primas, estas pasan por un proceso de moldeado (conformado). Este proceso se puede realizar por medio de compactación, extrusión, suspensión en cinta, vaciado, entre muchos otros. El moldeado de las materias primas permite obtener una forma con dimensiones deseadas para el producto cerámico. Finalmente, la cerámica moldeada se densifica mediante un tratamiento térmico a alta temperatura denominado sinterización o quemado; y puede o no ser sometida la pieza final a ciertos procedimientos adicionales como rectificadas, pulidos, etc [33-34].

Los productos base arcillas, son considerados como uno de los grupos de la cerámica tradicional más importantes. Estas cerámicas han sido muy utilizadas para fabricar productos de uso doméstico tales como: ladrillos, sanitarios, utensilios, azulejos, entre muchos otros mostrados en la tabla anterior (Tabla 1). Gran cantidad de estos productos, se fabrican convencionalmente mediante un proceso de conformado, secado y sinterizado. En la mayoría de los casos, los parámetros de fabricación tales como: la temperatura máxima de sinterización, el tamaño de partícula promedio de las materias primas iniciales, los tiempos de permanencia en el horno, entre muchos otros; son factores importantes que permiten elaborar productos del tipo barro (baja vitrificación), otros del tipo gres (vitrificación moderada) e inclusive cerámicos conocidos como porcelanas (alta vitrificación) [33-34].

Muchas de las características que gobiernan las propiedades de los materiales cerámicos son: el tamaño promedio del grano, los bordes de grano, la cantidad y el tipo de porosidad presente, las fases cristalinas y/o amorfas en la microestructura final, etc. Los poros son considerados como uno de los defectos de mayor impacto presentes en un material cerámico policristalino. Estos defectos afectan negativamente las propiedades mecánicas del material,

sin embargo, si se buscan otras características como reducir la conductividad térmica (aislante térmico), la porosidad es de gran utilidad [33-34].

2.2. Baldosas Cerámicas

Como primer punto importante, las baldosas cerámicas se pueden definir según las normas UNE-EN y las normas ISO, como placas de pequeño espesor empleadas para el revestimiento de pisos y paredes, las cuales están compuestas inicialmente con material base arcilla y otros minerales [35]. Estas materias primas son sometidas a diversos procesos de fabricación tales como molturación, formado, tratamiento térmico de secado y sinterizado a una temperatura en la que se permita tener un producto cerámico con características necesarias para su aplicación [35]. El destino de uso y la aplicación de las baldosas (revestimiento de muros o pisos) están directamente relacionados con las propiedades técnicas finales, así como de sus características estéticas [35].

Las baldosas cerámicas se pueden clasificar con base en su absorción de agua y porosidad, en donde si se presentan elevadas porosidades (10-18% absorción de agua) se definen como azulejos y son ampliamente usados en revestimientos de paredes. Por otro lado, si presenta una absorción de agua menor (<3%) es lo que coloquialmente se conoce como pavimento de gres o “gres”, empleado para revestimiento de pisos. Por último, debido a la alta demanda global de productos con mejores propiedades tales como resistencia mecánica, a la helada, a la abrasión, así como más bajas porosidades, se han desarrollado novedosamente baldosas con mínima porosidad (absorción de agua $\leq 0.5\%$), las cuales son definidas como gres porcelánico y más comúnmente como porcelanatos muy utilizados para el recubrimiento de pisos [35].

Otra manera estética de clasificar a las baldosas es mediante su tonalidad, dentro de las cuales se distinguen los productos de color blanco (pasta blanca) y productos de color rojo (pasta roja) después del tratamiento térmico. Las propiedades finales del producto cerámico son establecidas por otros factores importantes durante su fabricación dejando como segundo plano, la tonalidad que este producto presenta. El contenido de compuestos colorantes en las materias primas, principalmente el óxido de hierro es lo que rige la diferencia entre las pastas

con tonos rojizos y las pastas con tonos blancos. Según una pauta muy establecida, si el contenido en peso de óxido de hierro en las materias primas es menor al 3%, son destinadas principalmente para el desarrollo de piezas de cocción blanca ^[35]. Más adelante, se hablará sobre las demás formas de clasificación de las baldosas.

La historia de las baldosas cerámicas es muy incierta, existen muchas fuentes que sugieren de manera muy independiente que el origen de las baldosas cocidas se remonta hasta el cuarto milenio antes de Cristo (4000 BC) en Egipto ^[36]. Sin embargo, existen otras fuentes autónomas que mencionan las antiguas civilizaciones de Mesopotamia y China como las primeras en fabricar baldosas. De cualquier forma, podemos intuir que las baldosas son un producto que ha sido ampliamente usado a lo largo de los años, debido a la posibilidad de encontrarlas aún en construcciones antiguas.

La industria de las baldosas cerámicas ha tenido grandes avances a través del tiempo, uno de los más importantes fue la adaptación de un proceso rápido de sinterizado denominado monococción, el cual sustituyó radicalmente al proceso tradicional de bicocción entre los años setenta y ochenta generando cambios formales en la producción de baldosas y reducción de costos. Otro gran suceso histórico en la industria de baldosas fue el desarrollo de los denominados porcelanatos (gres porcelánico), producto de alto valor agregado y con mejores propiedades que las baldosas convencionales y que surgió a finales de los años 70 en Italia. Finalmente, la introducción del horno de rodillos fue otro gran avance tecnológico en la industria de este sector cerámico que surgió, simultáneamente con los sucesos anteriores ^[12].

2.2.1 Materias Primas

Las principales materias primas que constituyen el cuerpo cerámico de una baldosa están clasificadas según su función. Existen los denominados materiales plastificantes, los áridos o de relleno, los fundentes, así como también los aditivos minoritarios extras y materiales auxiliares (opcionales) para el completo desarrollo del producto. Las baldosas cerámicas, al igual que muchos otros cerámicos del giro tradicional, están comúnmente conformados por las 3 materias primas previamente mencionadas (plásticas, áridos y fundentes), lo que permite definir al cerámico como un sistema triaxial. Los cerámicos triaxiales son sistemas

que han sido ampliamente estudiados a lo largo de los años y que además pueden encontrarse en disímiles productos tales como; utensilios de cocina, sanitarios, aisladores eléctricos, baldosas, entre muchos otros productos [5].

El sistema triaxial presente en las baldosas cerámicas está dado comúnmente por la combinación de cuarzo-arcilla-feldespato. Las arcillas actúan como material plastificante que, provee maleabilidad al cuerpo cerámico y facilita su formación, además de proporcionar resistencia en verde durante el proceso de conformado y aporta a la cristalización de la fase mullita después del proceso térmico [5]. Otra materia prima importante, que se utiliza para la reducción del efecto piropástico durante el sinterizado del cuerpo cerámico, así como agente preventivo por su resistencia al agrietamiento en la pieza durante el secado, es el denominado cuarzo, considerado como el material de relleno o árido por excelencia [5]. Por último, el material feldespático es utilizado como agente fundente, este material a temperaturas elevadas (>1000 °C), forma un líquido con alta viscosidad que permite disolver parcialmente otros minerales (cuarzo y arcillas) para formar una matriz vítrea y cristales de mullita, desarrollando así cuerpos cerámicos densos [5]. Más adelante se hablará más a profundidad de las generalidades de cada una de las materias primas utilizadas.

En la Figura 1, es posible identificar diversos productos cerámicos mediante un diagrama triaxial constituido por cuarzo-arcilla-feldespato, en donde es posible identificar los tipos de baldosas cerámicas (azulejos, gres, porcelanatos) además de otros productos cerámicos en el mercado [12].

En la literatura, es fácil encontrar una gran variedad de posibles formulaciones para fabricar baldosas cerámicas. Algunos autores sugieren, rangos de formulaciones típicas que constan principalmente de feldespato, arcilla y sílice, además de otras materias primas en más bajo porcentaje en peso, las cuales pueden observarse en la Tabla 2.

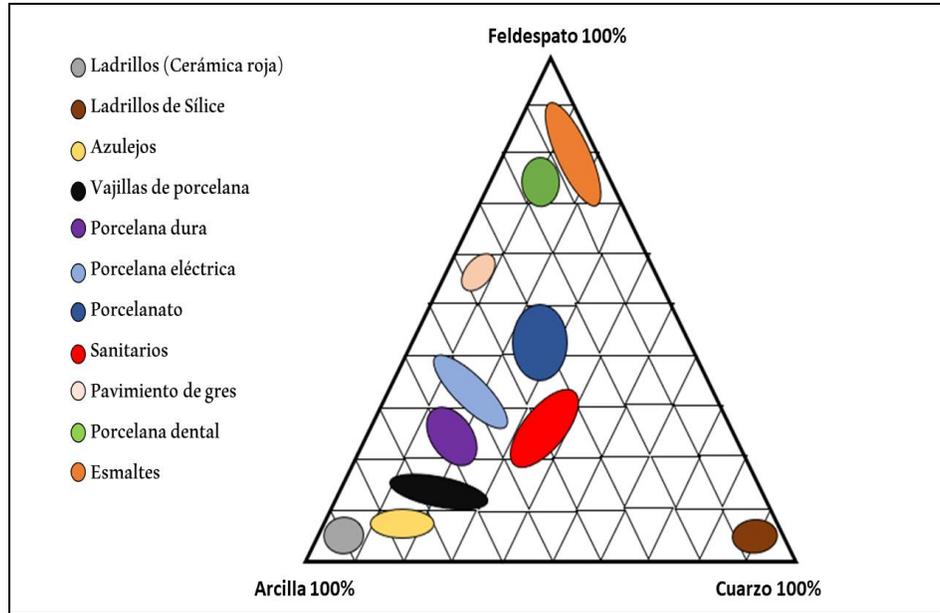


Figura 1 Ubicación de baldosas cerámicas en un diagrama triaxial cuarzo-arcilla-feldespato [12].

Tabla 2 Rango de formulaciones típicas para gres porcelánicos sugerido por autores.

Referencia	Formulación	Rango (% en peso)
[12]	Arcilla Ball Clay Feldespato Cuarzo i/o arena feldespática Caolín Fundentes enérgicos Pigmentos	25-55% 35-55% 0-20% 0-20% 0-4% 0-8%
[37]	Arcilla Plástica Feldespato Caolín Cuarzo Talco	27-32% 42-48% 12-18% 5-10% 0-3%
[38]	Arcilla Ball Clay y Caolín Cuarzo Feldespato/Talco	45-55% 25-40% 15-20%

Como se puede observar, cada autor sugiere una determinada formulación y rangos que pueden variar completamente unos respecto a otros. Esto nos podría dar a entender que cada formulación se utiliza para generar un determinado tipo de baldosa y para modificar ciertas propiedades en ellas. A continuación, se hablará detalladamente de cada una de las materias primas utilizadas para la fabricación de baldosas cerámicas.

2.2.1.1 Materiales Plastificantes

Dentro de la variedad de materias primas plastificantes existentes, las arcillas son las más utilizadas dentro de la industria de giro cerámico. Antiguamente, las únicas materias primas usadas en las civilizaciones antiguas para fabricar alfarería eran las arcillas plásticas naturales. Por otra parte, en la producción de cerámica más actual, existen diversas materias primas que juegan un papel fundamental, sin embargo, las arcillas siguen siendo ampliamente empleadas para casi cualquier producto de cerámica tradicional clásico y/o moderno ^[38-39].

Todos los depósitos naturales terrosos que poseen la propiedad de plasticidad se pueden asociar con el concepto de arcilla. Este material puede ser muy variante respecto a su composición química, ya que se producen en diversos depósitos de naturaleza versátil alrededor de todo el mundo y es sumamente raro encontrar dos depósitos que tengan exactamente el mismo tipo de arcilla. El principio de las arcillas se remonta a partir de la erosión de rocas ígneas primarias (pegmatitas, feldespato, granitos, entre otras) para formar las denominadas rocas secundarias (arcillas). Durante la erosión de las rocas primarias para formar las rocas secundarias ocurren diversas reacciones químicas como por ejemplo la hidrólisis del feldespato para formar un aluminosilicato hidratado y una base como KOH o NaOH, posteriormente ocurre una desilicación, la cual se entiende como la eliminación de la sílice del aluminosilicato hidratado en forma de sílice libre, para por último sufrir una hidratación que permite formar la arcilla y en otros casos minerales tales como la gibbsita ^[38-39].

El término plasticidad es difícil de interpretar y aún más complicado de medir adecuadamente, sin embargo, cuando se aplica a las arcillas se puede entender con tres simples puntos; 1) la posibilidad de las arcillas para absorber agua, 2) la facilidad del cuerpo

cerámico a deformarse después de absorber cierta cantidad de agua sin fracturarse al aplicarle presión y 3) la posibilidad de mantener la forma moldeada al liberar la presión aplicada. La plasticidad de las arcillas está directamente relacionada con aspectos fisicoquímicos entre el agua y las arcillas. Por lo tanto, se puede entender que la plasticidad dependerá directamente de la distribución y el tamaño de las partículas, de la estructura mineralógica, la disposición de intercambio de iones y la tensión superficial del agua [38-39].

Como pudimos observar anteriormente, las arcillas se pueden definir como aluminosilicatos hidratados que, además dentro de sus principales características, tienen una excesiva finura en sus partículas. Con la ayuda de diversas técnicas de caracterización (análisis térmicos, difracción de rayos-X, microscopía electrónica y óptica), es posible establecer que las arcillas son de tamaños muy pequeños en forma de escamas de minerales cristalinos [38-39]. En la Figura 2 es posible observar una imagen tomada por MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) a una muestra de arcilla de uso industrial en donde se pueden observar partículas de gran tamaño, posiblemente impurezas de cuarzo (indicado con círculos) rodeadas de partículas de menor tamaño en modo de escamas (indicadas con flechas).

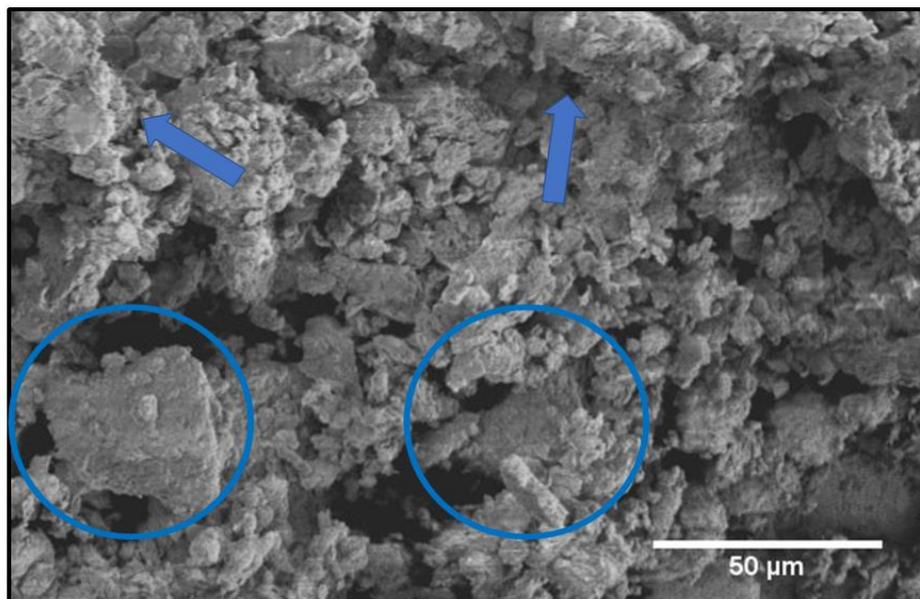


Figura 2 Imagen obtenida por MEB de muestra de arcilla.

La distribución de los átomos de oxígeno es básicamente lo que rige las diferentes estructuras posibles de las arcillas, además de los espacios tetraédricos, octaédricos y poliédricos. Existen grupos principales de minerales arcillosos, de los cuales se mencionarán 3 a continuación ^[38-39]:

- **Caolinita:** Es el grupo mineral más sencillo y su estructura está compuesta de átomos de oxígeno dispuestos para generar capas alternas de tetraedros de sílice y octaedros de alúmina, formando así el mineral más común denominado caolinita.
- **Montmorillonita:** El grupo de la montmorillonita presenta un esquema distinto. En este caso existe dos capas de tetraedros de sílice para cada uno de los octaedros de alúmina. En este tipo de arcillas se tiene una mayor cantidad de absorción de agua entre las capas, por lo tanto, son consideradas como arcillas expansivas.
- **Illita:** En el grupo de las illitas, a diferencia de las montmorillonitas, el agua no entra en la red y no se expande con tanta facilidad debido a la presencia de iones de potasio presentes entre las capas adyacentes, por lo cual son consideradas como arcillas de tipo no expansivas.

Las arcillas naturales comúnmente están constituidas por un solo tipo de mineral de arcilla específico; sin embargo, también es posible encontrar cantidades en menor proporción de algunos otros minerales de arcilla. El cuarzo, así como otro tipo de componentes no plásticos (feldespatos), se pueden encontrar en las arcillas debido a que, como se mencionó anteriormente, las arcillas se generan a partir de la erosión de rocas primarias y pueden existir restos intactos ^[38-39].

Los óxidos de hierro están frecuentemente presentes en las arcillas como impurezas. Además de compuestos de hierro, es posible encontrar minerales de calcio como la calcita, yeso y dolomita, compuestos de titanio tales como el rutilo, entre muchos otros compuestos (orgánicos/inorgánicos), los cuales son responsables de ciertas coloraciones en las arcillas, así como otras propiedades de interés ^[38-39].

Singer menciona una clasificación más enfocada con las propiedades y el uso de las arcillas en la industria, la cual se mostrará a continuación [39]:

Caolín: Los caolines o más rústicamente conocidas como arcillas de porcelana, son arcillas con tonos blanquecinos y que típicamente presentan una escasa plasticidad y una resistencia al fuego elevada. La industria cerámica se ha favorecido ampliamente del uso de esta arcilla; sin embargo, no es la única aplicación que tiene a nivel industrial. Otros sectores productivos, como las industrias del papel, caucho y textiles; utilizan estas arcillas como material de relleno.

Arcilla Ball-clay: Las arcillas que permiten una mejor trabajabilidad en el moldeo de las piezas cerámicas son las conocidas como arcillas de tipo Ball-Clay. Estas arcillas presentan impurezas orgánicas, lo que se refleja en una tonalidad más oscura en ellas, pero, posteriormente al proceso de cocción, migran a un color blanco o crema. La plasticidad y la refractariedad son características que rigen a este tipo de aluminosilicato hidratado, el cual es ampliamente utilizado en la fabricación de productos de cerámica blanca.

Arcilla para Gres: Las arcillas de este tipo permiten obtener un cerámico denso a temperaturas más bajas, aproximadamente a 1100° C debido a las impurezas fundentes en ellas. Son plásticas, pero sin mostrar demasiada contracción lineal después del sinterizado.

Arcilla Refractaria: El término arcilla refractaria se ha utilizado para representar a un sinnúmero de arcillas dentro de las cuales están: las arcillas refractarias plásticas, arcillas refractarias flint y semi-flint ampliamente utilizadas en la industria de refractarios. En general, este tipo de arcillas deben tener una alta resistencia al fuego (refractariedad) y, por lo tanto, tener contenidos bajos de álcalis y altos contenidos de alúmina. La participación de las arcillas refractarias en la industria cerámica se encuentra en productos refractarios, principalmente, en ladrillos refractarios, revestimiento de hornos e inclusive en otros productos cerámicos como sanitarios y en ciertas baldosas.

Arcilla con alto contenido de alúmina: En este tipo de arcillas se presentan minerales de alúmina hidratados tales como gibbsita y diásporos, además de la caolinita. En este tipo de arcillas se pueden tener valores altos de alúmina (>60%). Las mezclas de arcillas que contienen el mineral gibbsita se conocen como bauxitas, este tipo de minerales de alúmina brindan cierta refractariedad a las arcillas.

Bentonita: Este tipo de arcilla, tiene su origen a partir de la ceniza volcánica, y cuando esta se expone al agua, puede absorber el líquido fácilmente, lo que permite su expansión a más del doble (4 o 5 veces más) en comparación con su volumen en seco. El principal mineral constituyente de la bentonita es la montmorillonita, lo que nos permite asociarla con su alta plasticidad y su bajo punto de fusión. La principal aplicación de la bentonita es la de utilizarse como plastificante, la cual mejora radicalmente la plasticidad de otras arcillas y permite que sean utilizadas para la fabricación de moldes de arenas.

Además de las arcillas mencionadas, se tienen las arcillas para ladrillos, las arcillas para alfarería y materiales de construcción ricas en hierro, las arcillas rojas, arcillas loess, entre muchas otras y cada una con aplicaciones específicas [\[38-39\]](#).

Finalmente, existen otros dos minerales con estructuras laminares similares a las de las arcillas con algo de plasticidad; estos son los silicatos de magnesio hidratados, mejor conocidos como talco y la esteatita. Cuando se tienen bajos tamaños de partículas de estos minerales, facilita mucho más su moldeo en estado húmedo utilizando presiones relativamente bajas [\[38-39\]](#).

Como pudimos observar anteriormente, el talco a veces es agregado en la formulación de baldosas cerámicas, pero como sustituto de agente fundente más que de agente plastificante. En conclusión, las arcillas son el material plastificante más utilizado por excelencia debido a sus grandes variantes existentes.

2.2.1.2 Materiales Desengrasantes o Áridos

La principal función que tiene un material desengrasante o árido es la de reducir el tiempo de secado y la contracción final de la pieza cerámica a partir de modificar la plasticidad del cuerpo cerámico. El incremento en la resistencia mecánica de la pieza, tanto en estado en verde como después del sinterizado, también es otra aplicación que tiene este material [38-39]. Uno de los componentes áridos más importantes para la industria cerámica es la sílice.

A manera de introducción, el elemento químico con más abundancia en la superficie de la tierra después del oxígeno es el silicio. Este elemento se puede encontrar en la corteza terrestre tanto en forma de silicato (combinado con otros óxidos metálicos) como en su forma de óxido libre. La forma cristalina más estable de la sílice es el cuarzo; sin embargo, este compuesto tiene la peculiaridad de presentar polimorfismo (tridimita y cristobalita) a diferentes condiciones termodinámicas. Estos polimorfos son posibles encontrarlos en la naturaleza, pero para la industria cerámica no son tan relevantes como el cuarzo [38-39].

El cuarzo presenta su origen al igual que las arcillas de las rocas primarias, este compuesto pudo desarrollarse por sí mismo o derivarse como impureza de otros minerales. La procedencia de diversas rocas como la cuarcita, ganister y arenisca, así como las típicas arenas, podrían tener su desarrollo a partir de la acumulación de sedimentos de cuarzo. La intensidad de erosión que estas rocas sedimentarias presentaron rige características de relevancia como la forma de los granos de estos minerales [38-39]. La fórmula química que representa al óxido de silicio es SiO_2 .

Es relevante mencionar los efectos que tienen la temperatura sobre la sílice, como ya mencionamos la forma más estable es el cuarzo, sin embargo, esta se puede presentar en dos variantes: α -cuarzo a temperatura ambiente o en β -cuarzo si se calienta por arriba de $573\text{ }^\circ\text{C}$, esta transición de fase es de alto interés debido a que el cambio ocurre muy acelerado y además involucra un aumento en volumen. Esta transformación es reversible, por lo tanto, cuando baje la temperatura, esta volverá a su estado más estable de cuarzo-alfa. La sílice pura funde aproximadamente a $1710\text{ }^\circ\text{C}$, pero al ser calentada en presencia de algunas impurezas e inclusive con materias primas como el feldespato, tienden a reaccionar (formar eutécticos)

y disolverse a más tempranas temperaturas. La velocidad a la que esto puede ocurrir está determinada directamente por el tamaño de partícula, así como su estructura final [38-39].

Para terminar, es importante mencionar que uno de los principales componentes de los cuerpos cerámicos para la fabricación de baldosas, porcelana, sanitarios y otras cerámicas tradicionales es sin duda la sílice finamente molida (arena sílice o arena de cuarzo) [38-39].

2.2.1.3 Materiales Fundentes

Los materiales fundentes, tienen como propósito reducir la temperatura de sinterizado de los productos cerámicos a partir de incorporar minerales con puntos de fusión relativamente bajos en comparación con otros compuestos más refractarios. El feldespato en la industria es considerado como el material fundente por excelencia tanto para la fabricación de piezas cerámicas consolidadas como para el desarrollo de esmaltes. A causa de la procedencia del feldespato (mineral ígneo), este presenta puntos de fusión parcialmente bajos vinculados con mezclas en proporciones variables de aluminosilicatos alcalinos y/o alcalinotérreos (litio, potasio, calcio y sodio). En un sistema triaxial del tipo cuarzo-arcilla-feldespato como las baldosas, el feldespato se volverá líquido después de cierta temperatura de sinterización [38-39].

Una vez que el feldespato se transformó en líquido, tiene como función humedecer las otras partículas sólidas presentes en el sistema cerámico y unir las gradualmente a partir de la tensión superficial, además de rellenar la porosidad formada por los huecos que quedan entre las partículas y así densificar el material (proceso final) [38-39]. Más adelante, se detallará sobre cada uno de los pasos que ocurren durante la formación de la microestructura del sistema triaxial cuarzo-arcilla-feldespato y el efecto que tiene cada una de las materias primas durante el proceso de sinterización.

La naturaleza de los feldespatos y la cantidad de los diferentes minerales feldespáticos, son las principales características que gobiernan la temperatura a la que cierto tipo de feldespato comienza a fundir. Por otra parte, las temperaturas a las que funden los feldespatos también

se ven modificadas por impurezas, el tamaño de partícula, así como el efecto de otras materias primas en el sistema cerámico. Dentro de los diferentes tipos de feldespatos, los más renombrados y de uso comercial son el feldespato potásico, sódico, cálcico y ciertas combinaciones entre estos [38-39]. En la Tabla 3, es posible observar el nombre del mineral, el sistema cristalino y la fórmula química de distintos minerales feldespáticos.

Tabla 3 Características de ciertos minerales feldespáticos [39]

Mineral	Sistema Cristalino	Formula Química
Ortoclasa	Monoclínico	$(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$
Microclina	Triclínico	$(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$
Albita	Triclínico	$(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$
Anortita	Triclínico	$(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$
Plagioclasa	Triclínico	$([Na, Ca] \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$
Oligoclasa	Triclínico	$(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2) + (CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$

Como mencionamos anteriormente, los feldespatos se presentan más comúnmente como soluciones sólidas variables que en su forma pura; por lo tanto, en feldespatos comerciales es posible encontrar varios minerales feldespáticos (sódicos, potásicos, etc.) y algunos otros residuos. Los feldespatos sódicos presentan menores temperaturas de fusión que los potásicos, en consecuencia, son más utilizados para la fabricación de piezas cerámicas a menores temperaturas. Por último, es importante mencionar que existen en el mercado otro tipo de materiales fundentes tales como: la sienita nefelínica, la ceniza volante, la dolomita, etc [38-39].

2.2.1.4 Materiales Auxiliares

Además de las materias primas mencionadas anteriormente, existen otros materiales que, aunque no forman parte del producto final, son elementos fundamentales en la consolidación del cerámico. Dentro de los más destacados se encuentran: el agua, los floculantes, los defloculantes, lubricantes, agentes antiadherentes, entre otros [38-39].

El agua es una de las materias primas auxiliares de mayor relevancia para la cerámica debido a diferentes efectos que tiene sobre el cuerpo cerámico. Como ya sabemos, es considerada como el disolvente universal; por lo tanto, encontrar el agua de manera pura conlleva una gran dificultad, es común encontrarla casi siempre con impurezas salinas, carbonatos, cloruros y algunas veces con compuestos orgánicos. Por esta razón, siempre se busca filtrar el agua con el propósito de eliminar bacterias que puedan estar presentes y así mismo reducir las sales solubles que, aunque pudieran ser inofensivas para el agua potable (consumo), sí pueden actuar como floculantes o defloculantes [38-39].

El lavado de materias primas y la utilización como medio suspensivo son las principales funciones que tiene el agua en la industria de la cerámica. Por otra parte, el agua facilita mucho el moldeo del cuerpo cerámico durante su proceso de conformado. La plasticidad, como se mencionó previamente, es una propiedad de alta relevancia para las arcillas y es sumamente necesario un control de los iones presentes en el agua, ya que pueden modificar sustancialmente esta característica [38-39]. Como menciona Singer, se ha demostrado que un pH entre el 6 y 8.5 en el agua permite que la arcilla tenga una mayor plasticidad en el sistema cerámico [39]. Sin embargo, el pH en el agua varía según cada región, por lo tanto, es crucial que las industrias cerámicas estén constantemente midiendo el grado de acidez o alcalinidad en el agua para poder ajustarlo y ubicarlo en un pH adecuado para trabajar [38-39].

Los floculantes se emplean principalmente para aglutinar o unificar las partículas en la mezcla durante su procedimiento de conformado, debido a que muchas veces el cuerpo cerámico no presenta la suficiente resistencia en verde y plasticidad durante el moldeo de la pieza [38-39]. Como menciona Singer [39], la mayoría de los floculantes utilizados son de procedencia orgánica, por lo tanto, son calcinados durante el sinterizado a partir de los 400 y

500 °C. Dentro de la variedad de aglutinantes que existen, siempre es necesario evaluar diversas circunstancias durante la selección de uno u otro, por ejemplo, si el proceso de conformado se realiza en seco o con adición de agua [38-39].

Algunos floculantes de origen orgánico e inorgánico más usados son: las sales de calcio y magnesio, ácidos orgánicos como el vinagre, alginatos, caseína, dextrina, metilcelulosa, entre muchos otros compuestos [38-39].

Por otra parte, los defloculantes se utilizan cuando se busca una suspensión de partículas, evitando que estas se aglomeren y permitiendo desarrollar una suspensión más estable, reduciendo su viscosidad y modificando la reología de la pasta. Los defloculantes más conocidos son sales inorgánicas que ayudan a repeler partículas de arcillas que se acercan entre sí mediante la inducción de cargas repulsivas [38-39]. Además de los defloculantes inorgánicos, existen otros de carácter orgánico; sin embargo, debido a sus olores irritantes y desagradables, no han sido ampliamente implementados en la industria [39].

Entre los defloculantes más conocidos se encuentran: las sales de sodio y litio (carbonatos y silicatos), hidróxidos de litio y sodio, compuestos orgánicos como la monoetilamina, dietilamina, polivinilamina, piridina, etc [38-39].

Finalmente, existen también los lubricantes y agentes antiadherentes, los cuales se usan para lubricación tanto en los cuerpos cerámicos como en las caras de contacto de diversos mecanismos de fabricación. En el caso del prensado de productos cerámicos, los lubricantes aceitosos son los más empleados; sin embargo, es importante verificar que el uso de estos lubricantes no altere las cualidades del producto final [38-39].

Algunos lubricantes empleados en las industrias cerámicas son: el polietilenglicol, grafito, mezcla de aceites de petróleo y grasas como el queroseno, los estearatos de sales metálicas, etc [38-39].

2.2.1.5 Pigmentos

Inicialmente, el color final de un producto cerámico está regido por el color de las materias primas antes y después del sinterizado; sin embargo, el color es posible modificarlo mediante ciertos agentes colorantes o pigmentos. En la naturaleza, existen ciertos elementos que tienen cierta característica cromática dependiente de la valencia. Los elementos más utilizados para aportar ciertos colores a las pastas cerámicas son los elementos de transición tales como el titanio, cromo, hierro, cobalto, cobre, etc ^[38-39].

En la pigmentación de pastas cerámicas, es común usar sales y óxidos de los elementos antes mencionados, no obstante, el color final vendrá dado por factores como la estructura electrónica del elemento, la granulometría y composición de la materia prima, la temperatura de sinterización, la cantidad de óxido utilizado, así como el color natural de las materias primas iniciales del cuerpo cerámico ^[38-39].

Dentro de los compuestos más utilizados como pigmentos están: el óxido de cromo y níquel, utilizados para generar matices verdes, óxido de hierro para dar tonos anaranjados y rojizos, óxido de cobalto para dar tonalidades azules, óxido de cobre para generar colores como el negro, turquesa entre otros ^[38-39].

2.2.2 Clasificación de las Baldosas Cerámicas

Debido a la alta demanda de baldosas cerámicas y los diversos entornos a las que están expuestas, existe una amplia variedad de productos, por lo tanto, es de relevancia clasificar las baldosas según sus características finales como: la absorción de agua y el color después del sinterizado.

Las baldosas cerámicas pueden ser de igual manera clasificadas de acuerdo con diferentes parámetros tales como; según sus métodos de fabricación, sus tratamientos mecánicos adicionales, su destino de aplicación final, etc. A continuación, se mencionarán a detalle las formas más importantes de clasificación de las baldosas cerámicas comerciales.

2.2.2.1 Clasificación por Proceso de Fabricación

La primera categoría que vamos a mencionar es respecto al proceso de conformado. Las baldosas pueden ser fabricadas mediante el método de extrusión, por prensado (más común) o por otros métodos que no son tan comunes ^[8].

Las baldosas extruidas conforman el grupo A de la norma ISO 13006. El método de extrusión radica en trasladar una cantidad de pasta con cierta viscosidad llamada barbotina a través de un troquel que da como resultado un producto largo (placa, varillas, barras, etc.) de sección transversal definida que al final puede ser cortado con longitudes específicas ^[8,40].

Otro tipo de conformado es el prensado, el cual se ajusta al grupo B, específicamente el prensado uniaxial (el más utilizado), el cual consiste en una compactación de polvos secos o semi-secos que generan una presión uniaxial en una de las caras del material a través de una prensa hidráulica con cierto molde. Este método de conformado es uno de los más efectivos debido a la fácil repetitividad del producto, ya que aumenta la producción rápida de las baldosas. Otra variante al prensado uniaxial es el isostático, el cual es un método de igual manera de compactación, sin embargo, en este se aplica presión sobre múltiples direcciones y se usa mayormente para cerámicos con geometrías más complejas ^[8,40-41].

Por último, se encuentra la clasificación C en la cual, se abarca cualquier otro método de conformado fuera de los dos antes mencionados. Dentro de los cuales se encuentran el históricamente método de colado, muy empleado para secar materiales utilizando el yeso y un molde con cierta geometría específica. Es importante mencionar que existen muchas otras variantes de métodos de conformado, sin embargo, los más empleados son los antes citados ^[8,40-41].

La principal diferencia que radica entre usar un método de moldeado u otro, se encuentra en las propiedades finales de las baldosas, así como el acabado en el relieve de estas después del conformado ^[35, 40-41].

Otra forma de clasificación respecto a su fabricación es la variante de cocción. Las baldosas cerámicas pueden ser sinterizadas mediante un solo proceso denominado monococción, a través de dos segmentos por bicocción o inclusive hasta 3 pasos o más. El proceso de cocción consiste principalmente en someter al producto a una temperatura específica mediante un ciclo térmico predeterminado con el objetivo de generar reacciones químicas que generen cambios en la microestructura del producto y permita la densificación de este [41].

El proceso de monococción es el más utilizado y consiste únicamente en realizar un solo proceso de sinterizado, el cual puede ser por cocción rápida o lenta y es uno de los procesos más solicitados en las industrias debido a que permite reducir radicalmente los tiempos de producción y así mismos costos. Tanto en el caso de las baldosas no esmaltadas como esmaltadas, el calentamiento por monococción es el más usado [35,41].

Para el caso de la bicocción, este consiste en dos procesos de calentamiento durante la fabricación que de igual manera pueden ser de cocción rápida o lenta. La bicocción es utilizada igualmente en algunos casos de baldosas esmaltadas, en donde primeramente se sinteriza el cuerpo cerámico a cierta temperatura, y posteriormente se agrega el esmalte y se calienta nuevamente a una temperatura predefinida [35,41].

En casos poco frecuentes, es posible encontrar 3 o más procesos de cocción debido a tratamientos estéticos y/o características superficiales adicionales en las baldosas [41].

2.2.2.2 Categoría por Tratamientos Adicionales

Como mencionamos en el apartado anterior, las baldosas pueden ser esmaltadas (GL) o no (UGL) [8,35]. El esmalte consiste en la aplicación de un vidriado extra sobre la superficie de la pieza cerámica con la función de otorgar mayor brillantez, tonalidades específicas y una superior resistencia química [35].

Además del esmaltado, es posible que las baldosas tanto esmaltadas como no esmaltadas sean tratadas con otros procedimientos adicionales tales como: pulidos, rectificadas, etc.

2.2.2.3 Categoría en Función de su Destino

Finalmente, la categoría en función de su destino depende principalmente de la utilización de las baldosas para el revestimiento de pisos/pavimentos o paredes y el entorno en el que se encontrarán.

Las baldosas del tipo gres y gres porcelánico son principalmente empleadas como recubrimiento de pisos y en menor proporción como revestimiento de paredes, tienen propiedades mecánicas altas, resistencias adecuadas a las heladas, entre otras propiedades que las hacen atractivas para entornos muy desafiantes, siendo las de gres porcelánico las de mayores propiedades debido a la reducción significativa de la porosidad durante el sinterizado ^[35].

Por otra parte, los azulejos son usados más comúnmente como revestimiento de paredes; estos deben presentar una estabilidad dimensional elevada que estará relacionada con su porosidad alta. Debido a su facilidad de absorber agua a través de las fases vítreas, los azulejos pueden presentar problemas de cuarteos o curvaturas si se llegan a humedecer, por lo tanto, es necesario que los azulejos presenten una mayor contribución de fases cristalinas que fases amorfas en su microestructura ^[35].

En resumen, las baldosas pueden ser clasificadas según su destino de aplicación en función de su nombre comercial como el gres, gres porcelánico y azulejo. Como se mencionó anteriormente, la principal propiedad que difiere a unas baldosas de otras es la relación de porosidad y absorción de agua, que está a su vez, es asociada a la cantidad de fase vítrea generada durante el proceso de sinterizado. Para entornos donde se exponen a las baldosas al contacto con el agua y otros desgastes físicos, sobre todo en exteriores (pisos y paredes), se busca que la porosidad sea lo más baja y con una alta resistencia mecánica. La cantidad de fases cristalinas, la porosidad y la fase vítrea están directamente ligadas a los parámetros de fabricación y las materias primas iniciales de cada baldosa ^[35].

Por ello, la selección de las materias primas más adecuadas y la cantidad de óxidos alcalinos, como el feldespato (agente fundente), es un factor determinante para la obtención de microestructuras con cierta porosidad deseada [35, 41].

2.3. Microestructura de las Baldosas Cerámicas

Como es conocido, la microestructura de cualquier material está estrechamente ligada a las propiedades que estos presentan. Anteriormente, mencionamos que las baldosas cerámicas están conformadas por un sistema cuarzo-arcilla-feldespato (triaxial) que es sometido a un tratamiento térmico denominado sinterización, en donde ocurren reacciones químicas que dan como resultado una microestructura conformada por fases cristalinas y una fase amorfa.

La microestructura que presenta una baldosa cerámica puede ser muy variable y está en función de parámetros como, por ejemplo: los tamaños de partículas iniciales, el proceso de conformado, la composición química de las materias primas, la temperatura máxima de sinterizado y los tiempos de homogenización. Todos estos factores influyen en la cantidad de fases cristalinas y fase amorfa que se pueden presentar en la microestructura, además de proporcionar diferentes valores de propiedades físicas que permiten clasificar las baldosas en azulejos, gres y gres porcelánico [13].

En general, la microestructura de un sistema cerámico triaxial después del sinterizado consta de granos de cuarzo residuales, fase cristalina mullita y una matriz vítrea proveniente del feldespato. Las reacciones que se desencadenan durante el proceso de sinterizado típico en un sistema cuarzo-arcilla-feldespato son mencionadas a continuación [13,42-43]:

- Reacción endotérmica correspondiente a la deshidroxilación de la arcilla entre 500 y 600°C para formar metacaolín.
- Transformación de cuarzo- α a cuarzo- β alrededor de los 573°C mediante una reacción endotérmica.
- Reacción endotérmica entre 950 y 1000°C debido a la transformación del metacaolín a γ -alúmina del tipo espinela + sílice amorfa.
- Formación de fase líquida >1000°C proveniente del material feldespático.

- Cristalización de la mullita primaria ~1000°C
- Formación de mullita secundaria ~1200°C

Para entender lo que ocurre durante el proceso de sinterizado, es importante definir el término sinterizado, el cual consiste en un tratamiento térmico que transforma un material cerámico altamente poroso o mezcla de polvos en un cuerpo cerámico denso. En las baldosas cerámicas, ocurre un proceso de sinterización llamado vitrificación, el cual se denomina así debido a la formación de una fase líquida que densifica el material a partir de un flujo viscoso y una cantidad suficiente de líquido que permite rellenar los espacios porosos entre las partículas sólidas [13,42-43].

La vitrificación es el método de sinterización más común en la cerámica tradicional basada en arcillas. Durante el sinterizado ocurren diversos cambios físicos y químicos como mencionamos anteriormente, además de cambios de forma. A partir de este proceso, se forma un vidrio de silicato con cierta viscosidad que fluye hacia los poros debido a la acción de las fuerzas capilares. Durante el enfriado, el producto final se transforma en un cuerpo cerámico sólido denso, con el vidrio adherido a las partículas sólidas [13,42-44].

Durante la vitrificación, la cantidad y viscosidad del líquido deben de ser tal que permita la densificación requerida final y que a su vez se logre dentro de un tiempo razonable sin que exista una deformación en el cuerpo cerámico debido a la fuerza de la gravedad. La cantidad de líquido necesario para producir una densificación completa por vitrificación está directamente relacionada con la distribución del tamaño de partícula para mejorar la densidad de empaquetamiento. Además del tamaño de partícula, la composición de la mezcla inicial son parámetros que controlan la viscosidad del líquido y la tensión superficial del vidrio. Todos estos factores son claves determinantes durante el proceso de sinterizado [44].

Al igual que la fase amorfa, existen otras fases como la mullita primaria, secundaria y el cuarzo (grueso) que no reaccionó en la microestructura. La formación de la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) surge a partir de la reacción de la sílice amorfa y la espinela formada. Los cristales de mullita se clasifican en primarios, secundarios e inclusive se pueden formar

cristales de mullita terciaria; la formación de un tipo u otro depende de la microregión desde la cual se formó. Los cristales de mullita tienen morfologías y tamaños distintos. Para el caso de la mullita primaria (tipo I), ocurre a partir de la descomposición de los aglomerados arcilla restantes ~ 1000 °C los cuales forman cristales cuboidales finos (<0.5 μm). Por otra parte, la mullita secundaria (tipo II) se origina a partir de las regiones en las que partículas de feldespato se mezclaron adecuadamente con la arcilla i/o donde el feldespato ha penetrado los aglomerados de arcilla, permitiendo formar cristales alargados en forma de aguja. Finalmente, la mullita terciaria (tipo III) se forma a partir de las áreas mezcladas de arcilla fina, feldespato y cuarzo; y muestran cristales del tipo agujas similares a la mullita del tipo II, pero con una relación de aspecto mucho mayor debido a la presencia de un líquido más rico en álcalis que favorece al crecimiento de estos cristales ^[12,45-47].

En general, la cuantificación de fases presentes en una baldosa cerámica varía en función de la composición de sus pastas iniciales (roja o blanca), su contenido de sílice y álcalis, así como los parámetros de fabricación. De acuerdo con Dondi ^[21], las pastas más comunes para gres porcelánico con mediano contenido de sílice presentan en promedio un 55-65% de fase amorfa, de un 12 a 16% mullita y de 20 a 25% de cuarzo, además de cantidades pequeñas de otras fases. Por otra parte, las pastas con menor cantidad de sílice tienden a presentar mayores cantidades de fase amorfa. Ya, por último, se menciona que los porcentajes de mullita no varían radicalmente para los diferentes tipos de pastas y que solo se forma la mitad de mullita que se debería formar según su contenido de alúmina.

En la Figura 3, es posible observar la microestructura de una baldosa cerámica mediante una imagen tomada por MEB, donde es posible observar granos de cuarzo embebidos en una matriz vítrea y defectos como la porosidad y algunas grietas. En este caso particular no fue posible observar la mullita debido a que no se atacó químicamente la muestra.

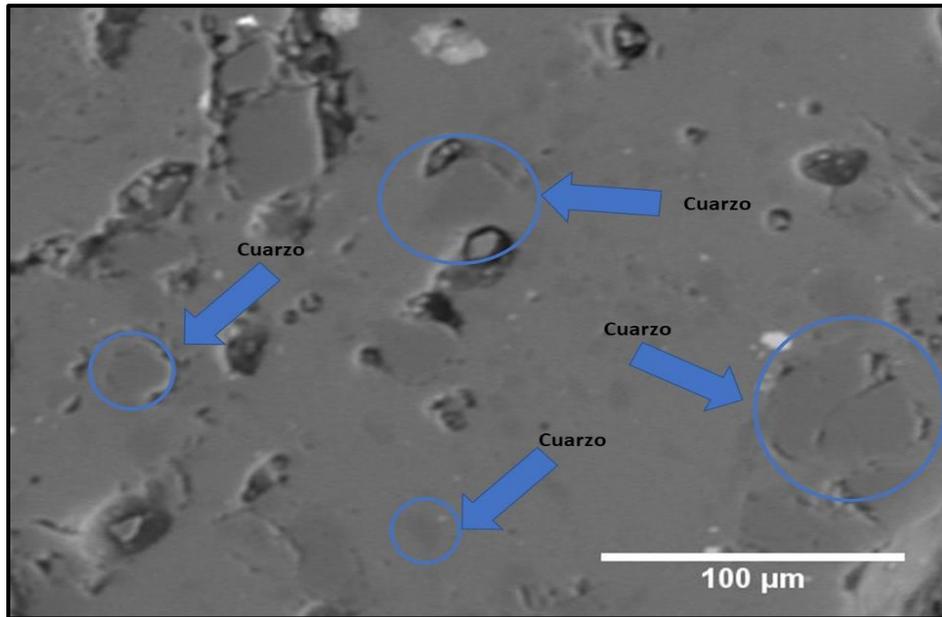


Figura 3 Microestructura típica de una baldosa cerámica.

2.4 Relación Propiedades-Microestructura en las Baldosas Cerámicas

Retomando lo mencionado anteriormente, la microestructura de una baldosa está estrechamente ligada a las propiedades finales que estas tienen. Dentro de las principales propiedades que se evalúan en las baldosas cerámicas están las mecánicas y físicas.

En esta sección, se mencionarán algunos estudios que asocian las propiedades de las baldosas cerámicas con la microestructura que estas presentan. Por otra parte, se señalarán los valores estándar según las normas que se solicitan para diversas propiedades en las baldosas, de acuerdo con su clasificación final.

Gil y colaboradores ^[48] estudiaron la porosidad presente en la microestructura final de baldosas del tipo gres porcelánico. En el estudio, se mencionan primeramente los dos tipos de porosidades que se encuentran presentes en la microestructura de los sistemas triaxiales cuarzo-arcilla-feldespato. Por una parte, se tiene la porosidad abierta debida a la

deshidroxilación de las arcillas, la cual es la que está asociada a canales (orificios) irregulares que se intercomunican entre ellos con un tamaño usualmente inferior a los 5 μm . Por otro lado, se tiene la porosidad cerrada, la cual se genera a partir del relleno de la porosidad abierta mediante la fase líquida, la cual va cerrando gradualmente la porosidad abierta, dejando poros cerrados de tamaños diversos distribuidos sobre la matriz cerámica después del sinterizado. Dentro de la porosidad cerrada, se pueden clasificar como porosidad cerrada fina a los tamaños de poros pequeños y porosidad gruesa, cuyo tamaño de poro suele ser mayor a 10 μm .

La porosidad cerrada gruesa es la responsable de la variación de la resistencia al manchado en las baldosas porque en estos orificios se aloja la suciedad, esta porosidad está directamente relacionada con la evacuación de los productos volátiles que se encuentran en las materias primas. Además de los poros mencionados anteriormente, se alude a otro tipo de porosidad irregular encontrada en las fronteras de grano del cuarzo que, generalmente, es llamada porosidad interparticular. Esta última porosidad es formada debido a la distinción en los coeficientes de dilatación que existen entre la fase cristalina cuarzo y la matriz vítrea, que al enfriarse quedan separadas formando cavidades ^[48].

En conclusión, este estudio menciona que cada porosidad tiene su efecto directo en las propiedades de las baldosas. Se sugiere que la porosidad, de carácter interparticular, son las principales responsables en la reducción de la resistencia mecánica en las baldosas debido a que los poros actúan como concentradores de esfuerzos que permiten la fractura de la pieza con mayor facilidad ^[48].

Por otra parte, Márquez y colaboradores ^[49] estudiaron la influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y físicas de una baldosa cerámica del tipo gres porcelánico. En el estudio, se hace referencia a la propuesta en la publicación de Zoellner ^[50] en donde se menciona que la resistencia mecánica de un cuerpo triaxial del tipo porcelana está directamente relacionada con la cantidad de mullita presente en su microestructura.

En el estudio de Márquez ^[49] se plantearon varias conclusiones, dentro de las más importantes están: (1) la porosidad abierta es un factor importante en el comportamiento de la resistencia a la flexión, (2) la porosidad cerrada no es determinante en la resistencia a la flexión final, (3) se reafirmó la hipótesis sobre la cantidad de mullita presente en la microestructura demostrando que una mayor cantidad de esta fase, da como resultado una mayor resistencia mecánica, (4) las partículas de cuarzo no influyen sobre la resistencia a la flexión final, (5) la microdureza Vickers y el módulo de elasticidad se comportan de manera similar a la resistencia a la flexión lo que demuestra que estas propiedades depende de los mismos factores, (6) la densidad aparente afecta la resistencia a la flexión de la misma forma que la porosidad abierta de la pieza debido a que son propiedades que están directamente relacionadas y (7) la resistencia a la flexión de las muestras, aumenta respecto al incremento de la relación de aspecto de las agujas de la mullita tipo II.

Por otro lado, existen estudios respecto a las partículas de cuarzo en el sistema triaxial típico de una porcelana. Braganca e investigadores ^[51] estudiaron el efecto de la distribución de tamaños de partículas de cuarzo sobre la microestructura. Dichos autores encontraron que la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura aumenta representativamente con la adición de un 25% en peso de cuarzo como material de relleno. Por lo anterior, mencionan que, mediante un tamaño de partícula más fino, tanto la resistencia mecánica como la tenacidad a la fractura aumentan notablemente hasta llegar a un punto máximo en el cual después vuelven a disminuir un poco las propiedades. Esta variabilidad en las propiedades se sugiere que ocurren debido a un mecanismo de endurecimiento por esfuerzos residuales y las microgrietas generadas a partir de los diferentes coeficientes de expansión térmica entre las partículas de cuarzo y la matriz vítrea, además de la transformación de fases del cuarzo, durante el enfriamiento.

El estudio de Mattyasovszky ^[52] sugiere que, si las partículas de cuarzo son muy gruesas, se puede generar una falla debido a la interconexión entre microgrietas de tamaño considerable y reducir sus propiedades mecánicas, por otra parte, si las partículas son muy finas, los esfuerzos residuales generados son de menor intensidad y no logran someter a la matriz a un reforzamiento adecuado.

Al igual que los estudios anteriores, muchos autores ^[49,53-55] reafirman la idea sobre la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre las partículas de “cuarzo ($\alpha \approx 15-26 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y la matriz vítrea ($\alpha \approx 5-8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)”. Por lo tanto, se propone que se generan esfuerzos residuales a compresión en la matriz actuando como reforzamiento. Esto último lo podríamos interpretar como una posible hipótesis que indica un incremento en las propiedades mecánicas a partir de un reforzamiento en la matriz.

Finalmente, Carty ^[56] en su artículo menciona otra posible hipótesis, además de las antes mencionadas. “La hipótesis de refuerzo mediante la dispersión de partículas”; en esta propuesta se menciona que la dispersión adecuada de partículas afecta la propagación de grietas y el posible fallo (Griffith flaws), permitiendo así el incremento en las propiedades mecánicas. Finalmente, podemos concluir que existen 3 posibles hipótesis que pueden explicar el comportamiento mecánico de una baldosa cerámica a partir de las fases cristalinas resultantes:

- El reforzamiento por dispersión de partículas.
- El reforzamiento por cantidad de mullita en la microestructura.
- El reforzamiento por la variación entre coeficientes de expansión térmica.

Además de las fases cristalinas, la fase vítrea formada a partir del proceso de sinterización es otro punto importante de estudio para explicar las propiedades finales de una baldosa cerámica. La densificación final de una baldosa cerámica está directamente ligada a la fase líquida que se genera durante el sinterizado. La viscosidad del líquido es un factor clave durante el relleno de los poros en el transcurso del proceso de fabricación. Por lo tanto, la porosidad de la microestructura final de una baldosa cerámica está ligada a la viscosidad del líquido formado y por consiguiente a las propiedades finales de la baldosa ^[56].

En un primer estudio ^[57], Espósito y colaboradores estudiaron el efecto del uso de nefelina-sienita como posible agente fundente, permitiendo así la sustitución del feldespatos típico. En sus resultados, encontraron que, debido al alto contenido de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ en la nefelina-

sienita (>14%) en comparación al feldespató (9-12%), se desarrolló un mejor comportamiento de sinterización en las piezas, permitiendo obtener una baldosa con una absorción de agua por debajo del 0.5%. Demostraron que la presencia de nefelina-sienita favorece la formación de microestructuras más homogéneas con presencia de poros más pequeños. Se concluyó que al agregar la nefelina-sienita redujo la viscosidad de la fase vítrea, lo que dio como consecuencia un incremento en la contracción lineal de la pieza y un mejoramiento en el sinterizado y propiedades finales.

Suvaci ^[58] en el 2010, estudió el efecto de la viscosidad en la microestructura de una baldosa cerámica y su relación con la resistencia al manchado. En su investigación encontró que la relación de Na₂O/ K₂O afecta la viscosidad de la fase líquida, mediante la cual, si la relación aumenta, la viscosidad disminuye. Como ya se mencionó, la disminución en la viscosidad juega un papel fundamental en el desarrollo de la microestructura final, por lo tanto, una variabilidad en esta permite modificar notablemente ciertas propiedades como la resistencia al manchado. Sus resultados, concluyeron que, en efecto, si existe una modificación en la composición inicial (especialmente en la cantidad de formadores de fase líquida), la viscosidad será un parámetro que variará. Finalmente, se menciona que la viscosidad debe tener un valor intermedio, por una parte, no deber ser muy viscosa porque desarrollara una microestructura altamente porosa, pero a su vez, no debe presentar muy baja viscosidad debido al fenómeno de deformación pirolástica que se pudiera presentar en la pieza.

El contenido de la fase vítrea en la microestructura y su conexión con las propiedades mecánicas en los sistemas triaxiales ha sido objeto de estudios, ya que existe mucha controversia. Correia ^[59] y colaboradores sugieren que existe una relación estrecha entre la cantidad de fase vítrea y ciertas propiedades mecánicas. Sin embargo, otros estudios afirman que una cantidad grande de fase vítrea reduce la resistencia mecánica considerablemente ^[12,60].

Otras propiedades como la conductividad térmica, absorción de agua, la resistencia química, características superficiales y hasta propiedades estéticas como el brillo; son regidas por la porosidad que presenta la microestructura del sistema triaxial. Sánchez ^[61] estudió el efecto

de la microestructura de un gres porcelánico pulido sobre las propiedades mecánicas y superficiales. En su estudio, se encontró que las propiedades de la calidad superficial en términos de brillo y resistencia al manchado presenta una correlación inversa con la porosidad. Por lo tanto, se observó que el nivel de brillo de la muestra pulida se redujo linealmente con el aumento de la porosidad.

Wimuktiwan ^[62] recientemente investigó el efecto del aumento de la porosidad mediante un agente poroso (PMMA) en la microestructura de un porcelanato y su relación con las propiedades mecánicas, físicas y térmicas. Entre sus resultados encontraron que el aumento en la porosidad de las muestras promovió la reducción de la conductividad térmica, mientras que la resistencia mecánica se veía afectada en función del alto grado de porosidad en las muestras. Otros resultados obtenidos de gran interés, fueron la densidad y la absorción de agua del cuerpo cerámico. Para el caso de la absorción de agua, se encontró que tendió a aumentar su valor respecto a la base con la adición de grandes cantidades de PMMA (10-20%), por lo que se concluyó que existe una correlación directa entre la porosidad abierta del material y la absorción de agua. La densidad, por otro lado, presento valores más bajos con la adición de grandes cantidades del agente, debido a que aumento la porosidad de las baldosas cerámicas.

Finalmente, en esta sección se hace referencia a los valores mínimos establecidos por las normas para diversas propiedades en las baldosas. Recordando un poco el apartado de clasificación de las baldosas cerámicas, estas se clasifican como ya sabemos por su método de conformado (A-extrusión y B-prensado) y con base en la absorción de agua y porosidad ($\leq 3\%$ Grupo I, $3 < \leq 10\%$ Grupo II y $> 10\%$ Grupo III); los grupos I y II a su vez se divide en dos subgrupos cada uno con valores superiores o inferiores al 0.5% ($I_a \leq 0.5\%$ y $I_b > 0.5\%$) de absorción de agua para el grupo I y 6% ($II_a \leq 6\%$ y $II_b > 6\%$) para el grupo II. Por lo tanto, un gres porcelánico (absorción de agua $\leq 0.5\%$) fabricado mediante prensado en seco, tendrá una clasificación correspondiente a “BI_a” ^[8].

Para el caso de los revestimientos de paredes, los grupos III y IIb son los más utilizados. Con respecto a los revestimientos para pisos (pavimentos), los grupos I y IIa son los más empleados comercialmente. Como podemos observar, existe una gran diversidad de baldosas cerámicas, por esta razón, sus requerimientos varían para cada caso [8,63]. En la Tabla 4, se observan la clasificación, algunos requerimientos y características finales de diferentes tipos de baldosas cerámicas según la norma ISO-13006.

Tabla 4 Clasificación, algunos requerimientos y características de diferentes tipos de baldosas [8]

Clasificación (ISO-13006)	Absorción de Agua (%)	Método de Conformado	Módulo de Ruptura Mínimo (MPa)	Resistencia a la Abrasión Profunda (mm ³)	Esmalte	Resistencia al manchado	Resistencia a Productos Químicos Domésticos
AI	E≤3%	Extrusión	23	≤275	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
AI _{a-1}	3%<E≤6%	~	20	≤393	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
AI _{a-2}	~	~	13	≤541	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
AI _{b-1}	6%<E≤10%	~	17.5	≤649	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
AI _{b-2}	~	~	9	≤1062	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
AIII	E>10%	~	8	≤2365	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
BI _a	E≤0.5%	Prensado(Seco)	35	≤175	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
BI _b	0.5%<E≤3%	~	30	≤175	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
BI _a	3%<E≤6%	~	22	≤345	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
BI _b	6%<E≤10%	~	18	≤540	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB
BIII	E>10%	~	15-12	~	No esmaltada	ISO 10545-14	Mínimo UB
~	~	~	~	~	Esmaltada	Mínimo Clase 3	Mínimo GB

2.5 Proceso de Fabricación de Baldosas Cerámicas

En esta sección se analiza el proceso de manufactura de las baldosas cerámicas típico en la industria y sobre algunas generalidades que conlleva la terminación de este producto. Los procesos que conllevan la fabricación de las baldosas cerámicas están siempre en función del tipo de baldosa que se va a producir y pueden variar en algunas cosas el proceso. Típicamente, la fabricación generalizada de las baldosas comprende (Figura 4) los siguientes pasos ^[35,64]:

- Preparación de materias primas
- Conformado del cuerpo cerámico
- Secado
- Esmaltado
- Cocción o sinterizado
- Clasificación y empaquetamiento

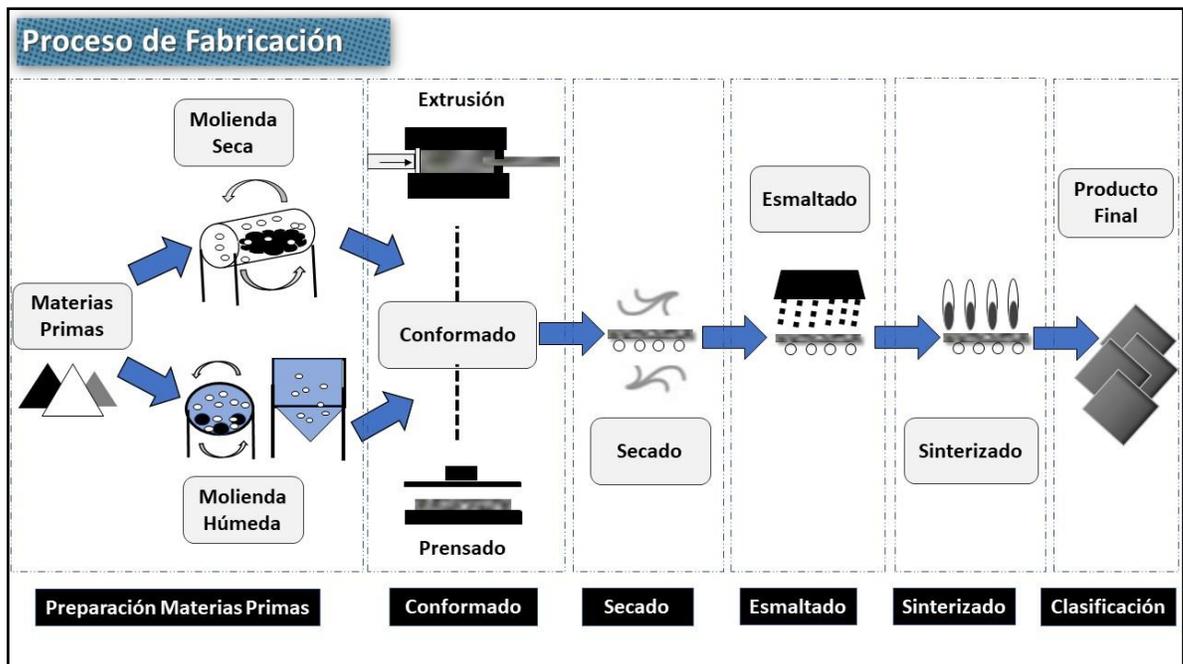


Figura 4 Proceso de fabricación de baldosas cerámicas.

2.5.1 Preparación de Materias Primas

La preparación de las materias primas consiste, inicialmente, en la selección adecuada de los minerales a utilizar para la formulación buscada, y su tratamiento previo (molienda) para pasar al proceso de conformado. La manufactura de baldosas cerámicas tiene típicamente dos procedimientos para la preparación de materias primas: el primero es el denominado “método húmedo” y el segundo es el “método seco” [65-66].

- El método húmedo: tanto para las baldosas esmaltadas como no esmaltadas, se considera como el más empleado a nivel industrial. El proceso consiste en la mezcla de materias primas con una cantidad razonable de agua que pasan por un proceso donde hay un molino de bolas y permite la fragmentación de aglomerados y la reducción de tamaño de las partículas, generando así suspensiones con considerable contenido de agua y que presentan baja viscosidad. Después de generar las suspensiones acuosas, son depositadas en finos polvos mediante un proceso conocido como secado por atomización para la siguiente etapa de producción (conformado). Según se comenta en diversos estudios, el alto consumo de energía y el uso del agua en cantidades grandes, son desventajas que presentan este método [65-66].
- El método seco: consiste en la fragmentación de aglomerados utilizando molinos de bola, pero con la diferencia de usar un porcentaje muy pequeño de agua, algunas veces nulo en comparación a la vía húmeda. Para el caso del método seco, como no se forman suspensiones acuosas, factores como la viscosidad ya no son de relevancia. Para este método en específico, las arcillas con alta plasticidad son las más atractivas y el consumo de agua es notoriamente más bajo [65-66].

Las principales diferencias entre el método seco y el húmedo radican en: (1) el tamaño de partícula final; en el método húmedo se obtienen polvos más finos que el método seco, (2) la homogeneidad de la mezcla de las materias primas; la vía húmeda logra un mayor grado de mezcla a comparación de la ruta seca, (3) la morfología de las partículas obtenidas en el proceso de secado por atomización son de carácter más esférico que las generadas por la vía seca, (4) las impurezas producidas; el método seco suele tener mucha mayor problemática en

este punto que la ruta húmeda y finalmente (5) la lisura de los productos finales tiende a ser menor en el proceso de fabricación por vía seca debido al tamaño de las partículas [67].

2.5.2 Conformado del Cuerpo Cerámico

La fase del conformado es una de las de mayor relevancia durante la fabricación de las baldosas cerámicas, ya que otorga las dimensiones de la pieza. Dentro de los métodos de conformados más típicos para la fabricación de baldosas se encuentran el prensado, el proceso de extrusión y el proceso de colado. En este apartado se hablará sobre los procesos típicos de conformado [68].

1) Prensado: como se mencionó anteriormente, el prensado consiste en una compactación de las materias primas (polvos) en un molde específico. El prensado se puede clasificar de dos maneras, el prensado uniaxial; la presión únicamente se aplica sobre una sola dirección del cuerpo cerámico y el prensado isostático; el cual conlleva una presión aplicada sobre cualquier dirección del cuerpo cerámico mediante un molde flexible [68].

El prensado es catalogado como uno de los procesos de fabricación de cerámicos más utilizados en la industria. Este proceso de conformado es ampliamente empleado para la producción de diversos productos cerámicos tales como: baldosas, materiales refractarios, abrasivos, herramientas de corte, electro-cerámicas, etc [68].

En la fabricación de productos con espesores muy pequeños y altas relaciones de aspecto (superficie/espesor) el prensado uniaxial es el más recomendado, por lo tanto, es el método por excelencia para la conformación de baldosas cerámicas de todo tipo. Como analizamos en el apartado anterior, la preparación de las materias primas es de suma importancia para el proceso de conformado. Esto es debido a que el prensado requiere una distribución de polvos adecuada durante el relleno del molde, así como un tamaño de partícula adecuado para generar baldosas con densidades uniformes [68].

2) Extrusión: el conformado por extrusión es un método de moldeado con plasticidad típico en la industria cerámica. La plasticidad de la pasta cerámica está en función del tipo de arcilla

que se utiliza, así como el uso de aditivos extras. Una de las ventajas que tiene el conformado por extrusión es la fácil repetitividad del producto y la rapidez de producción. El conformado por extrusión, como se apuntó anteriormente, consiste en hacer pasar una pasta cerámica con cierta plasticidad mediante un molde que forma un cuerpo cerámico de sección transversal constante, el cual pasará a una etapa de cortado para dar una longitud deseada ^[68].

El moldeo por extrusión debe presentar una pasta cerámica con cierta reología definida debido a que esta propiedad gobierna ciertas características finales como la microestructura (defectos) de la pieza y la contracción dimensional de estas. Características como el grosor y el peso de las muestras pueden variar de cantidades mínimas (gramos/milímetros) hasta magnitudes significativas (kilogramos/centímetros) ^[68].

3) Colado: el método de conformado por colado tiene la característica de ser un método más común, utilizado constantemente en la fabricación de piezas con alta complejidad en sus dimensiones, además de ser utilizado en baldosas cerámicas, se utiliza en la fabricación de productos sanitarios, materiales refractarios y cerámica técnica. En este proceso de conformado, la pasta cerámica con alto contenido de agua es colocada en un molde poroso con ciertas dimensiones, típicamente de yeso. El agua de la mezcla migra hacia la porosidad del molde, mediante un efecto conocido como capilaridad, dando como resultado en la superficie del molde una capa de partículas ^[68].

Dentro de las principales ventajas del colado se encuentran: la posibilidad de formar piezas con diferentes formas (complejas) a un bajo costo de producción. Una de las más grandes desventajas que se tienen, es la baja tasa de producción que se maneja respecto a otros métodos de conformado ^[68].

Las baldosas cerámicas pueden ser fabricadas por diversos métodos y parámetros durante el conformado, sin embargo, las baldosas del tipo gres porcelánico (mayor producción) son fabricadas continuamente mediante el proceso de conformado por presión uniaxial. Es importante mencionar que este prensado se hace en seco comúnmente, por lo tanto, la pasta cerámica no debe exceder del 5-7% de humedad. En la literatura, es posible encontrar

diferentes valores de presión aplicados a las baldosas, sin embargo, se menciona que un intervalo común está entre 30-55 MPa. Por otro lado, es relevante referir que el uso de presiones altas conlleva un alto consumo energético, por lo que el costo de las baldosas del tipo gres porcelánico dependerá de este factor ^[69].

2.5.3 Secado

Un proceso que tiene un alto consumo energético en la industria de las baldosas cerámicas es el secado. Eliminar la humedad de las piezas es el principal objetivo que tiene el proceso de secado, esto con el objetivo de mantener un producto con cualidades aceptables. La cantidad de humedad presente en las piezas es lo que dictamina la velocidad y el tiempo de secado, así como la temperatura del aire utilizado. La contracción lineal de las piezas es una característica que se desarrolla debido a la aproximación de las partículas entre ellas, así mismo la porosidad del cerámico es algo que se modifica simultáneamente. Los defectos como las grietas se pueden producir durante la contracción del cuerpo cerámico. Los gradientes de temperatura entre el interior y la superficie de este, favorece el desarrollo de estas fisuras, por lo tanto, es un proceso que debe ser monitoreado constantemente ^[70].

2.5.4 Esmaltado

La aplicación de capas delgadas (75-500 μm) de vidrio sobre la superficie de las piezas, es la actividad que se implementa para el desarrollo de cerámicas esmaltadas, la aplicación de este vidriado, proporcionan cambios positivos en las propiedades finales (color, impermeabilidad, resistencia química, etc.) del producto. Las fritas, son la principal materia prima utilizada para el desarrollo de baldosas esmaltadas, estas son colocadas en las piezas en estado verde, para después someterlas a un proceso térmico ^[71]. Es importante mencionar que la utilización de esmaltes conlleva tomar en cuenta criterios como: la viscosidad del esmalte, los coeficientes de expansión y la tensión superficial para que estos sean funcionales.

Por último, es importante mencionar que, dentro de la industria de las baldosas cerámicas, también existen las baldosas que no son esmaltadas durante su proceso de fabricación, las cuales sufren otros tratamientos finales en la superficie como los rectificados y pulidos.

2.5.5 Sinterizado

El sinterizado o cocción, es el mecanismo que permite la consolidación/densificación del producto cerámico final. Las baldosas cerámicas son sinterizadas a través de hornos de tipo túnel u hornos eléctricos, dependiendo de la infraestructura de las plantas donde se producen. La sinterización es una técnica básica en la industria cerámica, sin embargo, también es utilizada en diversos materiales como los metales, cermets, etc. Algunos de los parámetros importantes a considerar durante el sinterizado para desarrollar una microestructura adecuada son: (1) composición química de polvos, (2) tamaño y forma de partículas, (3) la compacidad del polvo prensado, (4) temperatura de sinterizado, (5) duración del sinterizado, (6) la atmosfera presente en el horno, entre muchos otros [68,72].

El mecanismo de sinterización en los productos cerámicos puede ocurrir en presencia de fases líquidas o sin presencia de estas. La cantidad de fase líquida desarrollada durante el proceso de sinterizado es el rasgo que permite diferenciar entre la sinterización en fase líquida, sólida y la vitrificación. Para la sinterización en fase líquida, la cantidad de líquido formado es bajo en porcentaje de volumen, a diferencia del proceso de vitrificación, donde está es más abundante. Por otra parte, en la sinterización en estado sólido, es prácticamente nula la presencia de fase líquida. Durante el desarrollo de las baldosas, el proceso de sinterización que ocurre es la “vitrificación”. La microestructura obtenida al final del proceso térmico consiste en fases cristalinas embebidas en una fase amorfa con porosidad baja, esto ocurre debido a que el líquido permite rellenar los espacios entre las partículas más refractarias y la consolidación sucede por la inserción del líquido en los intersticios permitiendo así la solidificación del cerámico durante la etapa de enfriamiento [68,72].

Al inicio del sinterizado, las piezas cerámicas tienen una porosidad relativamente alta, sin embargo, conforme el sinterizado se va llevando a cabo, los poros se van reduciendo, lo que implica que existirá una contracción en la pieza final, al igual que durante el proceso de secado. Una de las desventajas que pudiera existir durante el proceso térmico es la deformación elevada de la pieza, por lo tanto, se evalúa la contracción dimensional buscando que esta no sea excesiva para obtener las dimensiones finales lo más cercanas a las requeridas [68,72].

La presencia de fases líquidas ayuda en gran medida a la densificación del material cerámico. Durante el sinterizado por vitrificación, además del desarrollo de la fase líquida, existen otras reacciones que toman lugar. Por lo tanto, los parámetros de gran importancia durante el sinterizado por vitrificación tomando en cuenta el líquido son: (1) el contenido de fase líquida formada, (2) la viscosidad del líquido, (3) la facilidad de humectación de los sólidos y (4) la solubilidad de los sólidos en el líquido, etc [68,72].

Las interacciones que ocurren entre el líquido y el sólido forman reacciones que pueden ser de carácter sólido, con fusión congruente e incongruente y de reacción débil entre el sólido y el líquido. La posible modificación de las fases cristalinas y la ausencia de nuevas es una característica que se puede desarrollar en el primer caso. La aparición de nuevas fases cristalinas es característico de la reacción de carácter sólido con fusión incongruente. En el caso de las reacciones débiles entre el líquido y sólido, el líquido toma el papel principal de formar la matriz durante el enfriamiento, en la que las fases cristalinas sin reaccionar únicamente se han adherido a la matriz amorfa [68,72].

El tipo de baldosa que se va a fabricar influye en la selección de los parámetros de sinterizado (temperatura, tiempos de homogeneización y rampas de calentamiento). En los antecedentes, se pueden encontrar baldosas que se fabricaron con temperaturas desde los 950 °C hasta temperaturas alrededor de los 1280 °C, además se pueden encontrar tiempos de permanencia en el horno (ambiente-temperatura máxima-ambiente) desde los 30 minutos hasta las 45 horas [63,72]. Las propiedades mecánicas de las baldosas cerámicas se ven influenciadas por la cantidad de grietas y defectos en su estructura, por lo tanto, el control de la liberación de gases es necesario durante la etapa de sinterizado.

2.5.6 Clasificación y Empaquetado

El control de calidad (visual/automatizada) en las baldosas cerámicas, es la última etapa del proceso para continuar con el empaquetado. Este control se hace con la finalidad de encontrar defectos en el producto para poderlos clasificar como primera calidad, segunda calidad y las rechazadas. Por último, son empaquetadas y distribuidas para su venta [64].

2.6 Optimización de los parámetros de Fabricación

A lo largo de los años, se han demostrado notables estudios asociados con la mejora de las propiedades en las baldosas cerámicas a partir de la modificación de los parámetros de fabricación correspondientes a la temperatura de sinterización, presión de conformado, rampas de calentamiento y enfriamiento, tamaño de partículas, en incluso la modificación de diferentes materias primas alternativas y la composición química.

1) Temperatura de sinterizado y rampas de calentamiento:

La temperatura de sinterización es uno de los parámetros de fabricación más importantes. La densidad final de una baldosa cerámica depende principalmente de la temperatura de cocción. En un estudio que se realizó a una formulación típica de gres porcelánico (50% arcilla, 40% feldespato, 10% cuarzo) se reveló que, las temperaturas de sinterización afectan directamente las propiedades de absorción de agua, la resistencia a la flexión y la microdureza; el trabajo evaluó 3 temperaturas diferentes de cocción 1200, 1250 y 1300 °C. Los resultados mostraron valores de 5, 4.3, 1.4% correspondiente a la absorción de agua, una resistencia a la flexión de 36, 38 y 41 MPa y una microdureza de 5.4 ,5.6 y 5.8 MPa correspondientemente a las temperaturas de menor a mayor. Estos cambios en los valores están relacionados con el aumento de la temperatura de cocción, lo que provoca una disminución en la viscosidad de la fase vítrea, lo que permite reducir la porosidad del cuerpo cerámico. Además, se sugiere que la temperatura óptima de sinterización se alcanza entre 1250 °C y 1330 °C, después de reducir la porosidad abierta a un valor mínimo ^[73].

En otro estudio ^[74], se buscó obtener una absorción de agua mínima y la mejora en las propiedades mecánicas mediante el estudio de diferentes temperaturas de sinterización y rampas de calentamiento. Las temperaturas de sinterización evaluadas fueron 1210, 1220, 1230 °C con rampas de calentamiento que van de 40, 50 y 60 °C/min y tiempos de homogeneización a la temperatura máxima de 6 minutos. Dentro de sus resultados, descubrieron que cada grupo de combinaciones mostraba absorciones de agua por debajo del 0.2% y porosidades abiertas con valores menores de 0.45% típicos de un gres porcelánico. La mejor combinación mostrada fue a 1220 °C con una rampa de calentamiento de 40 °C/min

en donde se presentó la porosidad total mínima (0.03%), una absorción de agua de 0.01% y una resistencia a la flexión de 60.08 MPa. Los investigadores mencionan que, una vez obtenida la porosidad mínima del sistema, si se aumenta la temperatura de sinterizado, la presión generada por el gas ubicado dentro de los poros cerrados tenderá a expandir los poros y, por lo tanto, la porosidad total se incrementaría. Además, el estudio mostró variaciones en la cuantificación de las fases (mullita, cuarzo y fase vítrea) presentes, variando en función de la rampa de calentamiento y la temperatura de sinterización. Finalmente, los autores mencionan que el incremento en la resistencia mecánica puede ser debido principalmente a la reducción en la porosidad total.

Nuevamente, Gültekin ^[75] estudió el efecto de la temperatura de sinterización en la evolución de las fases y la porosidad de un gres porcelánico típico. La investigación evaluó nueve temperaturas de sinterización (1150-1230 °C) en incrementos de 10 °C, al igual que los estudios anteriores, se relacionaron los valores de absorción de agua respecto a la temperatura de sinterización. Dentro de sus resultados, el estudio menciona que, a la temperatura de 1230 °C, existe la mayor cantidad de fase vítrea y la mullita, lo que sugiere que a esta temperatura las fases cristalinas como la albita y el cuarzo reaccionaron mayormente formando parte de la fase vítrea. Por otra parte, la porosidad total de los sistemas mostró valores más pequeños en las muestras, donde la temperatura de sinterización era mayor.

Por su parte, Andre L de Silva ^[76] evaluó el efecto del espesor sobre la microestructura y propiedades de las baldosas cerámicas; sin embargo, en su estudio también se evaluaron diferentes temperaturas de sinterizado (1180, 1200, 1220 °C) con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 40 °C/min. Al igual que los estudios anteriores, se concluye que las altas temperaturas de sinterización repercuten directamente en los valores bajos de porosidad abierta y absorción de agua. Además, la resistencia a la flexión muestra un aumento notorio asociado a una temperatura de cocción más alta (1220 °C).

2) Presión de Conformado:

La presión de conformado es otro paso fundamental en la fabricación de baldosas cerámicas. El espesor de las baldosas está directamente relacionado con la presión aplicada. En este apartado, se describe el efecto de la presión de moldeo sobre la tecnología y las propiedades de las baldosas cerámicas. En el artículo de Pérez ^[69], se investigó el efecto de la presión de conformado en baldosas que fueron sinterizadas a 1280 °C, las presiones a evaluar fueron de 10, 20, 30 y 40 MPa, dentro de sus resultados se mostraron que, la absorción de agua y la resistencia a la flexión se veían modificadas favorablemente mediante el aumento en la presión de conformado. Estos aumentos en la resistencia a la flexión y la reducción en la absorción de agua se atribuyen a que existe una mayor densificación en las baldosas, lo que se podría entender como una reducción en la porosidad de las muestras. El mejor resultado que se observó en la resistencia a la flexión fue la muestra con mayor presión de moldeo.

En el estudio realizado por Pérez ^[14] se evaluaron diferentes presiones de moldeo (20, 40, 60, 80 y 100 MPa) con diferentes espesores; el tiempo de aplicación de la presión fue de 1 minuto con una temperatura de sinterizado de 1200 °C en todas las muestras. Los resultados mostraron que las baldosas fabricadas con presiones menores de conformado presentan una mayor porosidad y un aumento en el porcentaje de absorción de agua. El trabajo sugiere que, los valores bajos de absorción de agua están en función de las altas presiones de conformado, esto debido a que las presiones elevadas promueven la reducción del espacio entre partículas, lo que se reflejaría en una menor porosidad, una mayor densificación en la microestructura y una contracción lineal más alta. Se evaluó la resistencia a la flexión en probetas sin sinterizar, se concluyó que, al incrementar la presión de conformado, se promueve un aumento en la resistencia de las piezas en verde. Por otra parte, en el libro de Fahrenholtz ^[77], se menciona que; una presión de conformado superior a los 100 MPa repercutiría negativamente en los productos cerámicos con alta relación de aspecto, produciendo gradientes de presión y otros defectos que pueden reducir la calidad de las piezas finales después del prensado y sinterizado.

3) Tamaño de partículas y rampas de enfriamiento:

Uno de los defectos más representativos en las baldosas cerámicas, son las grietas que se encuentran en la microestructura; las partículas de cuarzo que no reaccionaron durante el sinterizado cambian su volumen durante la etapa de enfriamiento debido a la transformación de fases, lo que provoca las grietas en el contorno de los granos de cuarzo, en donde si las grietas están interconectadas la fractura de la pieza puede ocurrir más fácilmente.

Junior ^[78] estudió el efecto de los tamaños de partícula del cuarzo y diferentes rampas de enfriamiento (0.1 °C/s y 9.5 °C/s) en las propiedades mecánicas de porcelanatos. En la discusión de sus resultados, se determinó que existe un tamaño mínimo de partícula que permite aumentar propiedades como el módulo elástico y reducir el tamaño del defecto (natural flaw size). Sin embargo, también mencionan que ir a tamaños de partículas más bajos puede ocasionar un efecto negativo en las propiedades mecánicas; esto debido a que el exceso de pequeñas partículas de cuarzo en avanzado estado de disolución, dan origen a interfaces ricas en sílice amorfa entre la matriz y la partícula, disminuyendo así el mecanismo de refuerzo. Por otra parte, el estudio indicó que las velocidades de enfriamiento más rápidas aumentan las propiedades mecánicas de los porcelanatos, debido a que someten a esfuerzos macroscópicos residuales compresivos a la superficie. Finalmente, el estudio cita a otro autor ^[51] el cual menciona que la presencia de partículas grandes de cuarzo en la superficie y la interconexión de las microgrietas depende de factores probabilísticos; por lo tanto, el reducir el tamaño de partícula permite reducir la probabilidad de que esto suceda.

De igual manera, Souza ^[79] estudió el efecto del tamaño de las partículas de cuarzo. En su proyecto, evaluó dos tamaños de partículas promedio (2 y 18 μm). Sus resultados, demostraron que las muestras con tamaño de partículas más finas manifestaban una densidad mayor y un porcentaje de contracción lineal mayor. Por lo tanto, el valor de absorción de agua se reducía en función de la porosidad que presentaba. Este fenómeno sugirió que ocurrió probablemente a que las partículas más finas pudieron ser disueltas más fácilmente que las partículas de mayor tamaño, dando lugar a una cantidad de líquido más grande y en consecuencia una densificación más completa.

4) Composición Química:

El rápido y constante desarrollo de la industria de las baldosas cerámicas y su búsqueda por reducir los costos, minimizar los defectos más frecuentes asociados con la fabricación de estas y la formación de baldosas más atractivas (mejores propiedades), ha llevado a una constante investigación sobre la importancia de las materias primas y su composición química. Un estudio ^[180] evaluó diez formulaciones diferentes donde; se variaron el contenido de feldespato y cuarzo para baldosas de tipo gres; se utilizó arcilla del tipo Ball-Clay, pegmatita y cuarzo para conformar el cuerpo cerámico. Todas las muestras tenían una rampa de calentamiento de 70 °C/hr. Sus resultados explican que la adición del feldespato reduce la temperatura de sinterización y disminuye el rango de sinterización. La contracción lineal máxima se redujo al aumentar el contenido de desengrasantes (cuarzo). Finalmente, la composición más atractiva (temperatura de sinterización más baja) se muestra para una cantidad de cuarzo reducido.

Por otra parte, Zanelli ^[20], examinó las fases vítreas de una baldosa del tipo gres porcelánico, el estudio incluyó un análisis exhaustivo de 93 porcelanatos; 40 de estos fueron de formulaciones típicas de varios fabricantes y 53 fueron tomadas de lotes industriales moldeadas en una línea piloto a nivel laboratorio. En su investigación, se menciona que las formulaciones típicas para el desarrollo de un porcelanato contienen de 30-40% de arcillas, 45-55% de feldespato y de 5-20% de cuarzo. En sus observaciones, se apunta que el contenido de alúmina de la fase vítrea tiene una repercusión directa en el comportamiento del sinterizado. Se menciona que la cantidad de mullita que se presenta en la microestructura, es un factor clave para relacionar el contenido de Al_2O_3 en la fase vítrea, para el caso de los cuerpos cerámicos, donde el contenido de mullita va de 4-6% da lugar a una fase líquida alta en alúmina; la cual presenta una mayor viscosidad y tensión superficial. Por el contrario, los cuerpos cerámicos con contenido de mullita elevados 10-14%, tendrán una fase líquida con menos cantidad de alúmina, por lo tanto, tendrá una tensión superficial y viscosidad más baja. Por último, el artículo concluyó que factores como la cinética de sinterización, la deformación piropástica y rendimiento técnico (propiedades mecánicas, tribológicas y funcionales) están gobernadas principalmente por la fase vítrea en la microestructura.

Otro artículo ^[81], se centró en determinar la influencia de la composición de baldosas de porcelana en el rendimiento mecánico de las baldosas sinterizadas. En este trabajo, se elaboraron 7 composiciones de acuerdo con una mezcla triaxial (caolinita, cuarzo y albita) con una rampa de calentamiento rápida (70 °C / min de 25 a 500 °C, y 25 °C / min de 500 °C a la temperatura máxima de sinterizado) con una temperatura de sinterización entre 1210 y 1260 °C y un tiempo de homogeneización de 6 minutos, seguido de un enfriamiento dentro del horno.

El estudio anterior brinda información sobre las materias primas; la caolinita en el cuerpo cerámico aporta una mayor densidad aparente en las muestras, sin embargo, adiciones superiores al punto crítico de caolinita ya no promueven el aumento de densidad, pudiendo ocasionar inclusive un efecto inverso. Se menciona que la temperatura de densificación máxima se ve determinada por el contenido de material feldespático (albita), ya que las otras materias primas tienen más carácter refractario. La porosidad total, por último, no cambia significativamente con las diferentes composiciones; sin embargo, la porosidad superficial reflejada después del pulido aumenta significativamente al aumentar el cuarzo ^[81].

Vale destacar que Dondi e investigadores ^[21] realizaron un estudio sobre la composición química de 26 baldosas del tipo porcelanatos elaboradas en Italia. En su investigación, clasificaron las composiciones de las baldosas en tres segmentos: (1) las que contienen un contenido de sílice mayor al 71% (alto) y una relación de Al_2O_3/SiO_2 menor al 0.29%, (2) las de contenido medio de sílice de entre el 68-70% y una relación de Al_2O_3/SiO_2 entre el 0.29-0.31% y por último (3) la que tiene un contenido de silicio menor al 68% (bajo) y una relación de Al_2O_3/SiO_2 mayor al 0.31%. Dentro de sus conclusiones, mencionan que el contenido de mullita formada en la microestructura es la mitad de la que podría formarse durante el sinterizado, a partir de todo el contenido de alúmina presente en la pasta cerámica. Se menciona que la composición química no tiene una relación directa con la densidad de las baldosas (2.3-2.4 g/cm³). Sin embargo, las propiedades mecánicas aumentan si se tiene una densidad alta. Finalmente, se menciona que el contenido de mullita se asocia con resistencias mecánicas mayores en las baldosas.

5) Materias Primas Alternativas:

La búsqueda de materiales alternativos es una de las áreas de investigación en las baldosas cerámicas que presenta más interés, dentro de sus objetivos se encuentran, buscar la sustitución de materias primas convencionales por alternativas que permitan reducir los costos de producción, reducir la contaminación y conservar o aumentar ciertas propiedades. Con estos importantes objetivos, los residuos industriales tienen un mayor interés por la comunidad al momento de seleccionar un posible candidato como materia prima alternativa. Arjona ^[82] desarrolló una investigación sobre el uso de polvo de vidrio como sustituto del feldespato para la manufactura de porcelanatos. Los diferentes porcentajes de polvo de vidrio, como sustituto del material feldespático, fueron del 25 y 50% en peso. Se descubrió que la adición de polvo de vidrio en las formulaciones causaba una disminución en la resistencia a la flexión y a su vez, un aumento en la absorción de agua. Una observación considerable fue que el polvo de vidrio ayudaba a reducir la temperatura de sinterización alrededor de 150 ° C.

Cremades ^[83], estudió el efecto del empleo de lodos residuales (producidos en los tratamientos de agua potable) y su posible reciclaje para la fabricación de baldosas cerámicas. En este trabajo, se evaluaron porcentajes en peso de lodo (0-70%) como material alternativo para formar suspensiones que, posteriormente, pasarían por un método de conformado por extrusión. Los resultados indicaron que, a mayor porcentaje de lodo, la porosidad total de las muestras aumentaba, de modo que, la resistencia a la flexión disminuyó conforme el aumento del porcentaje en lodo; estos resultados se le atribuyeron a la porción de carbonatos presentes en el lodo, lo que se reflejaría en un mayor volumen en los poros formados durante el sinterizado de las baldosas en comparación con las formulaciones sin sustitución. El estudio recomienda que, si se busca tener una aplicación como revestimiento de pisos, no debería pasar del 15-20% de sustitución.

De igual manera, Amin ^[84] estudió, la posibilidad de utilizar lodos residuales como materia prima para producir pisos en la industria de baldosas cerámicas. Los residuos de lodo se incorporaron en porcentajes de 5% hasta 35% a una composición típica para baldosas. La presión de moldeo fue de 30 MPa y se sinterizaron a diferentes temperaturas (1050, 1100,

1120 y 1150 °C) con un tiempo de homogeneización de 15 minutos. Entre sus resultados fundamentales encontraron que propiedades como la absorción de agua y la porosidad aparente aumentaban en función de la cantidad de lodo adicionado; esto se debió, a que el lodo contenía mucho material orgánico que dejaba como consecuencia porosidad y además al reducir la cantidad de feldespato por la sustitución del lodo, provocaba una menor vitrificación en la microestructura. Por otra parte, en el artículo se menciona que las adiciones de alrededor del 7% de lodo y una temperatura de sinterización de 1150 °C; lograban cumplir con los requisitos de las normas ISO para la fabricación de baldosas con absorciones de agua <10%.

Guzmán ^[85], por otro lado, estudió la ceniza producida por la paja de arroz (RSA) como posible material alternativo para remplazar los materiales no plásticos (fundente y relleno) utilizados en la fabricación de baldosas del tipo gres porcelánico. En su investigación, se evaluaron 17 combinaciones distintas en donde se sustituyó la RSA entre 0-25% en peso sobre la formulación estándar mediante el método DOE. Las muestras fueron conformadas con una presión de 39.2 MPa por presión uniaxial, fueron evaluadas con diferentes temperaturas de sinterizado (1140-1260 °C). Los resultados mostraron que la RSA en todas las combinaciones desarrollaron una absorción de agua apropiada (<0.5%) y una resistencia a la flexión adecuada (>35 MPa) para baldosas de tipo porcelanato. Por otra parte, sí existieron combinaciones con altos contenidos de RSA (>25% en peso) en las que el procesamiento y algunas propiedades se vieron afectadas (densidad), debido a la introducción de mayores sustancias generadoras de gas (Fe_2O_3 , Cl y LOI).

Luo ^[18], evaluó la posible aplicación de las cenizas volantes de carbón (CFA), un residuo sólido producido en China, para la producción de baldosas cerámicas. La fabricación de las baldosas se realizó sustituyendo las materias primas convencionales por la CFA; se llevó a cabo una activación alcalina de la ceniza volante, donde se regularon la velocidad de calentamiento, la agitación y la temperatura dentro del reactor, para posteriormente agregar las soluciones de CFA y NaOH. Las suspensiones se filtraron, se lavaron y se secaron para realizar el prensado uniaxial correspondiente y finalmente la sinterización del cuerpo cerámico. Además, se evaluaron diferentes temperaturas de sinterización en las baldosas. En

sus hallazgos encontraron que la mejor muestra, fue la baldosa modificada con CFA que fue sinterizada a una temperatura de 1100 °C, esto debido a que presentó el módulo de ruptura más elevado (50.1 MPa). De igual manera, presentó la densidad más alta de 2.5 g/cm³ y la absorción de agua más baja (0%). Esto se explicó, debido a que las baldosas fabricadas a partir de cenizas volantes activadas con álcali, permite tener un mayor contenido de Na₂O a partir de la zeolita e hidroxisodalita, permitiendo así una mayor densificación de la muestra a una temperatura más baja.

Pazniak ^[86], investigó el efecto de los residuos de la roca granítica (GRM) y el basalto sobre la microestructura y propiedades de un gres porcelánico convencional, a partir de la sustitución del feldespato por estos materiales alternativos. El análisis de absorción de agua y contracción lineal mostró que el basalto tiene un mayor efecto fundente en comparación con el GRM. El valor más bajo de absorción de agua (0.09%), se encontró en la composición, con el 7.5% en peso de basalto. Por otro lado, se presentó un valor mínimo de 0.48% de absorción de agua, en las baldosas modificadas (10% en peso) con GRM. Estos resultados, se explicaron debido a la naturaleza mineralógica y composición química de las rocas utilizadas. Los autores mencionan que el feldespato, puede ser sustituido por el basalto en un porcentaje definido, el cual permite cumplir con las especificaciones solicitadas en la industria de los porcelanatos.

Otro estudio interesante fue el de Shanjun Ke ^[87], quien evaluó la posibilidad de usar desechos producidos en la misma industria de las baldosas cerámicas (etapa de pulido) como posible material alternativo. Esta investigación tuvo como objetivo evaluar el efecto de reutilización de los desechos de baldosas pulidas para producir baldosas del tipo porcelanatos. Se incluyeron varias cantidades (10-70% en peso) del residuo en la formulación típica y se varió la temperatura de sinterizado (1100-1180 ° C). El mejor resultado, se encontró en la sustitución del 50% en peso del desecho industrial a una temperatura de sinterización de 1120 ° C con valores de 0.12% de absorción de agua, 2.49 g / cm³ de densidad aparente y una resistencia a la flexión de 47 MPa. Esto se atribuyó a que la composición química del residuo tenía altos valores de óxidos fundentes, los cuales permitieron un mayor efecto en la densificación, además de presentar carbonatos que

permitieron reducir la viscosidad del líquido a temperaturas más bajas. Por otro lado, en sustituciones más altas del 50% se encontraron efectos negativos en las propiedades, esto debido a que la microestructura de las muestras, presentaron una superficie más porosa proveniente de la evolución del gas generado a partir de la oxidación del SiC encontrado en la composición química del residuo.

Tarhan ^[88], agregó desechos de arcilla fina quemada (fine fire clay-FFC) producidos en la industria de sanitarios a una formulación típica de baldosas cerámicas utilizadas para revestimiento de paredes. Las formulaciones fueron elaboradas sustituyendo el caolín común por la FFC hasta un 15% en peso. La temperatura de sinterización fue de 1145 °C y el método de conformado fue por prensado uniaxial. En este estudio encontraron que la resistencia a la flexión y la densidad aumentan en función de la cantidad de FFC utilizado. Estos incrementos los atribuyen a la cantidad de mullita y anortita presente en la microestructura proveniente del residuo industrial y a la cantidad de porosidad presente en las muestras.

Luz ^[89], estudió el efecto del uso de residuos de polvo de vidrio en baldosas del tipo gres porcelánico con el objetivo de remplazar los agentes fundentes tradicionales. En su trabajo, se prepararon mezclas distintas que contenían diferentes cantidades de arcilla, residuos de polvo de vidrio, cuarzo y feldespato. Las formulaciones fueron evaluadas a diferentes temperaturas de sinterización (1000-1250 °C). Sus resultados mostraron que las muestras sinterizadas con pequeñas cantidades de polvo de vidrio (5 y 10%) fueron beneficiosas para las propiedades mecánicas y la absorción de agua. La explicación de esto fue, debido a que la presencia del vidrio (reducción de viscosidad del líquido), favorece el desarrollo de una microestructura más compacta, con menor porosidad, por lo tanto, presenta un incremento en el módulo de ruptura.

Hossain ^[90], estudió la posibilidad de usar sedimentos de ríos y wollastonita (CaSiO_3) como posibles materiales sustitutos del cuarzo y feldespato en la fabricación de baldosas cerámicas. Se realizaron diferentes formulaciones donde se variaron los porcentajes en peso de las materias primas alternativas y se evaluaron diferentes temperaturas de sinterización (1000-1130 °C). Las propiedades como la resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión y

la absorción se vieron modificadas favorablemente con la adición más alta de wollastonita. Se sugiere que el contenido de CaO permitió reducir la viscosidad del líquido y, por lo tanto, permitió una mejor densificación en la microestructura final.

2.7 Efecto de Aditivos en las Propiedades de las Baldosas Cerámicas

Otro apartado importante, que aparece en la literatura sobre las baldosas cerámicas y cómo mejorar sus propiedades se refiere al uso de los denominados aditivos. Estos aditivos son utilizados en cantidades minoritarias y permiten modificar las características asociadas a reducir la temperatura de sinterización, modificar la microestructura de los diferentes productos cerámicos, etc ^[91]. Entre los trabajos más recientes en baldosas cerámicas, se pueden señalar los siguientes:

En el artículo de García ^[92], se menciona que existe una tendencia en el mercado de las baldosas del tipo porcelanatos, donde se busca generar productos más ligeros; esto debido a que se pretende usar en revestimientos verticales (paredes, fachadas, etc.). En su estudio, se empleó el carburo de silicio (SiC) como agente espumante, además de evaluar las propiedades mecánicas, absorción de agua, porosidad y otros aspectos tecnológicos. Dentro de sus resultados, encontró que la adición de polvo de SiC con un tamaño menor a 10 μm permitió la fabricación adecuada de baldosas cerámicas debido a que presentó una resistencia mecánica adecuada, una absorción de agua muy baja y una reducción de peso del 26% respecto a las baldosas convencionales.

En una investigación más reciente, Xiuan ^[93] estudió de igual manera la probable aplicación del carburo de silicio y además el CaO como posibles aditivos para la fabricación de baldosas cerámicas. En su trabajo, se añadieron partículas de SiC y CaO en porcentajes en peso de una formulación tradicional de baldosa y luego se sinterizaron a diferentes temperaturas (1000-1200 °C). Los resultados señalaron, que el tamaño de las partículas de SiC tiene una modificación significativa en el número, tamaño y la interconectividad de los poros formados. De igual manera, se demostró que la adición de una pequeña cantidad de CaO acelera significativamente la formación de espuma en el cuerpo cerámico.

Por otra parte, Bernardo ^[94] se orientó a la reducción en la densidad de baldosas del tipo porcelanatos a partir de la adición del óxido de cerio (CeO_2). En sus resultados, encontró que fue posible reducir aproximadamente 30% de la densidad de un porcelanato convencional junto con un ligero incremento de absorción de agua (2%). Se señala que este aditivo proporcionó cierta modificación en la microestructura a partir de la generación de porosidad debido a la liberación del oxígeno provocado por la temperatura de sinterización en el CeO_2 .

Además de los artículos mencionados, otra línea de investigación se enfoca en la posibilidad de optimizar el proceso de sinterizado a partir de la adición de ciertos aditivos; tal es el caso de Elmaghraby ^[95], quien estudió la posibilidad de usar la sienita de nefelina egipcia como posible aditivo y su efecto en la sinterización de las baldosas cerámicas. En su estudio, se adicionaron concentraciones de 5, 10 y 15% de este aditivo a una formulación base, todas las formulaciones fueron sinterizadas a diferentes temperaturas (1160-1260 °C). En sus resultados, encontró diferentes efectos en las piezas sinterizadas debido a la cantidad de álcalis presentes en el aditivo; se muestra que la sienita de nefelina tiene un comportamiento significativo en la velocidad de calentamiento, además de que influye notablemente en el comportamiento de sinterización. Por otra parte, se observó una reducción en la porosidad total de las baldosas con alto contenido del aditivo, además de presentar una mayor cantidad de fase vítrea en la microestructura.

Gouvêa ^[96], estudió la posibilidad de agregar ceniza de hueso (CBB) en pequeñas cantidades a las materias primas típicas de un sistema triaxial (porcelana). La CBB se agregó en cantidades de 0, 1, 2 y 5% en peso y se sinterizaron a temperaturas desde 1100 °C hasta 1400 °C. Sus resultados mostraron que, la formulación que contenían el 2% de CBB permitió reducir la temperatura de sinterización alrededor de 50 °C en relación con la muestra base, debido a que presentó una mayor resistencia a la flexión a temperaturas más bajas. Para contenidos más altos (5%), el análisis microestructural reveló que las muestras contenían una mayor cantidad de poros, este hecho se le atribuyó posiblemente a la deshidroxilación de la hidroxiapatita presente en los huesos. Finalmente, la adición del 2% de CBB permitió acelerar la formación de la fase mullita.

En otros de los estudios, Contreras ^[97] agregó yeso fosforado (PG), desecho generado en la producción de ácido fosfórico, como posible aditivo en la fabricación de baldosas cerámicas. Las formulaciones se realizaron agregando concentraciones de PG en 5, 7.5 y 10% en peso sobre una formulación típica de baldosas y fueron sinterizadas a diferentes temperaturas (950, 1050, 1150 °C). El estudio demostró que el uso de PG, mejora el comportamiento de sinterización y además de reducir la absorción de agua y la porosidad aparente; las propiedades mecánicas, no mostraron valores tan significativos, sin embargo, sí se pudo notar cierta mejoría en la resistencia mecánica al agregar el PG. También se observó, que porcentajes altos (10%), redujo la resistencia a la flexión en comparación con las bajas concentraciones de PG.

Bakr y Naga ^[98], estudiaron la posibilidad de usar pequeñas cantidades de B₂O₃ como posible aditivo en mezclas de caolín y α -Al₂O₃. Este estudio se enfocó en investigar la microestructura, la formación de fases y las propiedades físicas de los cuerpos cerámicos. Sus resultados mostraron que las mejores densificaciones se lograron a partir de pequeñas adiciones de óxido de boro. La mejor formulación fue la que contenía un 0.5% de B₂O₃ debido a que presentó un aumento y una tasa de crecimiento mayor de la fase mullita, además de presentar buena densificación y propiedades.

Por último, Wang ^[99] recientemente, elaboró baldosas cerámicas a partir de diversas fuentes de aluminio, caolín y barro rojo; además de estudiar su efecto en la microestructura y propiedades de las baldosas. Las fuentes de aluminio que utilizó fueron α -Al₂O₃, ρ - Al₂O₃, γ - Al₂O₃ y Al(OH)₃ y fueron sinterizadas a 1170, 1200, 1230 y 1260 °C; su trabajo se enfocó en estudiar la relación de los cristales de Al₂O₃ y la temperatura de sinterización sobre la microestructura y el desarrollo de la fase mullita. Los resultados mostraron que la formación de mullita acicular (aguja) se facilita mayormente con los cristales de (1) Al(OH)₃, (2) γ -Al₂O₃, (3) ρ - Al₂O₃ y (4) α -Al₂O₃ en ese orden. Los resultados mostraron que la dispersión de la fase mullita, del tipo aguja, mejora significativamente las propiedades mecánicas de las baldosas cerámicas. Se concluyó, que la mejor formulación fue la baldosa fabricada a partir de Al(OH)₃ sinterizadas a una temperatura de 1230 °C, ya que presentaba una densidad baja,

una resistencia a la flexión de 185.46 MPa y una absorción de agua de 7.37% cumpliendo con los requerimientos específicos para el tipo de baldosa que se estaba fabricando.

2.8 Nanotecnología

La nanotecnología se puede definir literalmente como cualquier desarrollo tecnológico a nano-escala que tenga una posible aplicación de la industria y en el mundo en general. El concepto de nanotecnología puede abarcar desde la aplicación y producción de sistemas físicos, químicos, biológicos, entre otros; en escalas que se encuentran desde el nivel atómico o molecular hasta dimensiones submicrométricas. Un nanómetro puede definirse como la millonésima parte de un milímetro (10^{-9}), por lo tanto, podríamos entender que trabajar a escala nanométrica, comprende en que podamos controlar, entender y manipular la materia a un tamaño sumamente pequeño [100-101].

Otro concepto que es de mucha relevancia para la nanotecnología es la que se denomina “nanopartícula”. Una nanopartícula podría definirse como un agregado de átomos unidos que en conjuntos tienen un diámetro entre 1 y 100 nm. Esta reciente tecnología ha tenido una gran repercusión en el descubrimiento de nuevos fenómenos que ocurren a nano-escala, lo que permite generar nuevas oportunidades para el desarrollo de sistemas nanométricos, así como nuevos materiales nanoestructurados. Por último, es importante destacar que las propiedades que presentan los materiales a escala nanométrica pueden ser muy diversas a las que presentan los mismos materiales a escalas mayores (bulk) [101].

El uso de materiales nanoestructurados, ha permitido el desarrollo de nuevas propiedades, así como la obtención de mejores rendimientos en muchos campos de la ciencia e ingeniería de materiales, por lo que, se considera que la nanotecnología tiene mucha área de oportunidad en la apertura de nuevos conocimientos científicos y desarrollos tecnológicos [101]. Como mencionan Tiwari y colaboradores [102], los materiales nanoestructurados (NSM), pueden ser clasificados sobre la base de cuántas de sus dimensiones superan la escala nanométrica. Un reciente esquema muy popular menciona que las nanoestructuras pueden ser del tipo 0D (puntos cuánticos, nanopartículas, nanoesferas, nanocubos etc.), 1D (nanotubos, nanobarras,

nanocables, etc.), 2D (nanoprismas, nanodiscos, nanohojuelas, etc.) y 3D (nanoflores, nanoconos, nanoesprilares, nanopelotas con estructura dendrítica, etc.) ^[102].

Existen dos perspectivas distintas respecto a la fabricación de nanoestructuras conocidas como: de arriba hacia abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up). La reducción de tamaño de un material a gran escala (bulk) a estructuras con dimensiones nanométricas, es característico de la primera perspectiva. Por otra parte, la construcción de nanoestructuras a partir de un proceso llamado autoensamblaje (átomo por átomo y molécula por molécula), está relacionado a la segunda perspectiva ^[103-104].

La búsqueda por métodos de síntesis efectivos para la elaboración de nanopartículas ha sido un área de investigación muy activa a lo largo de los años. Se han obtenido avances, entre los que se encuentran diversos métodos de preparación de nanomateriales que incluyen métodos químicos y físicos. Los métodos químicos comprenden técnicas como la reducción química, la microemulsión/coloidal, síntesis solvotermal, etc. Por otro lado, los métodos físicos tienen procedimientos como: la ablación laser, la molienda mecánica, síntesis mecánico-químico, etc ^[104].

Aunque el concepto de nanotecnología es aparentemente muy reciente, hay evidencias científicas de que la nanotecnología ha estado presente a lo largo de los años e inclusive en la edad antigua. La copa de licurgo, ubicada en el museo británico de Londres, es el claro ejemplo de cómo, de manera inconsciente, los conceptos de nanociencia y nanotecnología ya existían; lo que hace especial a esta copa, es que al ser iluminada de manera frontal (luz reflejada) se apreciaba un tono verdoso, mientras que si la iluminación procedía desde atrás (luz transmitida) se apreciaba un tono rojizo. Esta peculiar característica se explicó debido a que la matriz (vidrio) de la copa contenía nanopartículas metálicas ^[105]. Otro ejemplo, que aparece en la literatura, son los sables (Damasco) del siglo XVII, los cuales presentaban nanotubos de carbono y nano-cables de cementita en su microestructura ^[106].

Como podemos observar, existe una gran cantidad de estructuras a nivel nanométrico, entre ellas están las nanopartículas metálicas, poliméricas, cerámicas, semiconductoras, las

nanoestructuras base carbono, etc ^[107]. Sin embargo, en el siguiente apartado nos enfocaremos únicamente en las nanopartículas cerámicas.

2.8.1 Nanopartículas Cerámicas

Los sólidos de carácter inorgánico que están compuestos por elementos metálicos y no metálicos a escalas nanométricas se pueden definir como nanopartículas cerámicas o nanocerámicas. En 1980, se desarrolló el primer descubrimiento relevante con respecto a la síntesis de estas, mediante un proceso conocido como sol-gel. Estas nanopartículas pueden encontrarse de manera amorfa, policristalinas, porosas, densas, etc. Por lo tanto, el campo de aplicación de las nanopartículas cerámicas es muy amplio, existen investigaciones relevantes que, se encuentran en aplicaciones en las áreas de catálisis, fotocatalisis, fotodegradación de colorantes, tecnologías médicas, almacenamiento de energía, sistemas de comunicación, etc ^[107].

Es importante mencionar que estos materiales cerámicos a nanoescala, han traído mucho interés y desarrollo en diversos campos de la ingeniería y ciencia de materiales, hasta disciplinas como la biotecnología. Estos nanocristales cerámicos han sido el punto de observación de la investigación en los últimos años, debido a que se ha estudiado que las propiedades mecánicas de los cerámicos mejoran cuando los tamaños de la partícula son reducidos a escalas nanométricas. Estos nanomateriales, se pueden encontrar comercialmente como polvos secos o dispersos en líquido; dentro de los materiales nanocerámicos más populares se encuentran los óxidos básicos como: la sílice (SiO_2), la titanía (TiO_2), la alúmina (Al_2O_3), el óxido de hierro (Fe_2O_3), la zirconia (ZrO_2), etc. Algunos métodos para la obtención de estos materiales cerámicos nanoestructurados han sido mediante el uso de procedimientos de prensado y sinterizado ^[108].

Finalmente, otra área de mucho interés, donde es posible el uso de nanopartículas cerámicas, es en la industria de la construcción. Ciertas nanopartículas cerámicas (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3) han sido utilizadas en la industria de los concretos, cementos y diversos materiales cerámicos. Algunas de las aplicaciones que estas nanopartículas tienen sobre los diversos

materiales de construcción, son: el reforzamiento mecánico, generar características como la autolimpieza, incrementar la resistencia a la abrasión y a la compresión, entre otras ^[109].

2.8.1.1 Efecto de Nanopartículas Cerámicas en Productos Cerámicos

Como se mencionó anteriormente, este proyecto se enfoca en el reforzamiento microestructural de las baldosas cerámicas a partir de las adiciones de nanopartículas cerámicas, por lo tanto, en este apartado mencionaremos algunos artículos relacionados con el reforzamiento en diversos productos y su desempeño final en ciertas propiedades de interés.

A lo largo de los años, se han desarrollado diversos estudios, asociados a la incorporación de nanopartículas en bajos porcentajes sobre diversos cerámicos tradicionales, favoreciendo así su desarrollo microestructural y mejorando el desempeño de sus propiedades finales. En un primer producto, tenemos los materiales refractarios con adición de diversas nanopartículas cerámicas. Khoroshavin ^[110], estudió el efecto que tendría la añadidura de polvos cerámicos a tamaños nanométricos en mezclas típicas de refractarios con alta alúmina (Al_2O_3) y base de MgO. Los refractarios fabricados a partir de polvos finos (nanométrico), mostraron una reducción (300-400 °C) considerable en la temperatura de sinterización de los refractarios. Además, de mostrar una consolidación mayor, una reducción al tamaño de los poros y un aumento en la formación de compuestos como la mullita, espinelas, entre otros.

Recientemente, Ghasemi ^[27] incorporó bajos porcentajes de nanopartículas (0.25, 0.5, 1, 1.25 y 1.5% en peso) de TiO_2 sobre una formulación típica de un refractario base magnesia-grafito (MgO-C). Sus resultados mostraron que la adición de nanopartículas de titanía, facilita la formación de fases como TiN, TiC y TiCN y la reducción de la porosidad aparente en la microestructura, los cuales desarrollaron una mejora en las propiedades mecánicas, físicas y termoquímicas del refractario.

Los vidrios, constituyen otra línea de investigación importante donde se han agregado nanopartículas cerámicas con el fin de mejorar diversas propiedades para hacerlos más competitivos. Garay ^[28], estudió el efecto de la adición de pequeñas cantidades (500, 1000,

2500 y 5000 ppm) de nanopartículas de ZrO_2 y Al_2O_3 para mejorar las propiedades mecánicas de un vidrio tipo sódico-cálcico (soda-lime glass) típico en la fabricación de envases de vidrio. En sus resultados, encontraron que la adición de nanopartículas de ZrO_2 mejoraba propiedades en la tenacidad a la fractura de alrededor de 24% y un 16% en la incorporación de nanopartículas de Al_2O_3 , debido a que estas se disuelven en la fase vítrea, reduciendo así los concentradores de esfuerzos.

Otro gran campo de investigación donde se investigan los beneficios de incorporar nanopartículas cerámicas es la industria (construcción) de los cementos, morteros y concretos. Sobolev ^[111], incorporó nanopartículas de SiO_2 en un cemento tipo portland, en donde se evaluaron sus propiedades mecánicas. En sus resultados, se demostró que una baja concentración de SiO_2 (0.25% en peso) resulta beneficiosa en las propiedades mecánicas. La resistencia a la flexión y a la compresión de 28 días se incrementaron en los morteros fabricados por cemento portland en un 10% y 25% respectivamente en comparación con los morteros sin nanopartículas.

Wang ^[112], por otra parte, estudió el efecto de utilizar nanopartículas de TiO_2 en concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5% en peso en un cemento evaluado a diferentes temperaturas de curado (0, 5, 10 y 20 °C). En sus resultados, se descubrió que las nanopartículas de TiO_2 tuvieron un efecto favorable en la aceleración de la hidratación del cemento y la disminución en los tiempos de fraguado; la muestra con una adición del 2% en peso de nanopartículas, reveló un comportamiento superior respecto a la resistencia a la compresión y a la flexión en todos los tiempos de curado evaluados.

Recientemente, Meddah ^[113] evaluó el efecto en la microestructura y propiedades mecánicas de un concreto modificado con cascarilla de arroz y nanopartículas de Al_2O_3 . La adición de nanopartículas fue del 1, 2, 3 y 4% en peso, mientras que en la cascarilla de arroz se usó una cantidad fija (10%). Los resultados revelaron que las nanopartículas de Al_2O_3 tuvieron diversos resultados positivos en la microestructura; (1) las nanopartículas actuaron como material de relleno y (2) se promovió el aumento en la contribución de volumen de hidratos de silicato de calcio (C-S-H), mejorando así las propiedades mecánicas (resistencia a la

flexión, compresión y tracción) y la durabilidad del material. Se concluyó que la adición del 3% de nanopartículas es el contenido óptimo para sustituir parte del cemento debido a los resultados que presentó.

Los materiales dentales son otro campo importante de investigación donde se utilizan nanopartículas cerámicas para mejorar propiedades mecánicas, además de estudiar efectos microbiológicos. Yang ^[26], informó el impacto de agregar nanopartículas de leucita en una porcelana dental fundida sobre metal (PFM). Las porcelanas dentales fueron sinterizadas a diferentes temperaturas (780-900 °C) y se agregaron concentraciones de 5, 10, 15, 20, 25% en peso. Los resultados mostraron que la resistencia a la flexión aumentó progresivamente con la adición de la nano-leucita, obteniendo un incremento de alrededor del 85% en la muestra con mayor porcentaje de leucita. Este incremento, se atribuyó a que las partículas de leucita se encontraban distribuidas homogéneamente en la matriz vítrea, lo que permitió que las partículas actuaran como fase secundaria en la microestructura (reforzamiento) y permitían inhibir la propagación de las microgrietas.

Hong Yang ^[114], estudió el efecto de utilizar nanopartículas de zirconia (ZrO_2) en diferentes cantidades (5-30% en peso) en un material cerámico dental (fluoro-silicic mica glass-ceramics). Se demostró que la tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión se incrementaron notoriamente con el aumento en la cantidad de nanopartículas de ZrO_2 ; los valores más altos de propiedades mecánicas se obtuvieron con la formulación que tenía el 30% de nanopartículas. Esto se explicó debido a que se formaron microgrietas que permitieron disipar la energía de la grieta principal, además de que se formaron enlaces fuertes entre la ZrO_2 y la mica.

Finalmente, los aisladores eléctricos (porcelana eléctrica) son otro producto en donde se han usado las nanopartículas cerámicas para mejorar sus propiedades finales. En el resumen de Contreras ^[115], es posible encontrar diferentes nanopartículas cerámicas aplicadas a formulaciones convencionales de aisladores cerámicos, sin embargo, en un estudio del mismo autor ^[116], se evaluó el uso de nanopartículas de Al_2O_3 y ZrO_2 sobre una mezcla típica para una porcelana eléctrica. En su estudio, agregó porcentajes de 0.1, 0.5 y 1% y sus

resultados mostraron un incremento en las propiedades mecánicas y dieléctricas de la porcelana. Estos resultados se atribuyeron a que las nanopartículas actuaron como reforzamiento en la microestructura y permitieron una mayor densificación. Por otro lado, se demostró que la adición de nanopartículas facilitó la nucleación de la fase mullita.

2.9 Nanopartículas Cerámicas Aplicadas a Baldosas Cerámicas

En este segmento, se referirán artículos relacionados con la incorporación de nanopartículas cerámicas para modificar la microestructura y mejorar las propiedades de las baldosas cerámicas en general.

En un primer estudio, Aguilar ^[117] investigó el efecto de adicionar partículas (0.5 μm) de pseudoboehmita (PB) sobre la microestructura y propiedades (mecánicas y físicas) de baldosas del tipo gres porcelánico. En su estudio, se añadieron porcentajes de 2, 5 y 10% en peso de PB y se sinterizaron a diferentes temperaturas (1150, 1200 y 1250 $^{\circ}\text{C}$). Se menciona que la adición de polvos de alúmina (PB) modifica la densidad de las baldosas, ya que permite la inhibición de la contracción lineal y permite reducir la cantidad de fase amorfa en la microestructura. Por otro lado, la adición de partículas de PB promueve la formación de la fase mullita, la cual tiene dos efectos; (1) genera una expansión volumétrica asociada a la reacción de la mullita y (2) produce un incremento en la porosidad atribuido a la eliminación de los grupos OH y al incremento de la viscosidad en la fase vítrea a partir de la PB. Por último, el incremento a las propiedades mecánicas se le atribuyó a un reforzamiento debido a la cantidad de mullita presente en la microestructura. Aunque este trabajo, utilizó partículas del orden de los 500 nm (.5 μm) y no es considerado nanopartículas, el trabajo nos permite tener una perspectiva de lo que podríamos obtener al adicionar partículas de menor tamaño.

Timellini ^[29], trabajó con nano-óxidos con el objetivo de obtener baldosas cerámicas con propiedades mecánicas (superficiales) superiores y una resistencia química adecuada. En el estudio, se adicionaron nanopartículas de circonia (ZrO_2) y alúmina (Al_2O_3) sobre la superficie de baldosas del tipo gres porcelánico mediante un rociado (airbrush) y posteriormente fueron sinterizadas. Se demostró que la presencia de la capa de estos nano-óxidos no modificó los valores de absorción y contracción lineal en las probetas, sin embargo,

las propiedades superficiales (dureza, la resistencia al rayado, etc) incrementaron en función de la adición superficial de la capa de nano-óxidos. Aunque este artículo sí trabaja con el uso de nanopartículas cerámicas, el estudio queda muy limitado debido a que únicamente se adicionaron las nanopartículas sobre la superficie.

Por otra parte, Chen ^[30] estudió el uso de nanopartículas de SiO₂ en la microestructura y propiedades de baldosas cerámicas. Las baldosas fueron fabricadas mediante diferentes formulaciones de arcillas y cenizas de lodos incineradas (ISSA), además de agregar las nanopartículas en concentraciones de 0-3% en peso y diferentes temperaturas de sinterizado. Los resultados mostraron que la mejor formulación derivada del uso de nano-SiO₂, fue la del 2% en peso, debido a que las baldosas presentaron un incremento en la resistencia a la flexión y a la abrasión. Los autores sugieren que las nanopartículas de óxido de silicio tienen un efecto positivo en las propiedades de las baldosas que estaban estudiando; sin embargo, se menciona que las propiedades finales también estaban gobernadas por el tipo y cantidad tanto de las arcillas como de la ISSA. Como podemos observar en este artículo, existe un posible beneficio de utilizar nanopartículas de SiO₂ en pequeñas cantidades para mejorar las propiedades finales de ciertas baldosas, a pesar de ello, debido a que se variaron otros parámetros importantes (formulación y temperatura de sinterización), no es posible atribuirle el 100% de la mejoría a las nanopartículas.

En un estudio previo, Lin ^[118] evaluó el efecto de utilizar nanopartículas de óxido de silicio amorfo (1%, 2% y 3% en peso) como aditivo en baldosas fabricadas a partir de ISSA y arcillas. En su estudio, se observaron cambios favorables en las propiedades físicas y mecánicas de las baldosas a temperaturas de sinterización de 1000 °C a 1100 °C; se menciona que la adición de nanopartículas favoreció un aumento en la fase líquida, permitiendo así reducir valores de absorción de agua e incrementar la resistencia mecánica de las muestras.

Más recientemente, Kalneus ^[31] estudió el efecto de añadir nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ en las propiedades físicas y mecánicas de un cerámico compuesto por ceniza volante, residuo de vidrio y bentonita utilizado para la fabricación de baldosas. En su estudio incorporaron porcentajes en peso de nanopartículas de 0.5-5% para el SiO₂ y de 0.5-3% para el Al₂O₃, los

resultados establecieron que el valor óptimo de porcentaje en peso fue de 0.5% para ambos casos de nanopartículas, ya que se observó un efecto positivo en la resistencia a la compresión (incremento) y en la absorción de agua (decremento). En el artículo, se propone que el mecanismo que permitió este cambio positivo se debe a que las nanopartículas rellenan los huecos entre las partículas de mayor tamaño en estado en verde y posteriormente durante el proceso térmico estas se funden a la temperatura máxima de sinterización, permitiendo tener una estructura más monolítica.

Mahmoud ^[119], desarrolló y analizó nuevos nanocompuestos conformados por baldosas cerámicas y nanopartículas de óxido de plomo mediante el dopaje de estas nanopartículas en el cuerpo de una baldosa cerámica convencional con el objetivo de obtener una alternativa prometedora para el desarrollo de un material con blindaje contra los rayos γ . En su estudio, además de observar el efecto de blindaje que este presenta, se estudiaron tanto su módulo de ruptura como su absorción de agua. El porcentaje en peso de nanopartículas que se utilizaron en este estudio fue de 0 a 10%. Se encontró que la absorción de agua disminuía en función de la cantidad de óxido de plomo añadido. En dicho estudio se atribuyó este efecto a que las nanopartículas, al sustituir la mezcla de arcilla, promovió la sinterización por fase líquida durante la cocción lo que permitió obtener cuerpos cerámicos con mayor densidad y una disminución de poros en las piezas. Respecto al módulo de ruptura, se demostró que la mayor adición de nanopartículas en peso (10%) favoreció a tener el mayor valor de resistencia mecánica, este comportamiento se asoció directo con la posible disminución en la porosidad de la muestra, ya que es conocido que las grietas suelen propagarse a partir de los poros y son los puntos donde se concentran la mayor cantidad de tensiones.

Finalmente, Eromasov ^[120] estudió el efecto de agregar nanofibras de Al_2O_3 en las propiedades mecánicas y físicas de una baldosa utilizada para paredes con materias primas de tipo arenas de cuarzo, residuos reciclables de vidrio y arcilla refractaria. En su estudio, se agregaron nanofibras en porcentajes en peso de 0.2% y 0.6% sobre la formulación inicial. Dentro de sus resultados se puede resaltar que con la adición del 0.6% la resistencia a la compresión de la pieza sinterizada a 1000 °C aumentó. Por otra parte, la absorción de agua de la muestra modificada con el mayor porcentaje de nanofibras presentó una disminución

apreciable. Estos cambios en las propiedades mecánicas y físicas lo atribuyeron a que la localización de las nanofibras de Al_2O_3 en la interfaz sólido-líquido durante la sinterización aumenta la energía interfacial, lo que se vincularía a un incremento en la solubilidad del feldespato en la fase líquida formada durante la sinterización de la pieza, produciendo así un aumento en el volumen de masa fundida y por consiguiente la contracción del material cerámico al rellenar los poros la fase líquida durante el tratamiento térmico, permitiendo así la reducción en la porosidad final de la muestra.

La revisión de la literatura demuestra que, son limitadas las fuentes acerca de la influencia que podría tener el uso de nanopartículas cerámicas sobre la microestructura y propiedades finales de las baldosas cerámicas. Por lo que se cuenta con un amplio campo para experimentar y estudiar el efecto que estas podrían tener. Con base en los artículos anteriores, se decidió utilizar las nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 en concentraciones de peso bajo, debido a que se ha demostrado previamente que estos nano-óxidos influyen de manera positiva en las propiedades finales de las baldosas cerámicas, inclusive con pequeñas adiciones de nanopartículas.

Metodología Experimental

3.1 Adquisición y Caracterización de Materias Primas

De acuerdo a la revisión de la literatura y artículos relacionados con la incorporación de nanopartículas cerámicas en diversos productos cerámicos, se determinó utilizar nanopartículas cerámicas del tipo óxido de silicio (NPs-SiO₂) y de alúmina (NPs-Al₂O₃). Para la formulación base, se emplearon materias primas típicas en la manufactura de baldosas cerámicas, dentro de ellas se encuentran las arcillas, la arena sílice y los feldespatos [12].

Las materias primas empleadas para el desarrollo de esta experimentación (Figura 5) fueron donadas por industrias cerámicas locales, las cuales correspondieron a la arena sílica, un feldespato alcalino y dos tipos de arcilla (ball-clay y caolín). Por otra parte, las nanopartículas de alúmina (fase gamma) y las nanopartículas de sílice (amorfas) fueron adquiridas de grado analítico (>99%) por la empresa Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.

En la Tabla 5 se observan a detalle las características esenciales proporcionadas por los proveedores, tanto de las materias primas como de las nanopartículas empleadas en esta investigación.

Tabla 5 Características de las materias primas y nanopartículas

Materia Prima	Tamaño de Partícula Promedio	Pureza
Caolín	<44 microns	Grado Industrial
Arcilla Ball-Clay	<44 microns	Grado Industrial
Arena Sílice	<75 microns	Grado Industrial
Feldespato	<75 microns	Grado Industrial
NPs Al ₂ O ₃	20-30 nm	Grado Laboratorio (>99%)
NPs SiO ₂	20 nm	Grado Laboratorio (>99%)



Figura 5 Materias Primas y nanopartículas.

Las materias primas de grado industrial fueron caracterizadas mediante fluorescencia de rayos-X para conocer su composición química; y los análisis fueron realizados y proporcionados por los proveedores. El estudio de las fases mineralógicas presentes en las materias primas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX), utilizando un difractómetro Empyrean PANalytical con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$) y una longitud de onda de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, operando a 40 kV y 40 mA, y con un barrido de reflexión de ángulos de 10°C a 90°C .

El tamaño de partícula de las materias primas se reportó por los proveedores y se tomaron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), además se usó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para distinguir los diferentes minerales encontrados en las materias primas. El equipo utilizado fue un microscopio de la marca JEOL JSM 6510LV.

3.2 Diseño de Formulaciones Experimentales

Las formulaciones experimentales correspondientes al sistema cerámico (arcilla-cuarzo-feldespato) y la adición de nanopartículas cerámicas (sílice y alúmina) son mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6 Formulaciones Experimentales

Formulación	Feldespato	Arcilla	Caolín	Sílice	NPs-SiO ₂	NPs-Al ₂ O ₃
SB	44%	10%	25%	21%	0%	0%
SS1	44%	10%	25%	20.75%	0.25%	0%
SS2	44%	10%	25%	20.5%	0.5%	0%
SS3	44%	10%	25%	20.25%	0.75%	0%
SS4	44%	10%	25%	20%	1%	0%
SA1	44%	9.75%	25%	21%	0%	0.25%
SA2	44%	9.5%	25%	21%	0%	0.5%
SA3	44%	9.25%	25%	21%	0%	0.75%
SA4	44%	9%	25%	21%	0%	1%

Analizando los datos experimentales que refiere la literatura, se decidió utilizar porcentajes por debajo del 1% de adición de nanopartículas. La principal razón de emplear porcentajes bajos es que la relación costo-beneficio sea alta con bajos porcentajes de nanopartículas, además de que, si se deseara implementar en escala prototipo, siempre se buscarán formulaciones que no posean tan elevados costos de producción. De igual manera, se ha demostrado en la literatura que pequeños porcentajes en peso pueden tener buenos efectos en las propiedades finales del material.

Los porcentajes de adición de nanopartículas tanto de sílice como de alúmina van en concentraciones de 0.25, 0.5, 0.75 y 1% en peso. Por lo tanto, se establecieron 9 formulaciones experimentales, las cuales fueron elaboradas mediante un proceso de mezclado en seco y semi-seco prolongado entre las materias primas y las nanopartículas para homogeneizar las correspondientes mezclas y posteriormente poder realizar el prensado y el sinterizado de las probetas.

3.3 Desarrollo de Probetas Experimentales

Para poder estudiar el efecto de las nanopartículas cerámicas sobre la formulación de una baldosa cerámica, se desarrollaron probetas con geometría cilíndrica. Todas las muestras se prepararon mediante un proceso típico de prensado uniaxial y posteriormente un tratamiento térmico.

A continuación, se muestran las etapas del proceso de fabricación:

1) Pesaje de materias primas:

Para las muestras cilíndricas, se estipuló una mezcla total constituida por 18 g; las cantidades de cada materia prima se determinaron mediante las formulaciones experimentales (Tabla 6) considerando la relación de porcentaje en peso correspondiente. La medición del peso de las materias primas para desarrollar las mezclas se realizó mediante una balanza de precisión de la marca Explorer OHAUS.

2) Mezclado de materias primas:

Después de tener el pesaje correspondiente de cada mezcla, las materias primas fueron agregadas a un recipiente para su posterior homogenización en seco. La secuencia que se llevó a cabo se menciona a continuación:

- Se agregó el caolín, la arcilla, el feldespato, la arena sílice y las nanopartículas realizando un mezclado mecánico constante durante 30 minutos.
- Por último, se realizó el mezclado semi-seco, agregando el agua correspondiente al 7% en peso; y se efectuó un mezclado mecánico por otros 10 minutos, procurando eliminar los aglomerados que se formaban debido a la humectación de las materias primas hasta obtener una mezcla más homogénea y libre de aglomerados.

3) Conformado:

Una vez finalizada la mezcla, se pasó a colocarla sobre un molde metálico (dado) de acero que fue previamente preparado, limpiando cuidadosamente las partes que constituyen al dado

de compactación y finalmente se colocó un poco de vaselina que sirvió como lubricante en todos los elementos del dado.

A partir de la colocación de la mezcla en el dado, se llevó a cabo un prensado uniaxial con una prensa hidráulica manual de la marca Dogo Tuls con capacidad de 14 toneladas. La mezcla de polvos fue sometida a una presión de 10 MPa continuamente por un lapso de 2 minutos. Después de finalizado el tiempo de compactación, se pasó a desmoldar cuidadosamente la probeta cerámica, evitando así que la estructura se dañe (fracture).

Este procedimiento se realizó para todas las formulaciones. Es importante señalar que se elaboraron 8 probetas experimentales para cada formulación. Las probetas cilíndricas presentaron dimensiones correspondientes a 25.4 mm (diámetro) x ~20 mm (espesor). Teniendo un total de 72 probetas cilíndricas, las cuales sirvieron para la determinación de las características finales del material (microestructura y morfología por MEB, análisis de fases por difracción de rayos-X, propiedades mecánicas, propiedades físicas y resistencia química).

En la Figura 6, se muestran algunas probetas cilíndricas experimentales en verde (sin sinterizar) resultantes del proceso de conformado.



Figura 6 Probetas experimentales obtenidas mediante el proceso de conformado uniaxial.

4) Secado:

Después del paso anterior, las muestras obtenidas (en verde) fueron colocadas en un horno de la marca Felisa y fueron sometidas a un proceso de secado. Las probetas fueron calentadas a una temperatura de 110 °C durante 24 horas para eliminar la humedad.

5) Sinterizado:

Finalmente, como última etapa, las muestras fueron colocadas en un horno de la marca Thermolyne para realizar el proceso de sinterizado, el cual se llevó a cabo a una temperatura máxima de 1160 °C y a una rampa de calentamiento de aproximadamente 10 °C/min y un tiempo de homogeneizado por 2 horas a la máxima temperatura. El enfriamiento de las probetas experimentales se hizo dentro del horno por convección natural.

En la Figura 7, se observa el procedimiento y los pasos efectuados para la elaboración de las muestras cerámicas; y en la Figura 8 se muestran algunas de las probetas finales obtenidas después del proceso de sinterizado.

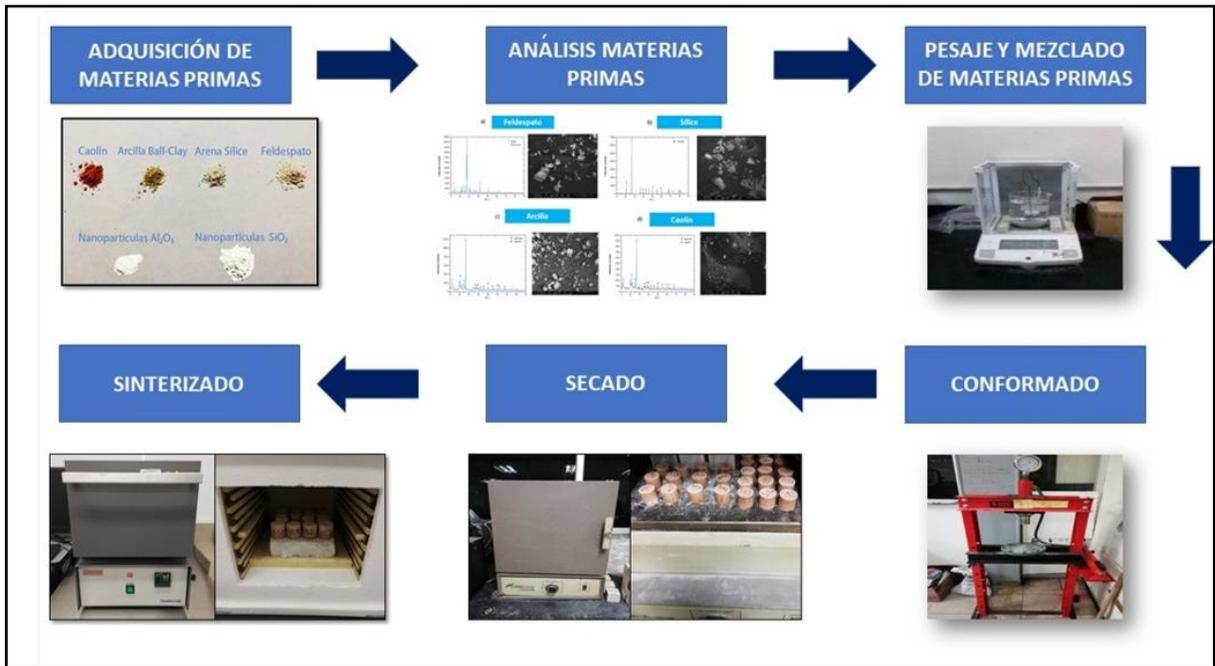


Figura 7 Procedimiento y pasos realizados para la elaboración de muestras cerámicas.



Figura 8 Probetas sinterizadas.

3.4 Caracterización de Propiedades

La caracterización de las muestras sinterizadas consistió en la determinación de las propiedades físicas (porosidad, absorción de agua y densidad aparente), tomando como referencia la Norma ASTM C373. Las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas fueron estudiadas mediante los análisis de resistencia a la compresión (utilizando de referencia la ecuación establecida en la Norma ASTM C773) y microdureza (Norma ASTM C1327). El análisis de fases cristalinas se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos-X. La caracterización microestructural se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido y el análisis de porosidad total se estudió con la ayuda de un software de imagen (ImageJ).

Además, se determinaron propiedades de interés como: la tenacidad a la fractura (calculado con una ecuación semiempírica con la ayuda del análisis de microdureza), así como la resistencia química y la contracción lineal de las probetas.

Todos estos análisis se realizaron con la finalidad de estudiar y reportar el efecto que posee el adicionar nanopartículas cerámicas en las propiedades finales de una formulación típica de baldosas cerámicas.

3.4.1 Absorción de Agua, Porosidad Aparente y Densidad

La determinación de las propiedades físicas se realizó siguiendo el procedimiento mencionado en la Norma ASTM C373 ^[121] como referencia. La porosidad aparente, la absorción de agua y la densidad fueron calculadas para todas las formulaciones experimentales. En la Figura 9, se puede observar el equipo utilizado para realizar esta prueba.

Para el desarrollo de este análisis se calculó primeramente el peso en seco (gramos) de las muestras, el peso suspendido (gramos) en agua y el peso saturado (gramos) en agua usando una balanza de alta sensibilidad. Esta prueba se realizó en 5 probetas experimentales para cada una de las formulaciones.

Las ecuaciones para calcular la porosidad aparente, densidad y absorción de agua son descritas a continuación:

Primeramente, se calculó el volumen exterior (V_{Ex}) de las muestras experimentales a partir del método de Arquímedes mediante la sustracción del valor del peso saturado (W) de las muestras por el peso suspendido (S) sobre la densidad de líquido (g/cm^3).

$$1) V_{Ex} = (W - S) / \text{Densidad del Líquido}$$

Como el líquido que se utilizó fue agua destilada con una densidad aproximada de un $1 g/cm^3$, se pudo definir la ecuación anterior como:

$$2) V_{Ex} = (W - S)$$

Además del volumen exterior de las muestras, se calculó también el volumen ocupado por los poros abiertos (V_{Op}), a partir de la resta del peso de las muestras saturadas (W) por el peso de las muestras en seco (D).

$$3) V_{Op} = (W - D)$$

La porosidad aparente (P_A), se calculó mediante la relación (%) entre el volumen ocupado por los poros abiertos entre el volumen exterior de las muestras.

$$4) P_A (\%) = \frac{V_{op}}{V_{ex}} = \frac{(W - D)}{(W - S)} * 100$$

Por otra parte, la absorción de agua (W_A) se calculó mediante la relación del peso saturado menos el peso en seco de las muestras entre el peso de las muestras en seco.

$$5) W_A (\%) = \frac{(W - D)}{(D)} * 100$$

Finalmente, la densidad aparente (D_{Ap}) se calcula como la relación entre el peso de las muestras en seco entre el volumen exterior de las muestras.

$$6) D_{Ap} = \frac{D}{V_{ex}} = \frac{(D)}{(W - S)} * 100$$



Figura 9 Equipo utilizado para realizar la medición de propiedades físicas en las muestras cerámicas.

3.4.2 Contracción Lineal

La contracción lineal es otra característica de gran interés en los materiales cerámicos después del proceso de sinterizado. Este valor se puede definir como el porcentaje de disminución en la longitud de una pieza cerámica. La contracción lineal (CL) se define según la siguiente ecuación:

$$1) CL (\%) = \frac{(L_i - L_f)}{(L_i)} * 100$$

Donde: L_i (mm) se define como la longitud inicial de la muestra en seco y L_f (mm) se define como la longitud final de la muestra sinterizada. El ensayo se realizó sobre todas las muestras sinterizadas utilizando como medición la longitud de mayor tamaño (diámetro).

3.4.3 Propiedades Mecánicas

Además de las características físicas anteriores, las propiedades mecánicas constituyen otra área de gran interés en el desarrollo de baldosas cerámicas. Para el caso de esta investigación, se aplicaron pruebas de resistencia a la compresión. Por otra parte, se evaluaron otras propiedades de interés como la tenacidad a la fractura y la microdureza.

3.4.3.1 Resistencia a la Compresión

Como mencionamos anteriormente, la resistencia a la compresión se calculó tomando de referencia la ecuación establecida en la Norma ASTM C773 ^[122] (“Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials”) y las pruebas se desarrollaron en un equipo de compresión (Ele International modelo AUTO) con una celda de carga de 250 kN. Las muestras cilíndricas fueron alineadas y colocadas en el centro del cabezal para posteriormente aplicarles una velocidad de carga de 0.5 kN/s hasta ocasionar la ruptura en las muestras; para este ensayo, se utilizaron 4 muestras por cada formulación. En la Figura 10 aparece el equipo empleado para realizar el ensayo a compresión.

La resistencia a la compresión (σ_c) se puede definir como la relación entre el valor de la carga (N) que puede soportar un material por unidad de área (mm^2). Ver la siguiente ecuación:

$$1) \sigma_c \text{ (MPa) } = \frac{P}{A}$$

Donde: P se define como la carga total máxima que soporta un material hasta ocasionar la ruptura y A representa el área de contacto de la probeta.

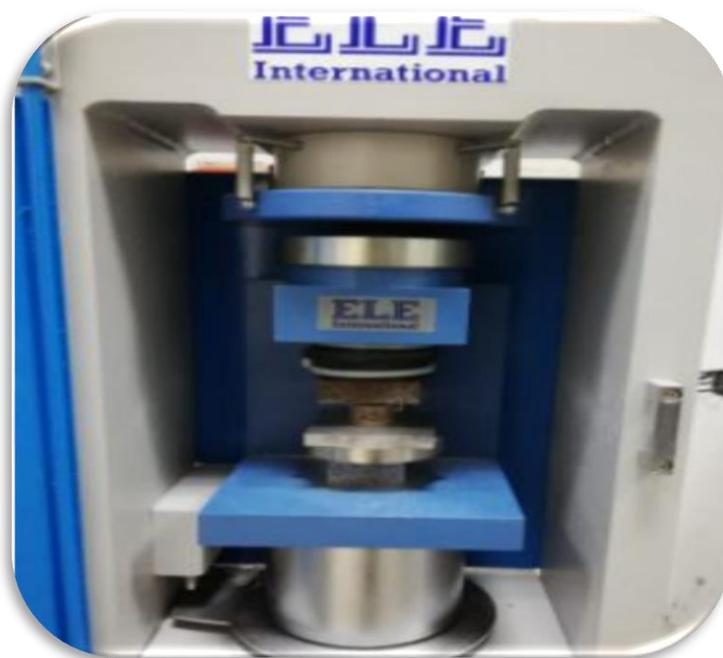


Figura 10 Equipo utilizado para realizar el ensayo a compresión.

3.4.3.2 Microdureza Vickers

Además de los ensayos anteriores, se evaluó la microdureza (GPa) mediante ensayos de indentación con punta diamanté (Vickers), siguiendo de referencia la norma ASTM C1327 [123] en un microdurómetro de la marca HMV Micro Hardness Tester SHIMADZU, el cual es mostrado en la Figura 11. Las probetas fueron previamente pulidas y se realizaron 15 indentaciones para cada formulación para obtener un valor promedio final. Los parámetros utilizados fueron una carga de 2.942 N durante 15 segundos.

La fórmula utilizada para calcular la microdureza se muestra a continuación:

$$1) H_v \text{ (GPa)} = 0.0018544 * \frac{P}{d^2}$$

Donde: P (N) es la carga aplicada y d (mm) es el promedio de las 2 diagonales (longitud) correspondientes a la indentación.



Figura 11 Equipo utilizado para realizar el ensayo de microdureza.

3.4.3.3 Tenacidad a la Fractura

Por otra parte, fue posible calcular teóricamente la tenacidad a la fractura (K_{IC}), mediante el método de indentación (IF) utilizando la ecuación semiempírica de Evans y Charles ^[124]. La ecuación permite calcular la tenacidad a la fractura a partir de relacionar la carga aplicada (P) con el valor experimental de la longitud de la grieta (C).

- Tenacidad a la fractura (Evans y Charles):

$$1) K_{IC} = 0.0752 * \frac{P}{C^{3/2}}$$

Aunque el método ha sido cuestionado por introducir errores sistemáticos por dependencia de las constantes de calibración y errores de imprecisión en las mediciones. Aún es un método que se referencia mucho y que se sigue aplicando en los estudios debido a su baja complejidad al usarlo.

3.4.4 Análisis de Fases

Para estudiar e identificar las fases presentes en la microestructura de las diferentes muestras después del sinterizado, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X. El equipo utilizado fue de la marca Empryean PANalytical y se muestra en la Figura 12.

Los análisis de rayos-X se realizaron sometiendo las muestras previamente sinterizadas a una molienda continua hasta generar polvos finos. Estos polvos fueron colocados en el portamuestras y se llevó a cabo la prueba con un voltaje de 40 kV y un amperaje de 40 mA, utilizando una radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$) y una longitud de onda de $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$. El barrido de reflexión de ángulos se realizó de 10°C a 60°C con un paso de 0.013° con un tiempo de recuento de 8 segundos por paso.

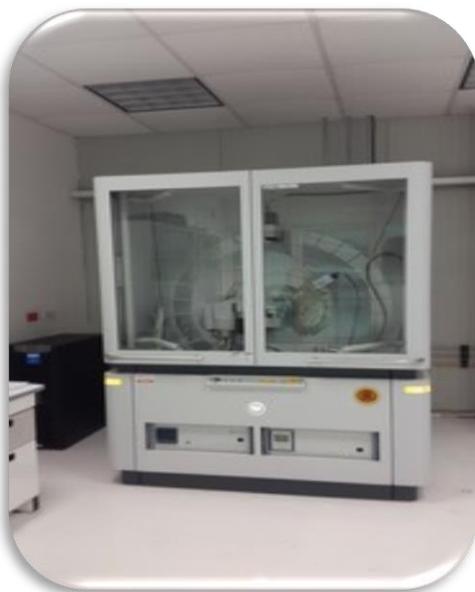


Figura 12 Equipo utilizado para los análisis de fases (difracción de rayos-X).

3.4.5 Análisis Microestructural por MEB

Además del análisis de fases anterior, se realizó un estudio microestructural de la muestra base y las muestras con nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se empleó un microscopio de la marca JEOL modelo JSM-6510LV, el cual es mostrado en la Figura 13.



Figura 13 Equipo utilizado para el análisis microestructural de las muestras (procedencia de www.jeol.com/products/scientific/sem/JSM-6510series.php) ^[141].

Las muestras cilíndricas se pulieron en la superficie con lijas de carburo de silicio (60, 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200, 2400 y 4000), además de emplear posteriormente un paño con pasta de diamante de 0.5 μm . Ya con las muestras listas, se procedió a recubrirlas con una capa fina de oro para brindarles propiedades conductoras, necesarias para el análisis de microscopía electrónica de barrido. Además de la obtención de imágenes a diferentes magnificaciones, se hicieron análisis químicos en diferentes áreas de la microestructura mediante la técnica EDS (espectrometría de dispersión de energía) con el propósito de identificar las fases presentes en la estructura.

Finalmente, se usó un software libre de análisis y procesamiento de imágenes (ImageJ), el cual se utilizó para cuantificar el área ocupada por los poros en la microestructura y permitir correlacionarla con ciertas propiedades finales.

3.4.6 Resistencia Química

Esta prueba se realizó con el objetivo de establecer el efecto que tienen ciertas soluciones químicas sobre las muestras experimentales y de este modo, determinar si existe alguna pérdida de masa en el material. Esta prueba se realizó sumergiendo totalmente las muestras en una solución de ácido concentrado (fuerte) y una solución de base concentrada (fuerte). Los tiempos de exposición en las soluciones fueron por 2 horas. En la Tabla 7, se observan las soluciones químicas utilizadas.

Tabla 7 Soluciones químicas utilizadas y tiempos de exposición

Solución Química	Clase	Tiempo de Inmersión
Acido Clorhídrico al 18% (v/v)	Acido Concentración Fuerte	2 Hrs
Hidróxido Potásico (100 g/L)	Base Concentración Fuerte	2 Hrs

Resultados y Discusiones

4.1 Análisis de Materias Primas

En este apartado se describirán los resultados obtenidos de los análisis de composición química, fases y microscopía electrónica de barrido realizados a las materias primas previos al proceso de conformación de los cuerpos cerámicos.

4.1.1 Composición Química

En la Tabla 8, aparece el análisis químico de las materias primas (grado industrial) facilitado por las empresas suministradoras.

Tabla 8 Composición química de las materias primas

Análisis Composición Química									
Materia Prima	Compuesto (%)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Caolín	28.0	60.4	0.50	4.40	5.40	0.30	0.50	0.10	0.40
Arcilla Ball-Clay	28.4	56.0	1.50	2.20	0.50	0.70	0.60	0.20	9.90
Feldespato	21.45	66.30	0.00	0.05	0.02	0.00	3.74	8.44	0.00
Arena de Sílice	0.07	99.7	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.12

Respecto a los resultados de este análisis, el caolín muestra como óxidos mayoritarios la sílice y la alúmina. Teniendo como principales impurezas el óxido de hierro y el óxido de calcio. Estas impurezas podrían estar presentes en la materia prima como óxido de calcio, hematita y/o dolomita. La cantidad elevada de óxido de hierro podría ser la principal razón

del color rosáceo que se muestra en el caolín (Figura 5). Los elevados compuestos de Al_2O_3 y SiO_2 están relacionados principalmente con minerales encontrados en este tipo de arcilla como: la caolinita, la moscovita y el cuarzo (como impureza) presente en la materia prima. De igual manera, se detectó la presencia de otros óxidos en cantidades minoritarias como el TiO_2 , el MgO y el Na_2O .

De igual manera, que el caolín, la arcilla Ball-Clay presenta altos contenidos de Al_2O_3 y SiO_2 asociados a ciertos minerales característicos de las arcillas caoliníferas como: la caolinita, la moscovita y el cuarzo en forma de impureza. En esta arcilla se encontraron de igual manera impurezas de TiO_2 y el Fe_2O_3 . Por otra parte, algunos compuestos minoritarios como el MgO y el CaO pueden estar asociados a la presencia de dolomita y calcita en la materia prima.

Para el caso del feldespato, se nota que existe una cantidad considerable de óxidos alcalinos de potasio (minoritario) y sodio (mayoritario). Debido a que la presencia de CaO es muy baja y a que los contenidos de K_2O y Na_2O son más elevados. Se puede definir este feldespato como un feldespato alcalino. Algunos de los minerales que podemos encontrar en este tipo de feldespatos son: la albita, la microclina, la anortoclasa y el cuarzo en forma de impureza.

Finalmente, en la arena sílice se observa que el contenido de SiO_2 es muy elevado, indicativo de su alta pureza. El principal mineral que se puede esperar encontrar para este tipo de materia prima corresponde al cuarzo. Los bajos porcentajes de otros compuestos es posible que se deban a la presencia de ciertos minerales como impurezas en muy bajas concentraciones.

4.1.2 Análisis de Fases

Los análisis de fases se muestran a continuación, a partir de los patrones de difracción adquiridos mediante la técnica de difracción de rayos-X sobre las materias primas de uso industrial y las nanopartículas. En las siguientes figuras, se ilustran los resultados obtenidos, así como la identificación de las correspondientes fases mineralógicas para cada una de las materias primas.

- Caolín

Los principales constituyentes encontrados en el análisis de difracción de rayos-X del caolín son: aluminosilicato hidratado, mejor conocido como caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la moscovita y el cuarzo (SiO_2) mostrados en la Figura 14.

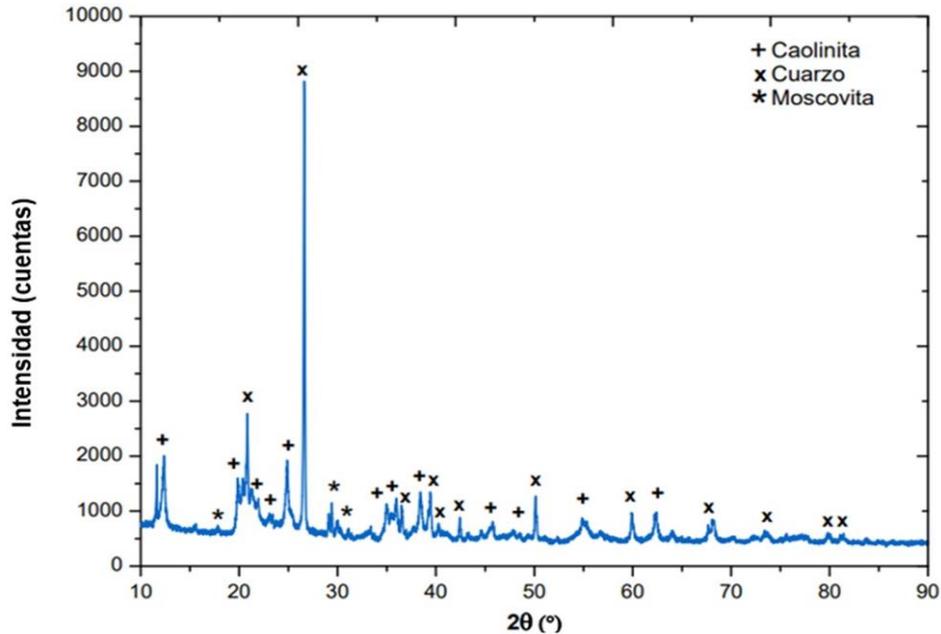


Figura 14 Patrón de difracción del caolín.

- Arcilla Ball-Clay

Para el caso de la arcilla, los principales constituyentes encontrados en el análisis de difracción de rayos-X son: caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y cuarzo (SiO_2) mostrados en la Figura 15.

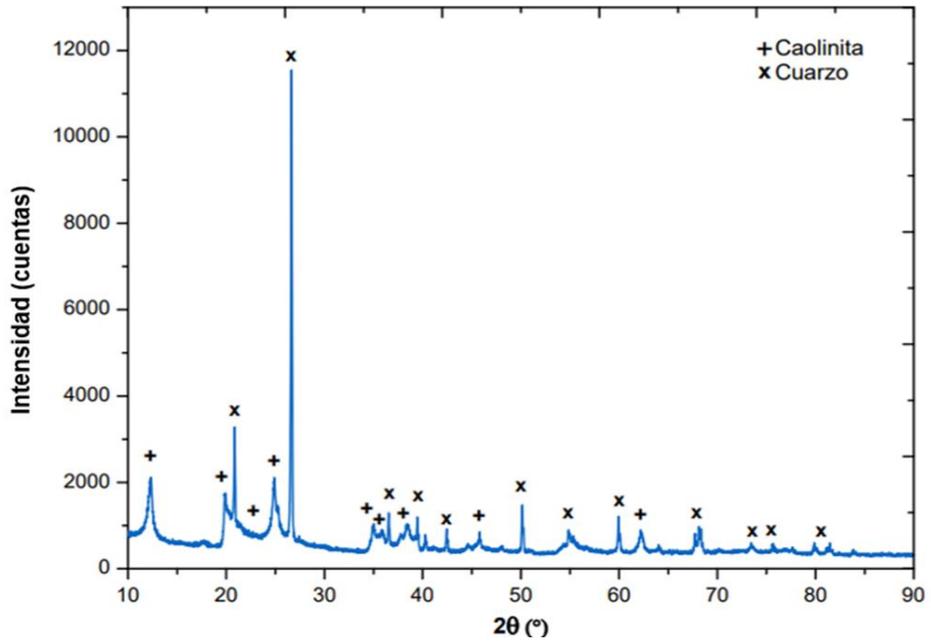


Figura 15 Patrón de difracción de la arcilla Ball-Clay.

- Feldespato

El análisis de difracción de rayos-X realizado en el material feldespático mostró como principales constituyentes la anortoclasa, la albita y el cuarzo en forma de impureza (ver Figura 16).

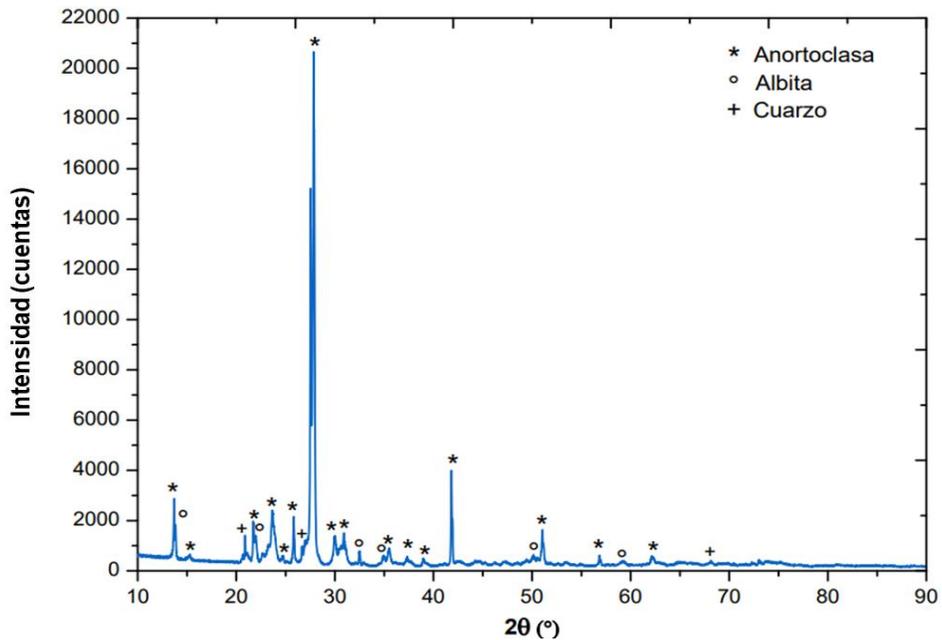


Figura 16 Patrón de difracción del feldespato.

- Arena Sílice

El principal constituyente encontrado en el análisis de difracción de rayos-X de la arena sílice es el cuarzo (SiO_2) mostrado en la Figura 17.

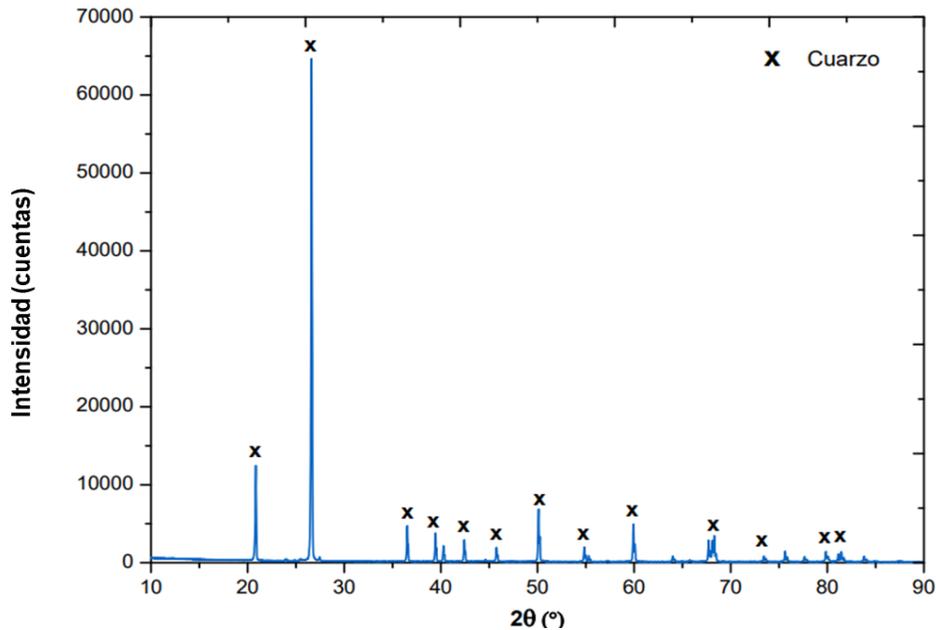


Figura 17 Patrón de difracción de la arena sílice.

- Nanopartículas de Alúmina ($\text{NPs-Al}_2\text{O}_3$) y Nanopartículas de Sílice (NPs-SiO_2)

En las nanopartículas cerámicas, el análisis correspondiente a las nanopartículas de alúmina ($\text{NPs-Al}_2\text{O}_3$), se observa (Figura 18) la presencia de la fase óxido de aluminio (Al_2O_3) con estructura cúbica mejor conocida como gamma-alúmina (γ). Para el caso de las nanopartículas de sílice (NPs-SiO_2), se contempla una fase amorfa continua mostrada en la Figura 19. Con este comportamiento, se puede deducir que no existe un ordenamiento de largo alcance, únicamente ordenamientos de corto rango por la disposición tetraédrica de los iones de oxígeno y silicio sin periodicidad representado en un pico muy difuso. Se podría concluir que se tiene nanopartículas de óxido de silicio amorfo y nanopartículas de gamma-alúmina.

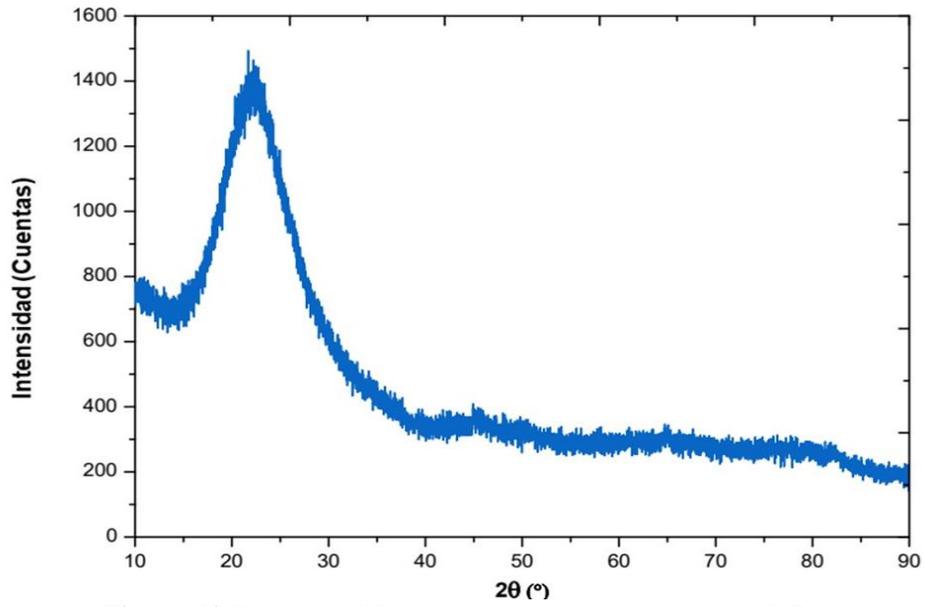


Figura 18 Patrón de difracción de las nanopartículas de SiO₂.

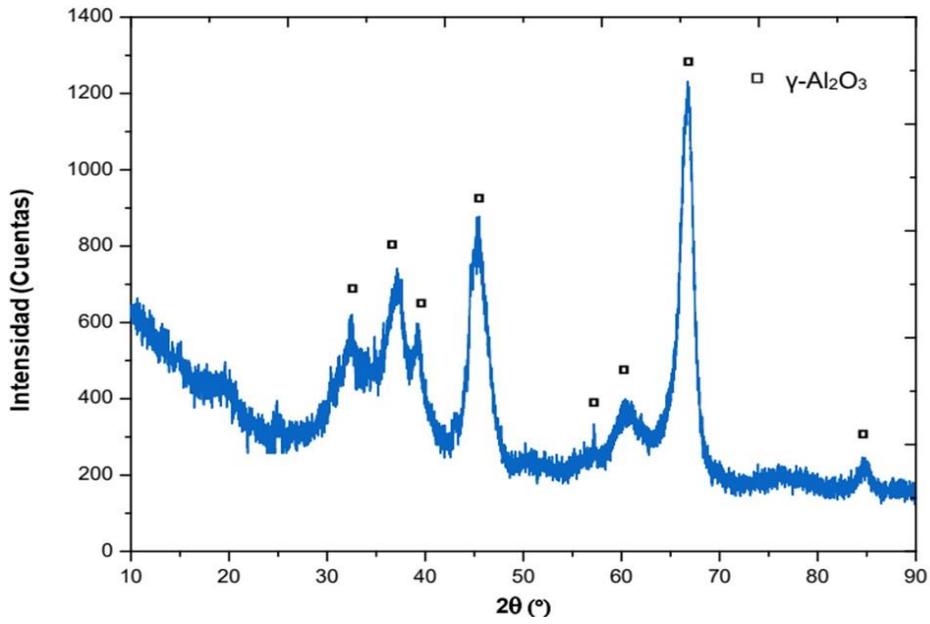


Figura 19 Patrón de difracción de las nanopartículas de Al₂O₃.

4.1.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

- Caolín

En la Figura 20, se muestra una micrografía del caolín tomada por microscopia electrónica de barrido (MEB), el análisis químico realizado por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y el mapeo químico. En el análisis químico, se puede observar la presencia de elementos en porcentaje atómico elevado como el oxígeno, el silicio y el aluminio característico de la fase cristalina caolinita y el cuarzo, encontradas en el estudio de difracción de rayos-X. Los elementos como el calcio, el magnesio, el hierro y el potasio pueden estar relacionados con impurezas en baja concentración como la calcita, la dolomita, la moscovita y algunas partículas de hierro. El análisis de EDS se encuentra en buena relación con el análisis de composición química proporcionado por las entidades suministradoras.

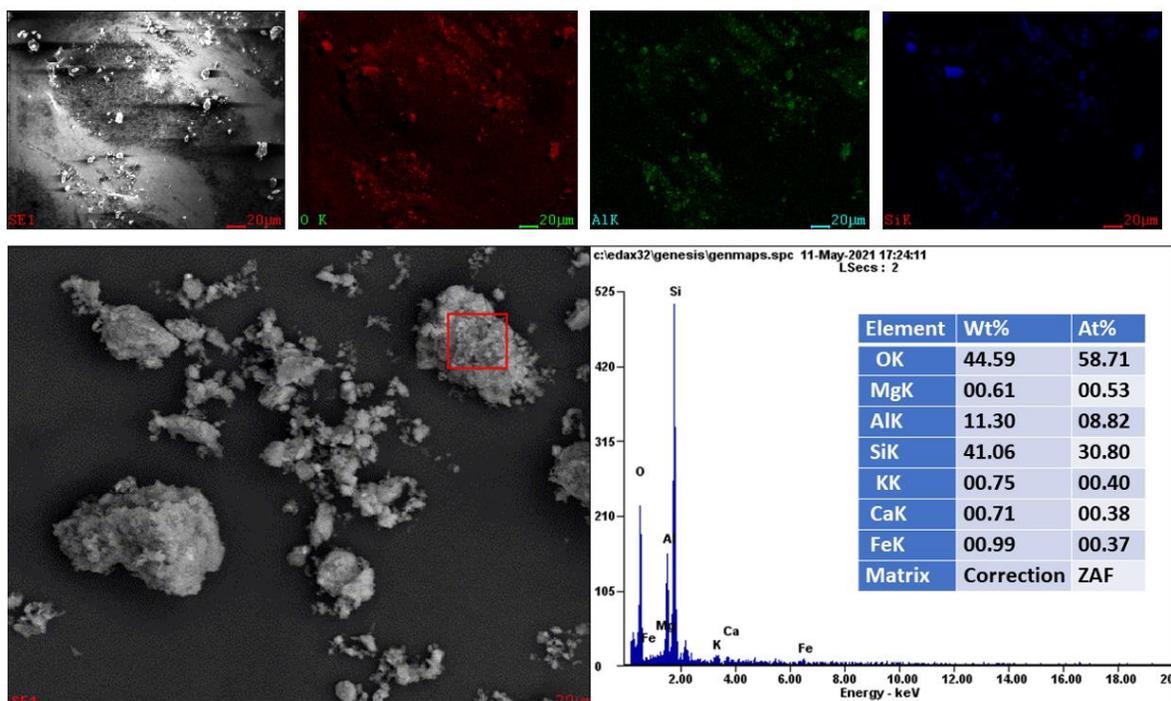


Figura 20 Mapeo, micrografía y análisis químico del caolín.

- Arcilla Ball-Clay

En la Figura 21, se muestra la micrografía tomada a la arcilla Ball-Clay mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) y de igual manera el análisis químico y el mapeo. En el análisis químico, resalta la presencia de oxígeno, aluminio y silicio en porcentajes atómicos elevados correspondientes a las fases cristalinas, caolinita y cuarzo. La presencia de otros elementos como el potasio, el titanio, el calcio, el hierro y el magnesio pueden estar relacionados con la existencia de pequeños cristales de moscovita (detectados en el análisis de DRX) al igual que de otras impurezas en baja concentración. De igual manera, existe buena relación entre el análisis de EDS y el análisis químico proporcionado por la empresa suministradora.

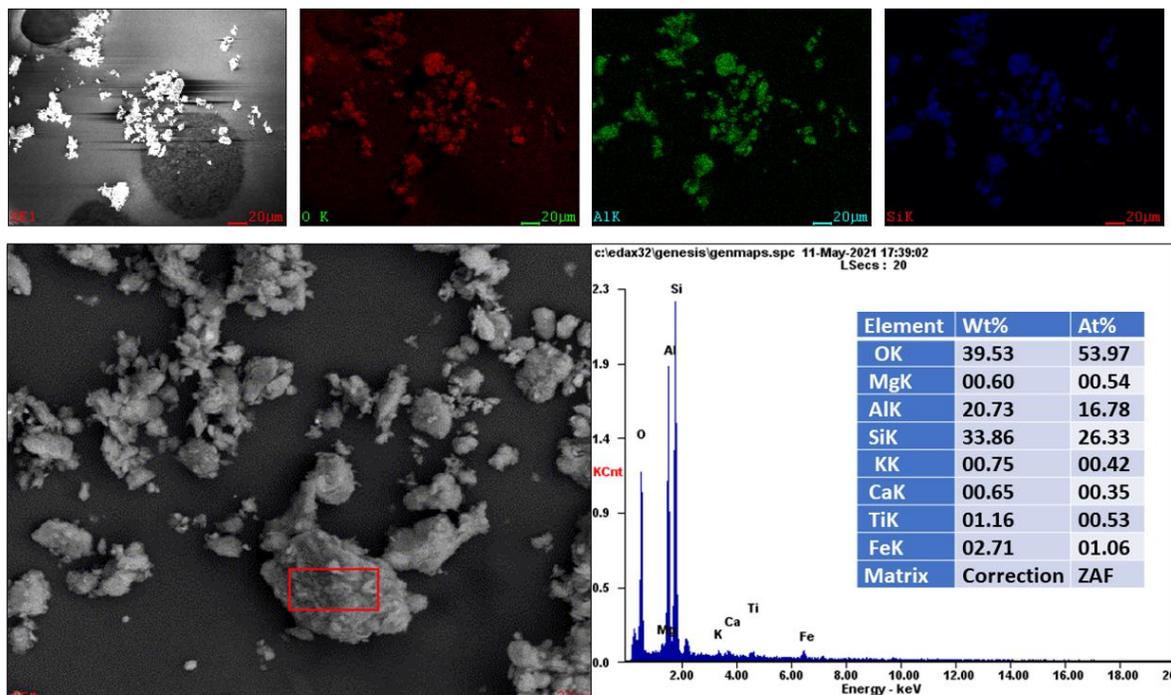


Figura 21 Mapeo, micrografía y análisis químico de la arcilla Ball-Clay.

- Feldespato

El análisis por microscopía electrónica de barrido, el análisis químico y el mapeo para el material feldespático se exponen en la Figura 22. El análisis químico evidencia la presencia de elevados porcentajes atómicos del oxígeno, aluminio y silicio correspondientes a las fases cristalinas encontradas en el análisis de difracción como la anortoclasa, la albita y el cuarzo. La principal fase cristalina encontrada en el análisis de difracción de rayos-X es la anortoclasa, la cual es una solución sólida de feldespato potásico y sódico, en donde la proporción de sodio es mayor a la proporción de potasio. Este análisis químico se encuentra en buena relación con el análisis de DRX y el análisis de composición química, obtenido por de la entidad suministradora; esto debido a que el porcentaje atómico de sodio es mayor al del potasio, relacionado con la fase cristalina anortoclasa y a la presencia de pequeños cristales de albita, la cual es un feldespato sódico de carácter puro.

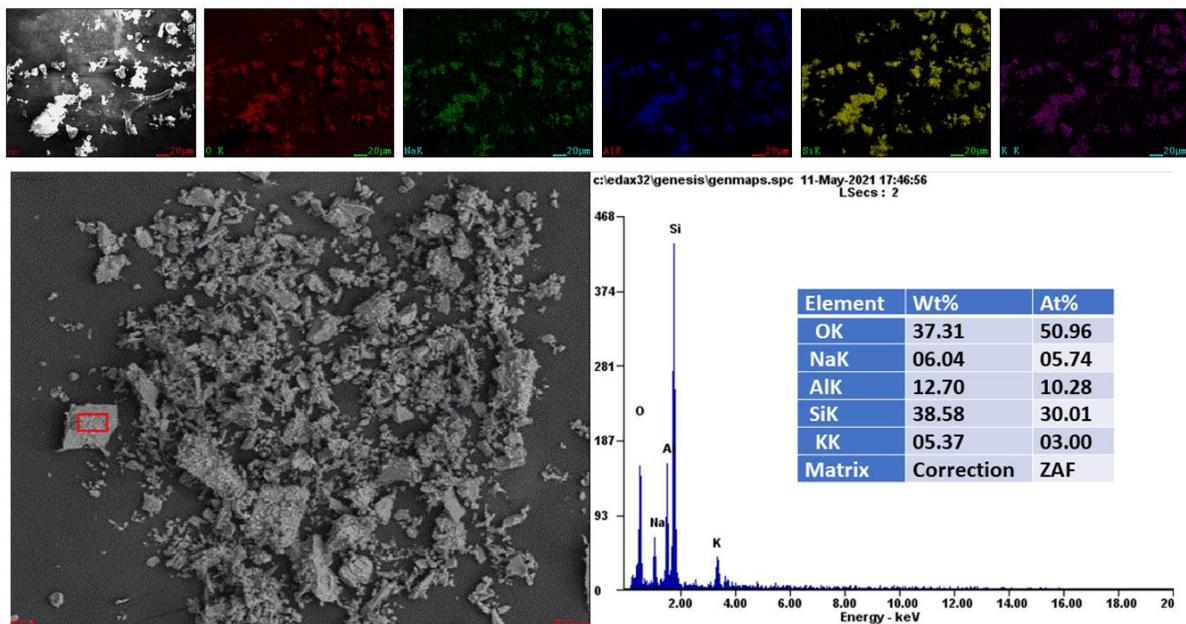


Figura 22 Mapeo, micrografía y análisis químico del feldespato.

- Sílice

En la Figura 23, está representado el análisis por MEB, el análisis químico y el mapeo realizado a la arena sílice. Para esta materia prima en particular, solo fueron posible detectar señales de oxígeno y silicio relacionadas con la fase cristalina cuarzo, encontrada en el estudio de difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos de este análisis están en buena relación con el análisis de DRX y el análisis de composición química.

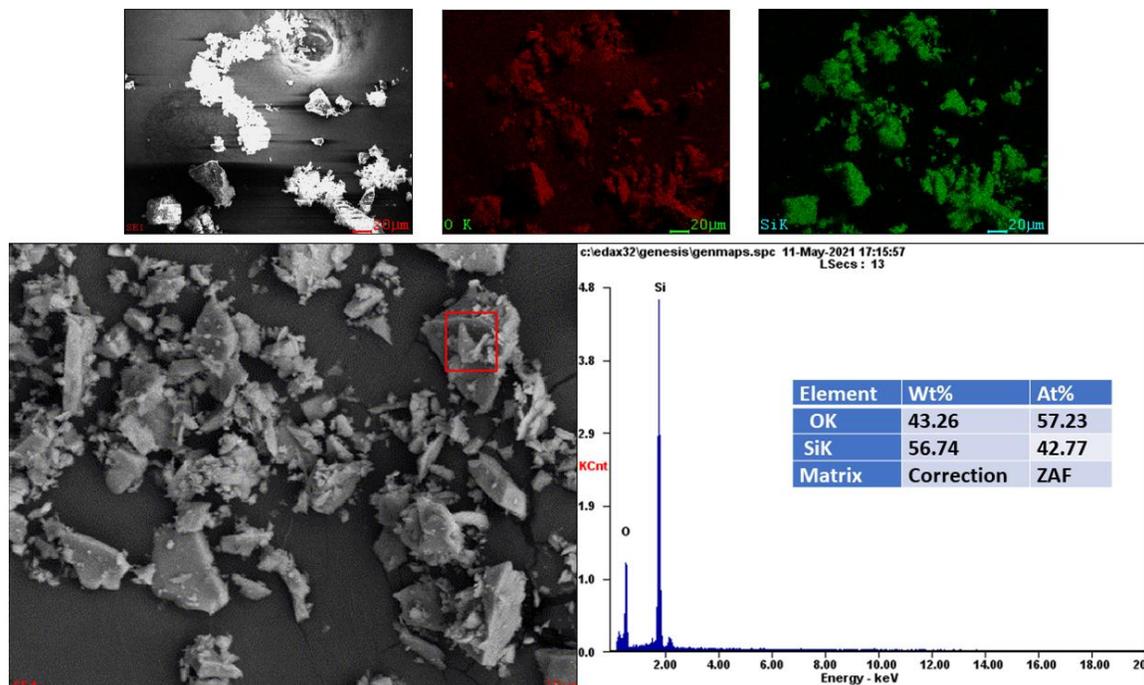


Figura 23 Mapeo, micrografía y análisis químico del caolín.

4.2 Evaluación de Probetas Experimentales

En este segmento, se exhiben los resultados de las propiedades físicas, la resistencia química, el análisis de fases, las propiedades mecánicas, la microestructura y la porosidad total de las muestras experimentales con y sin nanopartículas después del proceso de sinterizado.

4.2.1 Propiedades Físicas

En este segmento se describen los resultados obtenidos de las pruebas físicas en las muestras experimentales, teniendo como estudio: la contracción lineal, la absorción de agua, la porosidad y la densidad aparente.

4.2.1.1 Contracción Lineal

En la Figura 24 y 25, se pueden observar los valores promedio obtenidos de la prueba de contracción lineal. En este análisis se determinó el porcentaje de contracción lineal del diámetro de las muestras después del proceso de sinterizado. Los valores de contracción lineal obtenidos estuvieron dentro del rango favorable para la producción de baldosas con baja absorción de agua ^[125].

Para este caso en particular, las muestras con mayor porcentaje de nanopartículas presentan las contracciones lineales más grandes. Esta contracción lineal elevada, podría ser de gran impacto a nivel industrial, debido a que en formatos más grandes se pueden presentar problemas dimensionales ^[126]. Por lo tanto, a nivel industrial se prefieren rangos de contracción lineal no tan excesivos, debido a que valores más grandes pueden ocasionar una variación en las propiedades del material.

Tanto las muestras adicionadas con nanopartículas de sílice, como las de alúmina, tienen una tendencia a incrementar la contracción lineal de las muestras en función del contenido de nanopartículas. La contracción lineal, al igual que otras propiedades de los cerámicos sinterizados, se ven influenciadas en principio por las materias primas utilizadas, sus tratamientos previos (molienda), la presión utilizada durante la compactación, las condiciones de sinterización, etc. Tomando en cuenta que la presión de conformado, la temperatura de sinterización y las rampas de calentamiento se mantuvieron constantes en este experimento, los cambios en la contracción lineal se asocian a las transformaciones que se desarrollan en las materias primas en el transcurso del proceso de sinterizado.

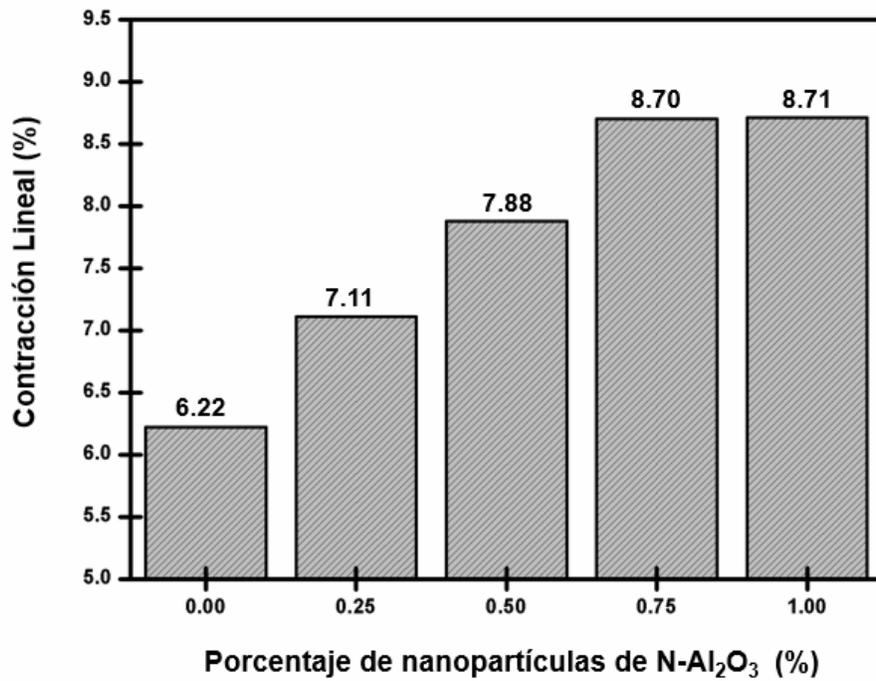


Figura 24 Contracción lineal en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al₂O₃.

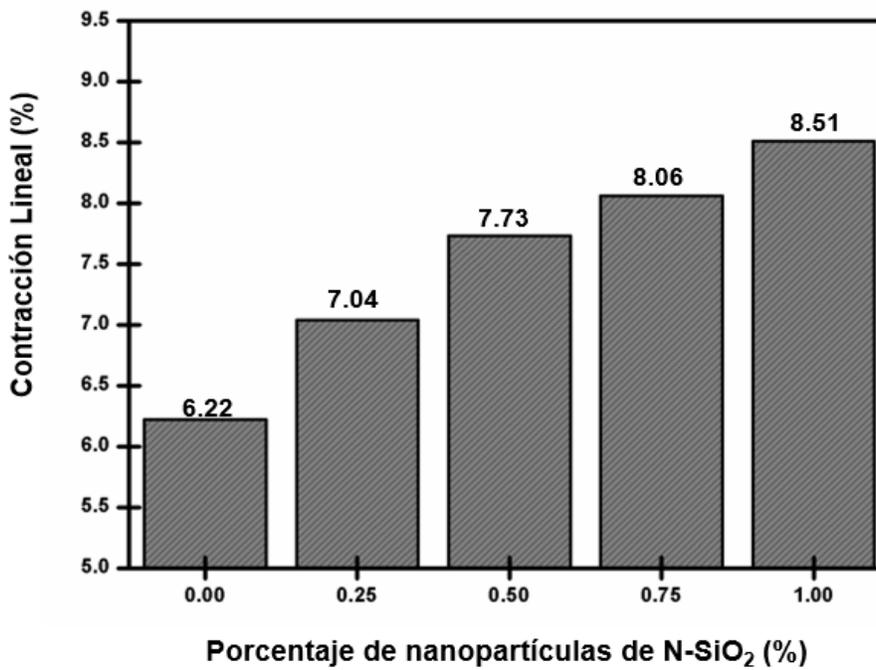


Figura 25 Contracción lineal en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

4.2.1.2 Densidad Aparente

En las Figuras 26 y 27, se ven registrados los valores promedios obtenidos respecto a la densidad aparente de las muestras experimentales a nivel laboratorio después del proceso de sinterizado. En las figuras, se puede apreciar cómo la adición de nanopartículas incrementa la densidad de las muestras experimentales respecto a la formulación base. La formulación con el 1% de nanopartículas de Al_2O_3 fue la que mostró la densidad aparente más elevada.

Los resultados obtenidos en esta prueba tienen cierta similitud (tendencia) con los valores obtenidos en la contracción lineal de las muestras, este comportamiento se debe a que ambos resultados comparten cierta relación con los cambios microestructurales en el material ocurridos debido a la transformación de las materias primas durante el proceso de sinterizado. Un aumento en la contracción lineal de la muestra estaría relacionado con una reducción aparente del volumen del material, por lo tanto, con un incremento en la densidad aparente del material. Además de esto, la densidad del material final estaría también relacionada con la formación de fases cristalinas más densas, así como una disminución en la porosidad total de las piezas.

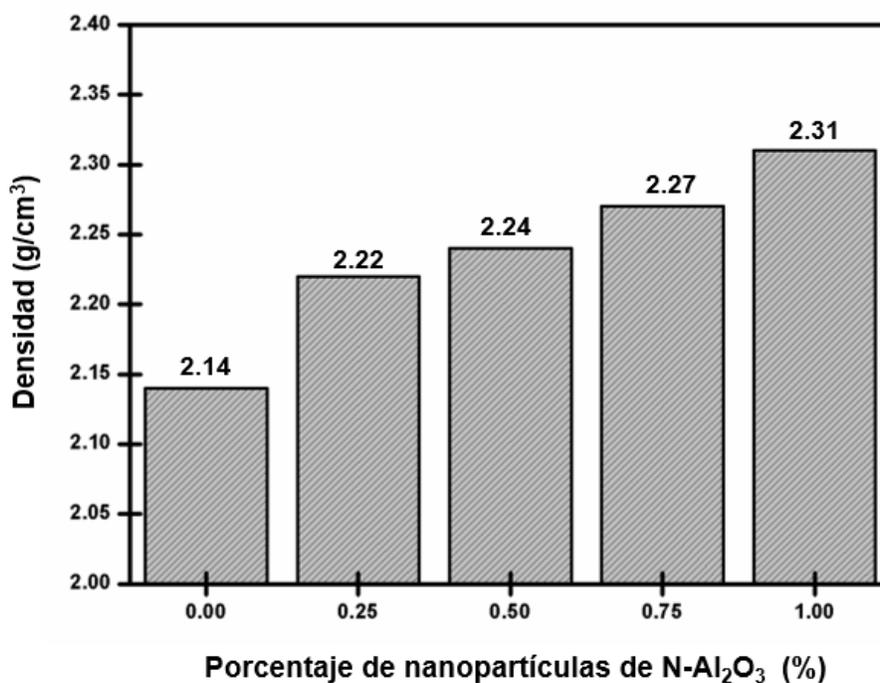


Figura 26 Densidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .

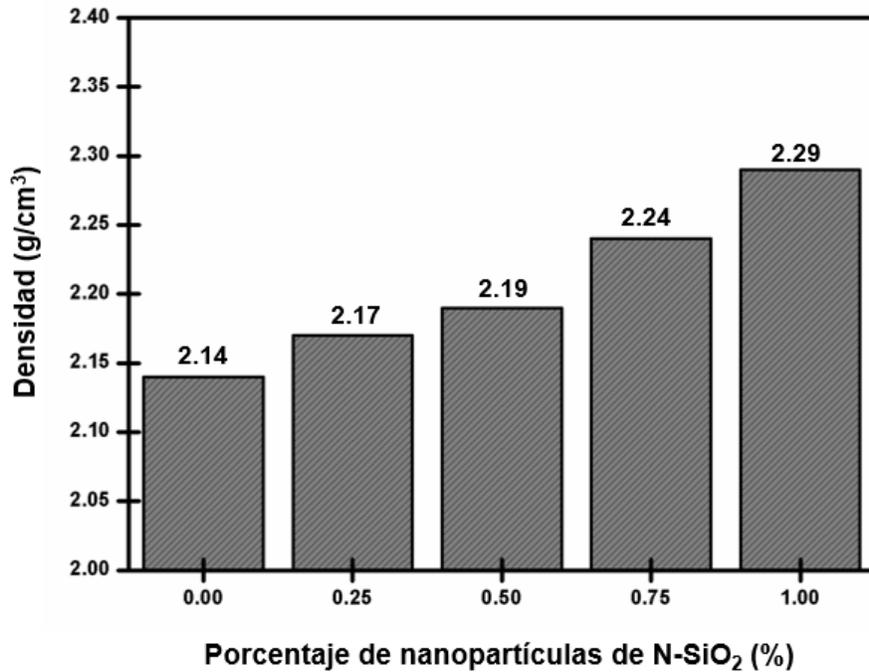


Figura 27 Densidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

4.2.1.3 Porosidad Aparente

En la Figura 28 y 29, se muestran los valores promedios obtenidos del análisis de porosidad aparente en el material. En estos resultados se puede apreciar una tendencia a disminuir la porosidad aparente en las muestras en relación con el incremento en la adición de nanopartículas. Las formulaciones con mayor contenido de nanopartículas de SiO₂ son las que presentan la porosidad aparente más baja, presentándose el valor más bajo de porosidad en la muestra con 1%.

Los resultados denotan que ambas nanopartículas tienen una tendencia a reducir los valores de la porosidad aparente de las muestras en función de la cantidad de nanopartículas que se incorporan. Por otra parte, es notorio que todas las muestras presentan pequeños valores de porosidad.

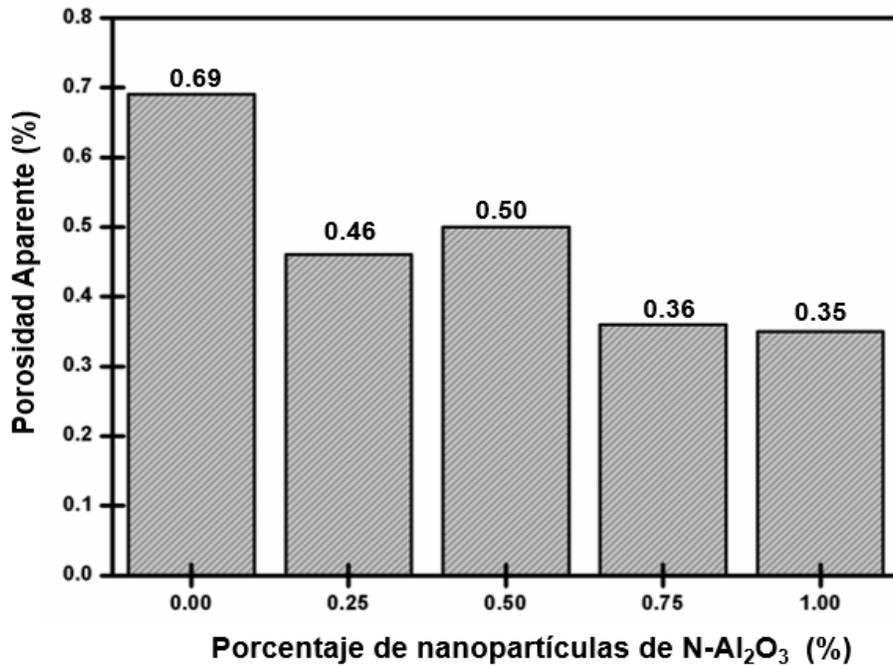


Figura 28 Porosidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al₂O₃.

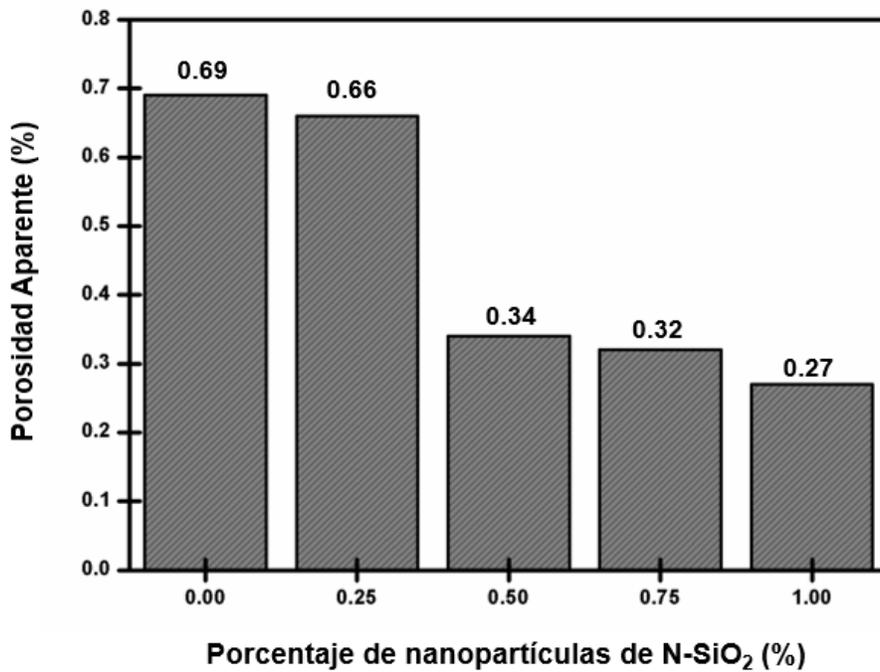


Figura 29 Porosidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

4.2.1.4 Absorción de agua

En las Figuras 30 y 31, se pueden observar los valores promedio obtenidos del análisis de absorción de agua. Todas las muestras presentaron absorciones de agua inferiores al 0.5%, lo que indica que presentan características que cumplen con los requisitos para la fabricación de porcelanatos. Los valores mínimos de absorción de agua se encontraron en las muestras con mayor cantidad de aditivo de nanopartículas para ambos casos. Presentándose una tendencia a disminuir la absorción de agua con el aumento en la adición de nanopartículas, la menor cantidad de absorción de agua se observa en la muestra con 1% de SiO_2 .

La porosidad abierta es una característica que está relacionada con la absorción de agua de las muestras, por lo que una reducción en esta propiedad implicaría una reducción en la porosidad aparente [62] como se presenta en los resultados anteriores. El incremento inesperado en la absorción de agua y la porosidad de la muestra con un 0.5% en peso de nanopartículas de Al_2O_3 puede estar asociado con: el uso de un método industrial (menos sensible) para estimar la porosidad y la absorción de agua.

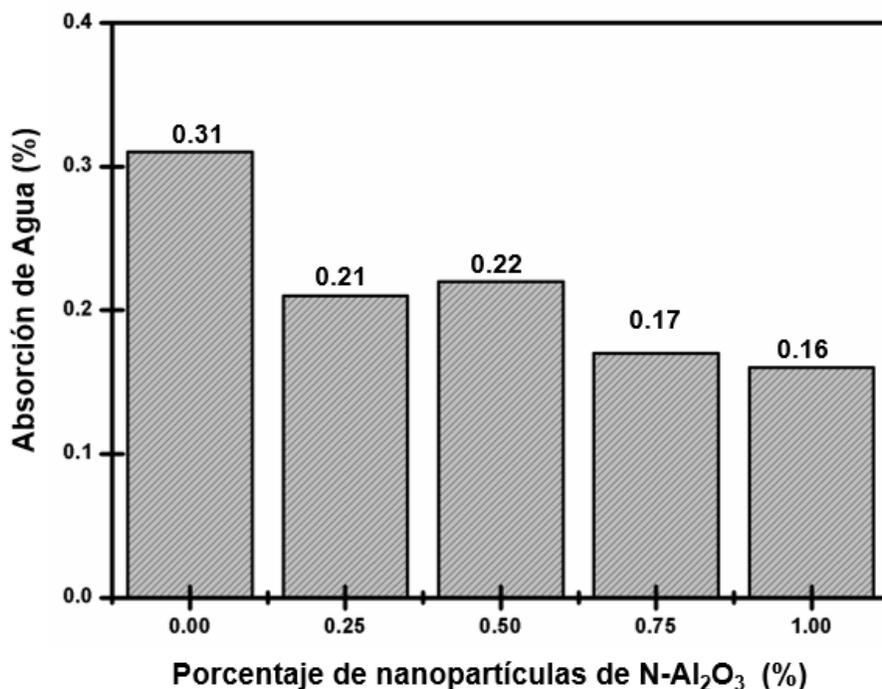


Figura 30 Absorción de agua en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .

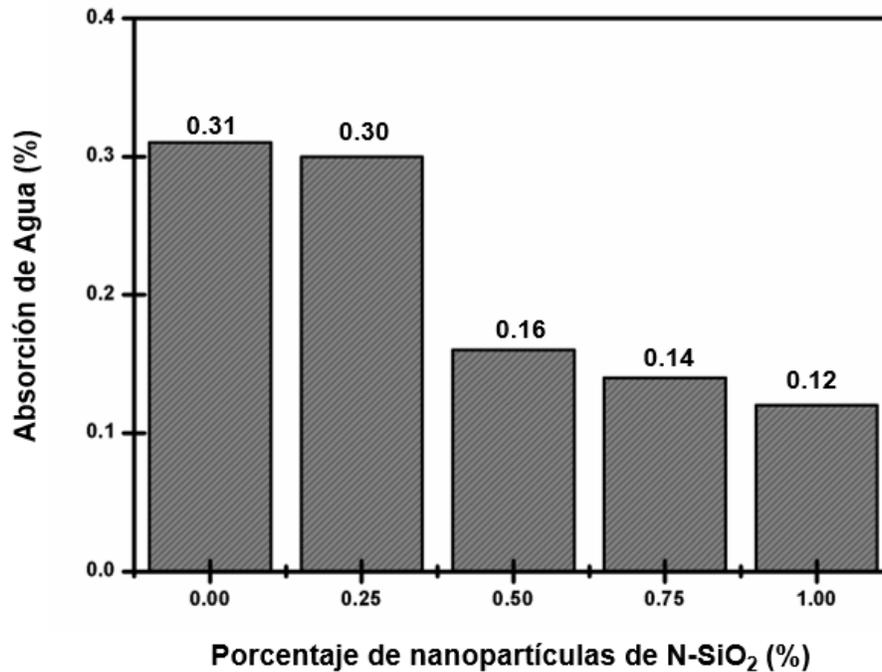


Figura 31 Absorción de agua en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

4.2.2 Propiedades Mecánicas

En este segmento se describen los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas en las muestras experimentales, teniendo como objetivos: la resistencia a la compresión, la microdureza y la tenacidad a la fractura.

4.2.2.1 Resistencia a la Compresión

En las Figuras 32 y 33, aparecen los valores promedios correspondientes al ensayo de compresión. En las figuras, se puede apreciar cómo la adición de nanopartículas tanto de SiO₂ como de Al₂O₃ incrementa la resistencia última a la compresión de las muestras experimentales en comparación con la muestra base. Presentándose la mayor resistencia a la compresión en la muestra con 1% de SiO₂.

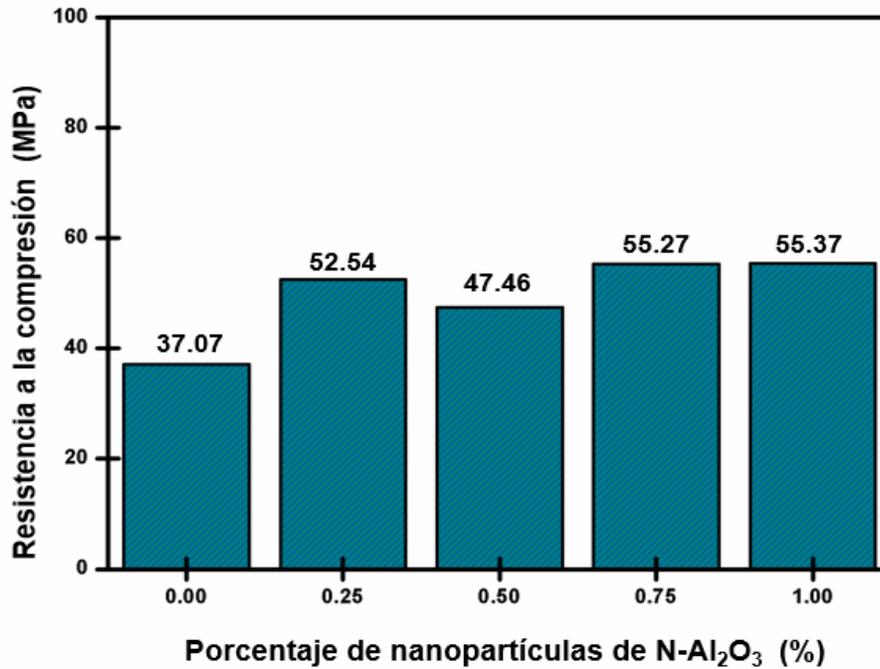


Figura 32 Resistencia a la compresión en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al₂O₃.

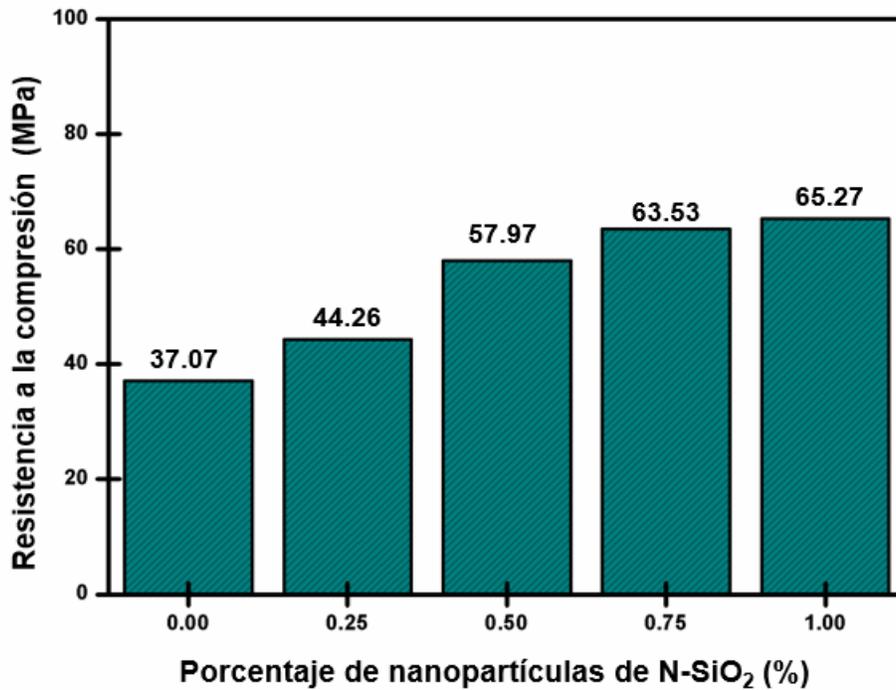


Figura 33 Resistencia a la compresión en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

4.2.2.2 Microdureza y Tenacidad a la Fractura

Los resultados del ensayo de microdureza aparecen en las Figuras 34 y 35. Se puede notar que la dureza de las muestras aumenta en función de la cantidad de nanopartículas para ambos casos.

Los valores más altos de dureza corresponden con los mayores contenidos de nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 . Teniendo como valor más representativo la formulación con 1% de nanopartículas de Al_2O_3 .

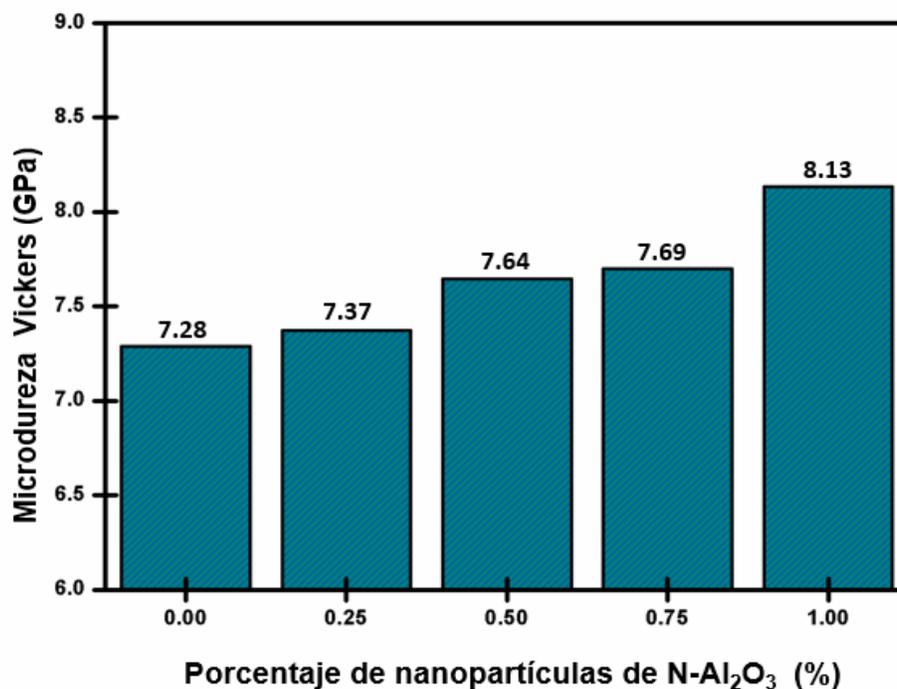


Figura 34 Microdureza en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .

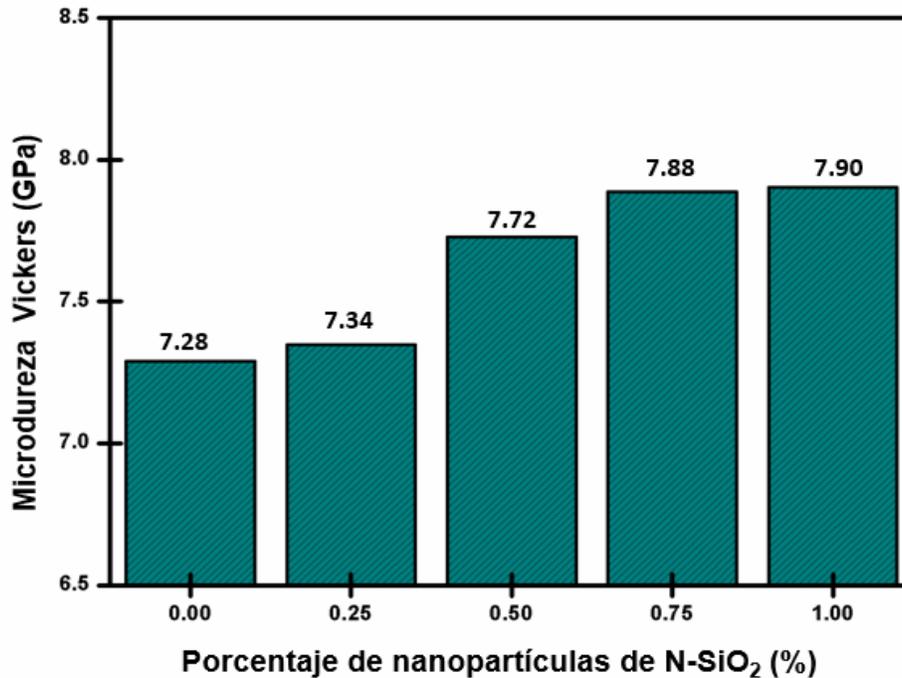


Figura 35 Microdureza en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO₂.

En la Tabla 9, se observa la microdureza y la tenacidad a la fractura de las muestras más representativas, observándose que existen ligeros cambios en la microdureza de las muestras y así mismo notándose que no existe un cambio tan significativo en la tenacidad a la fractura entre la muestra base y las formulaciones con mayor porcentaje de nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ (1%).

Tabla 9 Resultados promedio de la microdureza Vickers (GPa) y tenacidad a la fractura (K_{IC}) de las muestras modificadas con nanopartículas más representativas.

Formulación	Microdureza Vickers (GPa)	Tenacidad a la Fractura (MPa.m ^{1/2})
SB	7.28	2.71
SA4	8.13	2.70
SS4	7.90	2.76

4.2.3 Microestructura de Muestras Experimentales

En la Figura 36, se representa una micrografía realizada a la formulación base de esta investigación. En la imagen, se aprecian una morfología y microestructura típica pulida de un sistema triaxial cuarzo-arcilla-feldespato representativo de las baldosas cerámicas. En la microestructura se observan granos de cuarzo identificados como las zonas grises oscuras (marcadas con la letra C) y una variedad de poros de forma irregular identificadas como las zonas negras (marcadas con la letra P) distribuidos en una fase vítrea continua identificada como las zonas grises claras (marcadas con la letra V).

Además de lo antes mencionado, aparecen impurezas de óxido de hierro identificadas como las zonas brillantes (marcadas con la letra H). Estas impurezas se atribuyen principalmente al contenido de Fe_2O_3 en las arcillas (Tabla 8). Los sistemas triaxiales conformados por arcillas, cuarzo y feldespato, de igual manera presentan cristales de mullita embebidos en la fase vítrea ^[127], sin embargo, estos no se pudieron observar en la micrografía debido a que no se realizó el ataque químico correspondiente sobre la superficie de la muestra.

Los cristales de cuarzo presentan tamaños y morfologías irregulares asociadas a la disolución incompleta de estos en la fase vítrea a altas temperaturas. Por otra parte, algunas partículas de cuarzo ostentan grietas a su alrededor, lo que puede explicarse en función de dos factores. El primer factor es el cambio en la estructura cristalina por la transformación polimórfica del cuarzo a ~ 573 °C ($\beta \rightarrow \alpha$) ^[13]. El segundo factor se relaciona con los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre el cuarzo ($23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y la fase vítrea ($3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que producen tensiones durante el proceso térmico (proceso de enfriamiento) ^[13,128].

La Figura 37 y 38 muestran la morfología y microestructura de las formulaciones modificadas con diferentes porcentajes (0.25, 0.5, 0.75 y 1%) de nanopartículas de Al_2O_3 y SiO_2 respectivamente, analizadas por MEB. En general, las ocho micrografías presentan similitudes con la formulación inicial (SB) correspondiente a una matriz de fase vítrea (zonas de gris claro) con partículas de óxido de hierro (zonas brillantes), granos de cuarzo (zonas gris oscuro) y poros (zonas oscuras). Al igual que en la muestra base, no se observaron cristales de mullita, ya que es indispensable realizar un proceso de ataque químico previo.

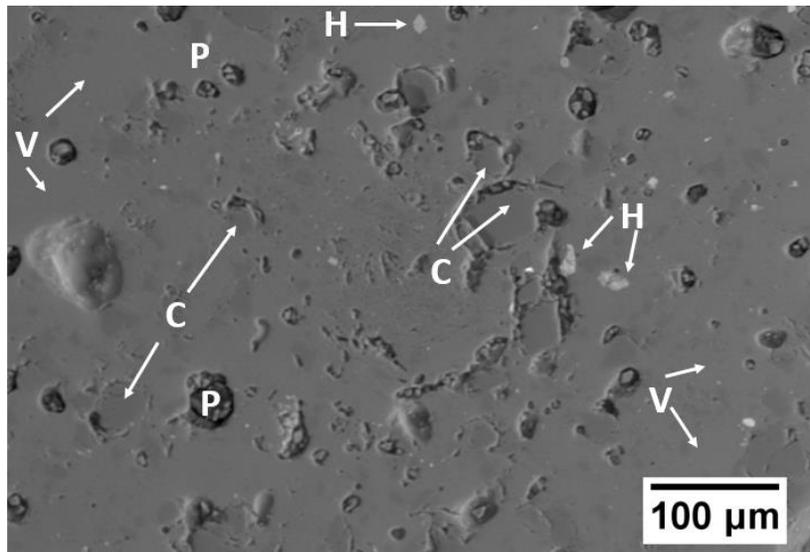


Figura 36 Microestructura de la muestra base (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).

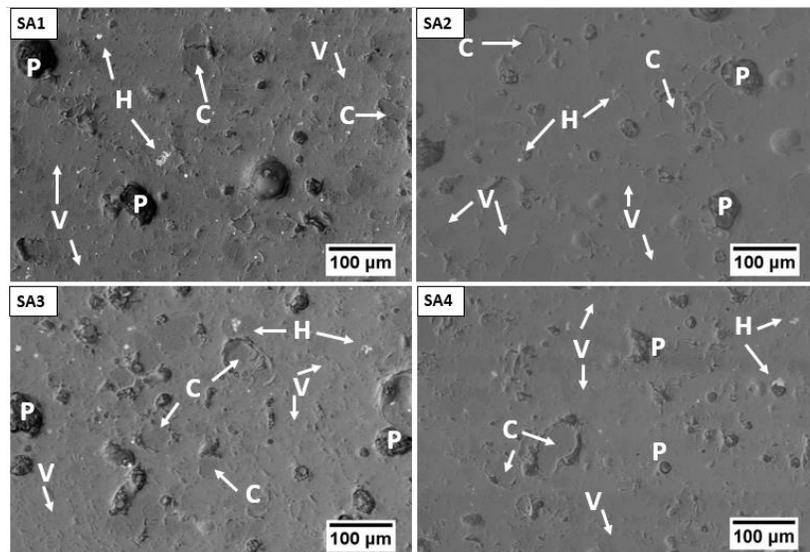


Figura 37 Microestructura de muestras modificadas con nanopartículas de Al_2O_3 (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).

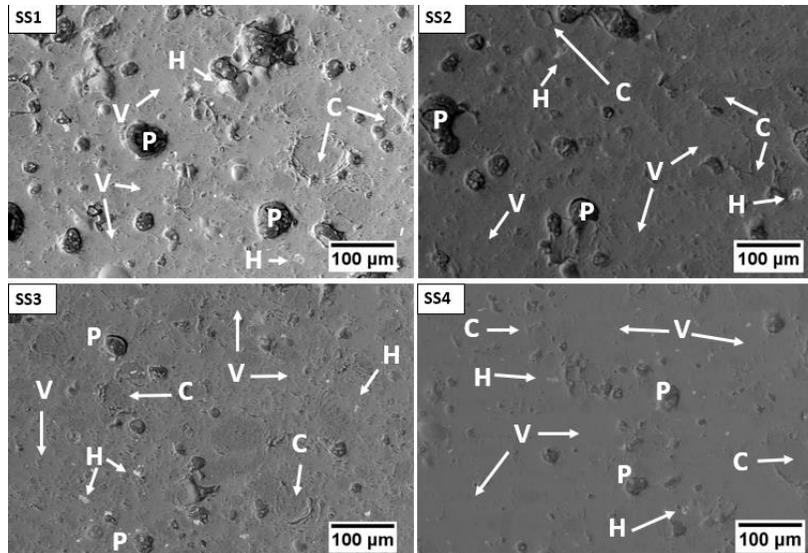


Figura 38 Microestructura de muestras modificadas con nanopartículas de SiO_2 (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).

Respecto a la porosidad de las muestras, todas las formulaciones (base y modificadas con nanopartículas) presentan porosidad abierta, cerrada e interparticular en su microestructura (Figura 39, 40 y 41).

La porosidad cerrada en las micrografías corresponde a los poros esféricos aislados de un tamaño grande. Por otra parte, los poros interconectados y de forma irregular con tamaños considerablemente más pequeños conforman la porosidad abierta y la porosidad interparticular está asociada a poros de morfología irregular pero esta se encuentra localizada en los límites de los granos cristalinos. Esta porosidad interparticular tiene su origen debido a los diversos coeficientes de expansión térmica en todas las fases de la microestructura (vítreas y cristalinas) ^[12].

Las muestras modificadas con mayor adición de nanopartículas tanto de SiO_2 como de Al_2O_3 revelan una reducción en el tamaño de los poros que puede asociarse a un mejor comportamiento de sinterización.

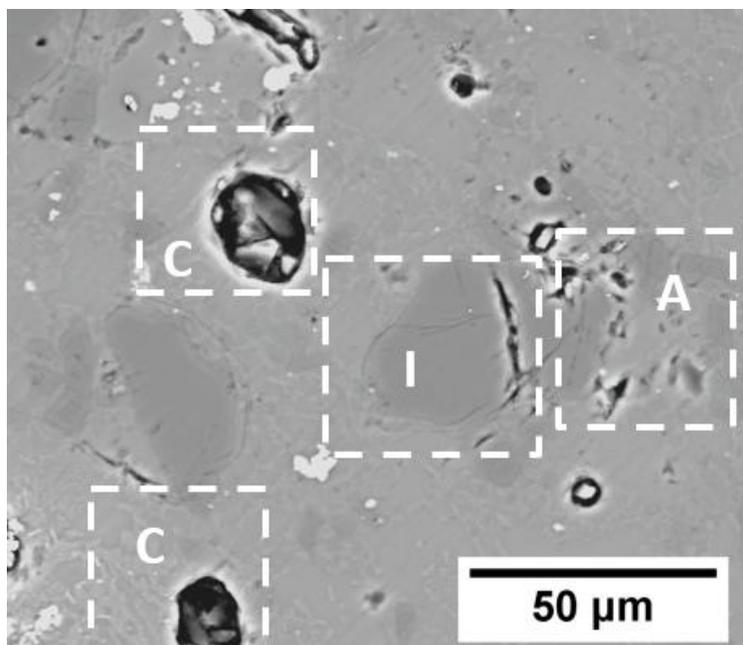


Figura 39 Tipos de porosidad en muestra base (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).

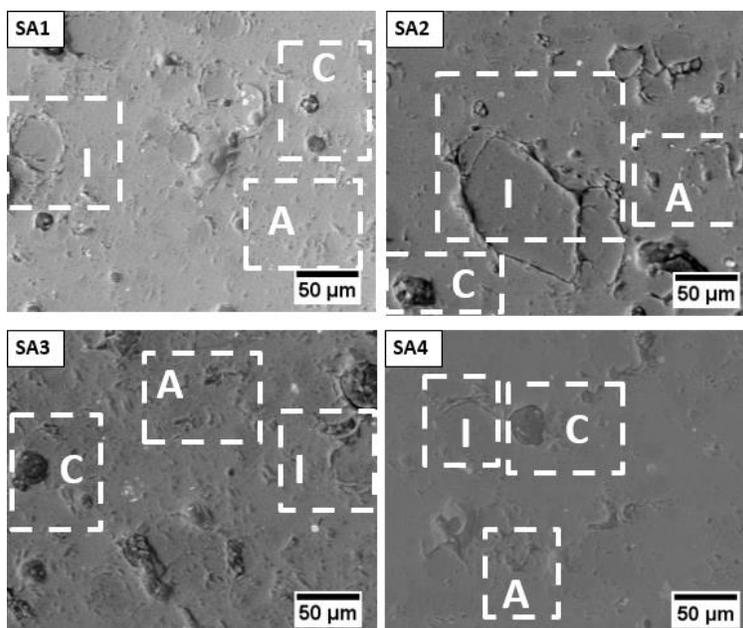


Figura 40 Tipos de porosidad en muestras modificadas con nanopartículas de Al_2O_3 (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).

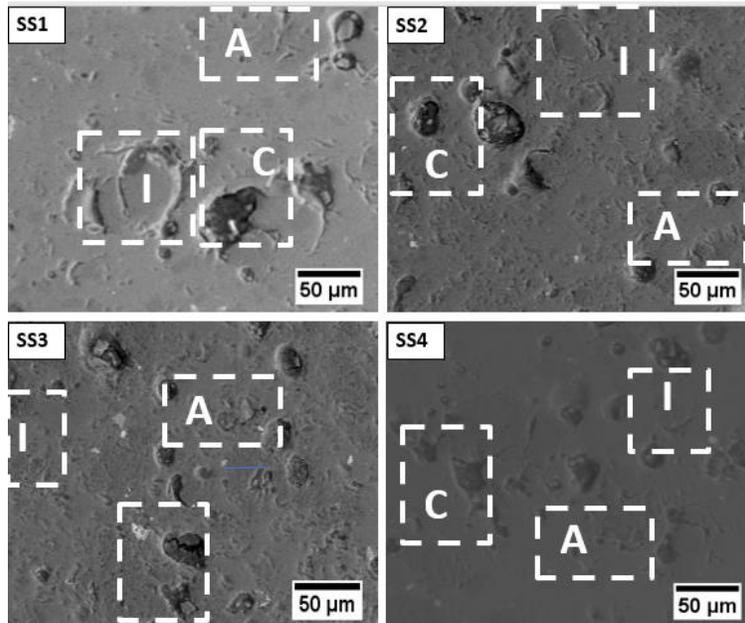


Figura 41 Tipos de porosidad en muestras modificadas con nanopartículas de SiO_2 (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).

La Figura 42, 43 y 44, muestran los análisis representativos por Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) de las diversas fases en la microestructura de la muestra base y las muestras modificadas con 1% de nano- SiO_2 y nano- Al_2O_3 . Todas las muestras experimentales presentan una fase vítrea, impurezas de óxido de hierro y la fase cristalina cuarzo.

Con base en los resultados, podemos observar que la fase vítrea en la muestra sin nanopartículas presenta un elevado porcentaje atómico de oxígeno (49.26%), silicio (32.16%) y aluminio (11.5%) con menores porcentajes atómicos de sodio, potasio, calcio y hierro. Con respecto a la muestra con mayor porcentaje de nanopartículas de Al_2O_3 podemos observar que existe un incremento en el porcentaje atómico de aluminio (15.52%) mientras que para la muestra con mayor porcentaje de nanopartículas de SiO_2 ocurre un aumento en el porcentaje atómico de silicio (37.69%).

Estos resultados sugiere que las nanopartículas cerámicas reaccionaron con la fase vítrea debido a su pequeño tamaño y a su elevada área superficial.

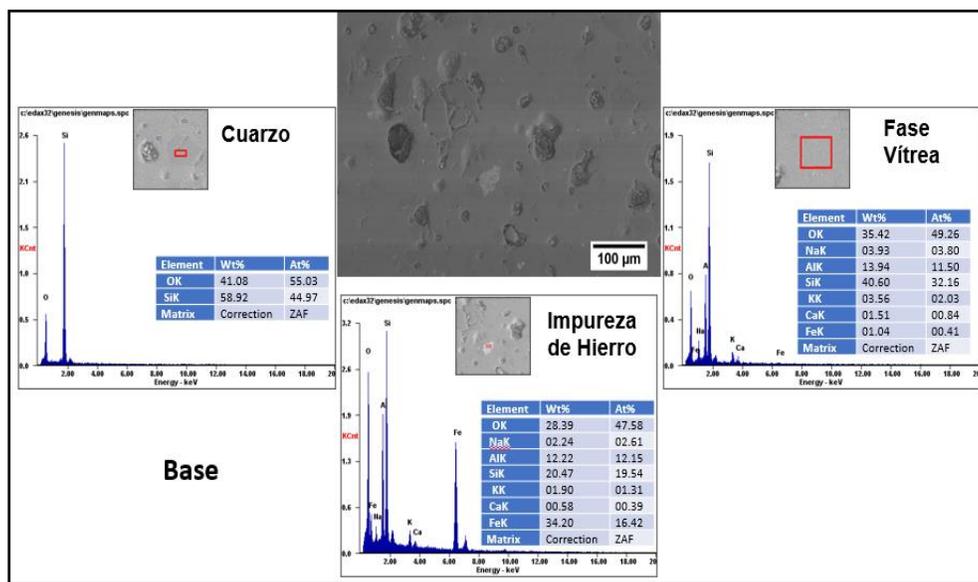


Figura 42 Análisis químico en muestra base.

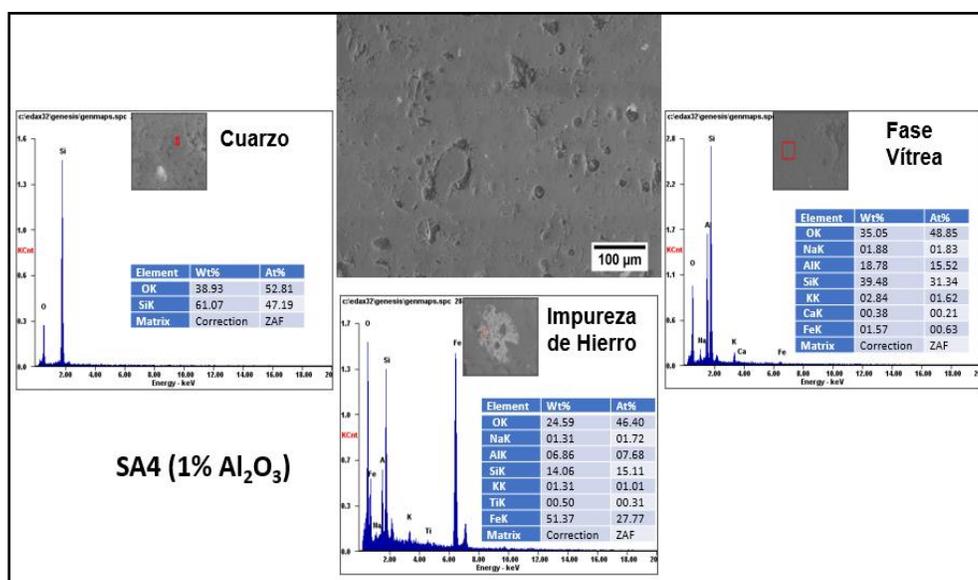


Figura 43 Análisis químico en muestra modificada con 1% de nanopartículas de Al₂O₃.

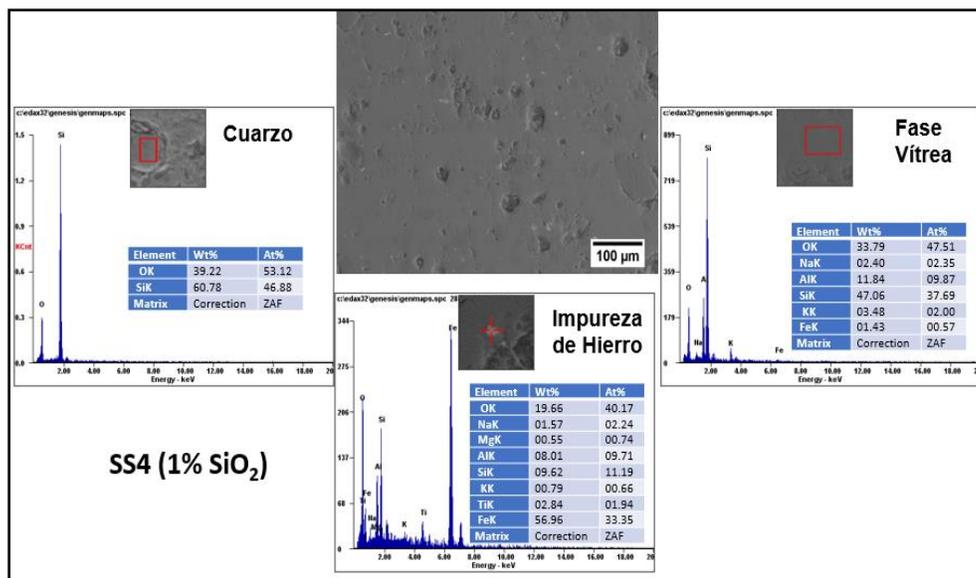


Figura 44 Análisis químico en muestra modificada con 1% de nanopartículas de SiO₂.

4.2.4 Estudio de la Porosidad Total

Con el objetivo de determinar la porosidad total y la distribución de tamaños de los poros en la microestructura de todas las muestras experimentales, se utilizó el software de procesamiento de imágenes (ImageJ, versión 1.52a). Este porcentaje de porosidad total se calculó mediante la relación entre el área ocupada por los poros y el área completa de la imagen MEB utilizando la siguiente ecuación [75,129]. El análisis se realizó en tres imágenes por cada formulación y se utilizaron los valores promedio.

$$1) \text{ Porosidad}_{Total} (\%) = \frac{(\text{Área de Poros})}{(\text{Área Total de la Imagen})} * 100$$

En la Figura 45 está representada el área correspondiente a la porosidad total de la muestra (zona roja) y a la distribución de tamaños de los poros de las muestras más representativas (SB, SA4 y SS4) utilizando el analizador de imágenes. En la Tabla 10, se puede apreciar que la muestra SB presentó la porosidad total más elevada del 8.01% con una distribución de tamaños de poros de 0-10 μm (91.98%), 10-20 μm (5.34%), 20-30 μm (1.15%) y $>30 \mu\text{m}$ (1.53%).

El intervalo con mayor porcentaje de porosidad en todas las muestras fue de 0-10 μm . Los poros observados en la microestructura de las muestras, tienen la característica de porosidad abierta, cerrada e interparticular típica de los sistemas triaxiales (cuarzo-arcilla-feldespatos). Las muestras modificadas con el mayor número de nanopartículas tanto de Al_2O_3 como de SiO_2 , muestran una considerable reducción en el intervalo de $>30 \mu\text{m}$ en comparación con la formulación base. Incluso en las muestras de nano- SiO_2 con 0.75 y 1%, no se observaron poros con tamaños superiores a 30 μm y esto puede estar asociado al aumento en la cantidad de nanopartículas de SiO_2 en la mezcla.

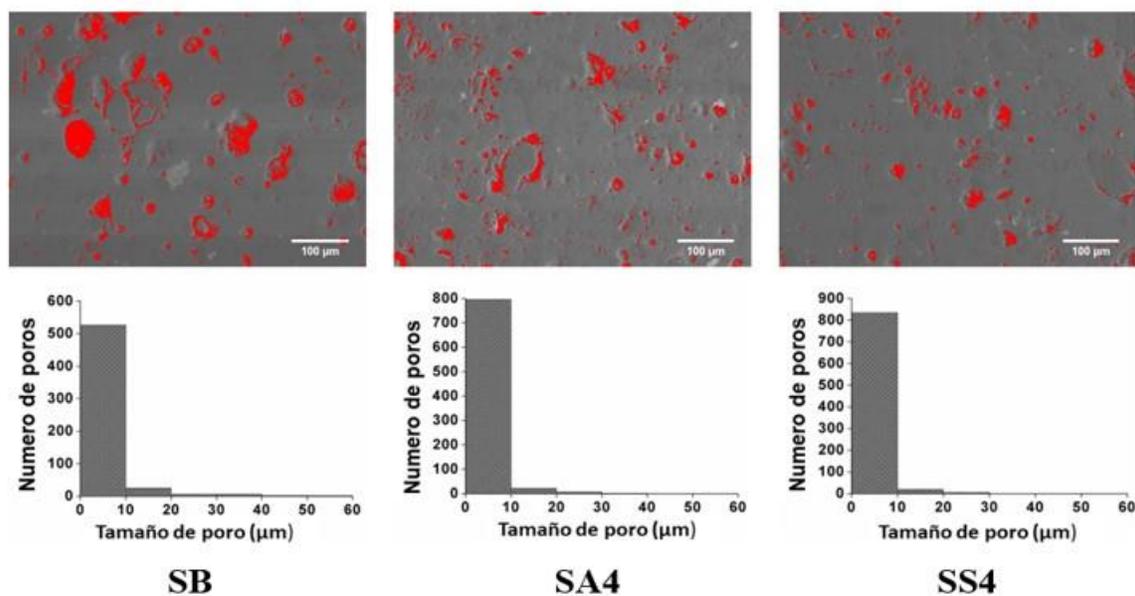


Figura 45 Análisis de porosidad total en muestras experimentales.

Tabla 10 Porosidad total y distribución de tamaños de poros en las muestras experimentales.

Análisis de Porosidad (%)					
Muestra	Porosidad Total (%)	Distribución de Tamaños de Poros (%)			
		0-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	>30 μm
SB	8.01 \pm 0.23	91.98	5.34	1.15	1.53
SA1	6.06 \pm 0.28	93.58	4.47	1.11	0.84
SA2	5.74 \pm 1.13	93.47	5.57	0.58	0.38
SA3	5.48 \pm 0.58	93.60	3.20	2.40	0.80
SA4	4.02 \pm 0.12	96.60	2.55	0.73	0.12
SS1	6.79 \pm 0.22	95.24	2.80	0.86	1.10
SS2	5.71 \pm 0.54	95.41	2.51	1.45	0.63
SS3	4.16 \pm 0.46	97.47	1.81	0.72	-
SS4	3.38 \pm 0.37	97.20	2.21	0.59	-

Como resultados, podemos observar que la porosidad total en la microestructura tiende a reducir con el incremento de nanopartículas, presentándose la mayor reducción en las muestras con mayor porcentaje de nanopartículas de Al_2O_3 y SiO_2 obteniendo valores de 4.02% y 3.38% respectivamente.

4.2.5 Análisis de Fases

La Figura 46 y 47 muestran los patrones de difracción de todas las muestras experimentales sinterizadas a una temperatura de 1160 °C. Para la identificación de fases se utilizaron las tarjetas COD con números correspondientes a 00-900-9666 para el cuarzo (SiO_2), 00-710-5575 para la mullita ($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$) y 00-900-0681 para la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). En la muestra base (SB), las fases identificadas corresponden al cuarzo (Q), la mullita (M) y la albita (A).

Los análisis de difracción correspondientes a las baldosas con nanopartículas de Al_2O_3 y SiO_2 presentan también picos correspondientes a las fases de albita, cuarzo y mullita. La presencia de los cristales de albita se puede explicar debido a un proceso incompleto de fusión del feldespato (~ 1200 °C) ^[128]. Por otra parte, a una temperatura de 1160 °C fue posible obtener mullita en todas las muestras experimentales.

La incorporación de nanopartículas de SiO_2 no produce cambios significativos en el comportamiento de los picos de mullita en comparación con la muestra sin nanopartículas. Sin embargo, la muestra con el mayor contenido de nanopartículas de Al_2O_3 posee una mejor definición y un ligero aumento en los picos de mullita asociado a una mayor formación de esta fase en comparación con la muestra base ^[130].

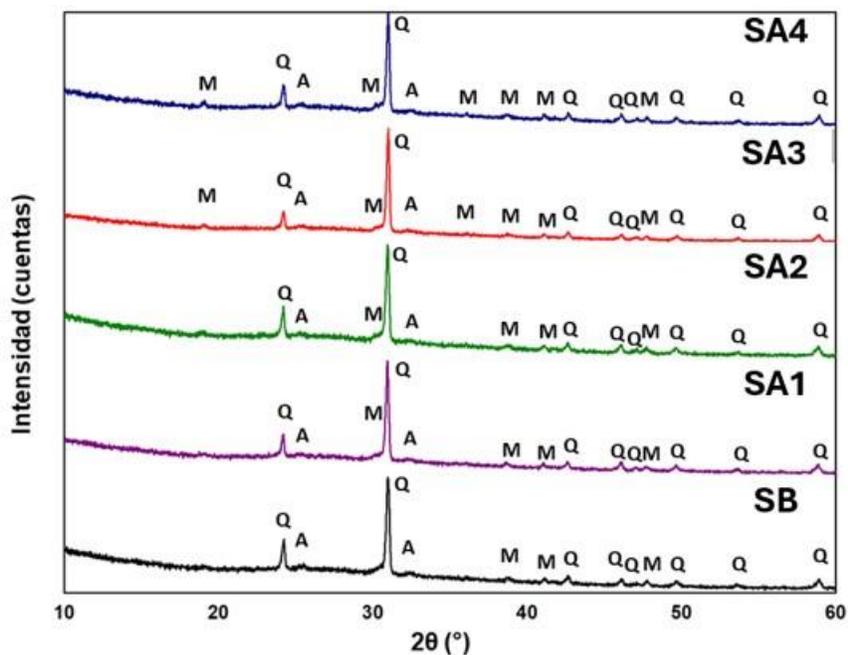


Figura 46 Difracción de rayos-X en muestras modificadas con nanopartículas de Al_2O_3 (Q = cuarzo, A = albita, M = mullita).

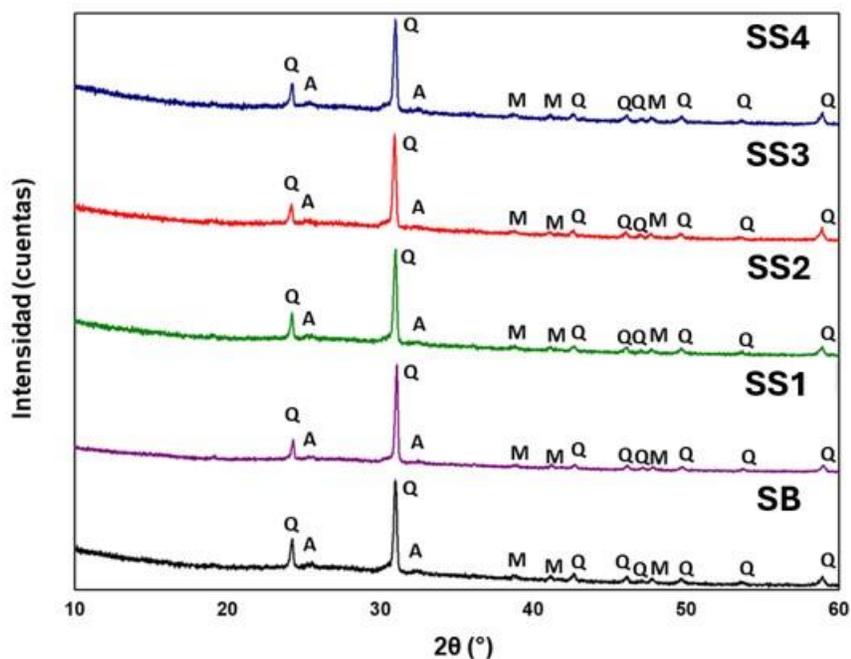


Figura 47 Difracción de rayos-X en muestras modificadas con nanopartículas de SiO_2 (Q = cuarzo, A = albita, M = mullita).

4.2.6 Resistencia Química

La Tabla 11 y 12, indican los resultados de resistencia química realizados a las muestras experimentales, estos resultados se presentan en función de pérdidas en % en peso utilizando un medio ácido y un medio básico [131]. Tanto en medio ácido como en medio básico, no se presentó una pérdida de masa significativa, así como tampoco se presentó un daño superficial. Esto puede atribuirse a una buena durabilidad de la matriz vítrea de las muestras.

Tabla 11 Resistencia química al hidróxido de potasio (100g/L) en muestras modificadas con nanopartículas.

Formulación	Perdida en Peso (g)	Perdida en peso (%)	Daño Superficial
SB	0.0011	0.012	No
SA1	0.0005	0.006	No
SA2	0.001	0.012	No
SA3	0.0014	0.015	No
SA4	0.0018	0.019	No
SS1	0.0018	0.023	No
SS2	0.0016	0.016	No
SS3	0.0014	0.015	No
SS4	0.0019	0.021	No

Tabla 12 Resistencia química al ácido clorhídrico 18% (v/v) en muestras modificadas con nanopartículas.

Formulación	Perdida en Peso (g)	Perdida en peso (%)	Daño Superficial
SB	0.0009	0.012	No
SA1	0.0014	0.016	No
SA2	0.0009	0.01	No
SA3	0.0041	0.049	No
SA4	0.002	0.025	No
SS1	0.0015	0.016	No
SS2	0.0014	0.01	No
SS3	0.0014	0.049	No
SS4	0.0021	0.025	No

4.3 Discusión de Resultados Propiedades Físicas y Mecánicas

En el capítulo 2, se mencionaron diversas teorías que explicaban cómo se puede producir un reforzamiento mecánico en sistemas triaxiales (arcilla-cuarzo-feldespatos) [56]. Una de estas teorías, se centra en que el incremento de la fase cristalina mullita genera un efecto favorable en la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura [132].

En base a los resultados presentados, este mecanismo de reforzamiento se puede utilizar para explicar, por una parte, el comportamiento benéfico en la resistencia a la compresión de las probetas con mayor contenido de alúmina (SA3 y SA4). En los resultados de difracción de rayos-X, se pudo observar una mejor definición de los picos de mullita e inclusive la apreciación de nuevos picos mullita, asociándolo a un incremento en esta fase [130]. Este incremento en la mullita puede atribuirse a que las nanopartículas que se utilizaron fueron con la fase gamma-alúmina (γ -Al₂O₃), se ha demostrado que esta fase [99] es una buena fuente de óxido de aluminio que permite reaccionar con el óxido de silicio para la formación de cristales de mullita con morfología de tipo aguja. Además, la fase gamma alúmina, se incorporó a nanoescala y como se ha demostrado, las nanopartículas tienden a tener una mayor reactividad que sus contrapartes en bulk (mayor tamaño) [133]. En las muestras con nanopartículas de SiO₂ no se pudo comprobar este mecanismo de reforzamiento. De igual manera, algunos autores mencionan que la densidad de las muestras, así como la porosidad de las piezas, influyen en la resistencia a la compresión [134-135]. De acuerdo con lo anterior, los resultados obtenidos son congruentes, ya que los valores mayores en resistencia a la compresión se presentaron en muestras con mayor densidad y menor porosidad.

Respecto a las propiedades físicas de todas las formulaciones con adición de nanopartículas, se presentaron cambios respecto a la contracción lineal, densidad aparente, absorción de agua y porosidad aparente. En ambos casos de adición de nanopartículas se presentó un incremento progresivo en función de la cantidad de nano-óxidos, tanto en la contracción lineal de las muestras como en la densidad aparente de estas.

El incremento en la densidad aparente de las muestras se puede explicar, por una parte, por el posible incremento en la fase mullita, la cual presenta una mayor densidad (densidad

teórica de 3.17 g/cm^3) ^[136], este aumento debido a un posible mecanismo de nucleación producido por la alta reactividad de las nanopartículas. Por otro lado, este cambio en la densidad se puede asociar a un incremento en la fase líquida durante el proceso de sinterización, lo que permitió tener microestructuras más consolidadas y con menos porosidad. Para el caso en particular de las muestras con nanopartículas de Al_2O_3 , ambas explicaciones se pudieron corroborar utilizando los análisis de difracción de rayos-X y la microscopia electrónica de barrido en comparación con las muestras con nanopartículas de SiO_2 , en las cuales solo se pudo relacionar este cambio con la segunda explicación. La reducción en la porosidad de las muestras es una característica que está directamente ligada al incremento en la contracción lineal de estas.

La porosidad aparente y la absorción agua de las muestras presentaron una reducción progresiva con la adición de nanopartículas cerámicas en ambos casos. La disminución en ambas propiedades puede explicarse debido a una reducción en la cantidad y tamaño de los poros en la microestructura, asociado a un mayor aumento de la fase líquida ^[137], permitiendo así la producción de baldosas más densas. Los análisis de propiedades físicas concuerdan bien con los resultados mostrados en el análisis microestructural y el análisis de poros mediante el procesamiento de imágenes.

Además, se pudo apreciar que la porosidad total presente en la microestructura sufre una reducción con el incremento de nanopartículas cerámicas. Estos cambios en la porosidad pueden explicarse debido a que los nano-óxidos rellenan los huecos entre las partículas más gruesas durante el conformado de las muestras ^[31], para posteriormente, durante el proceso de cocción, reaccionar con la fase líquida, aumentando así la masa fundida durante la sinterización. Este fenómeno puede asociarse a la variación en las propiedades térmicas de las nanopartículas como son su punto de fusión (relacionado con la gran fracción de átomos en la superficie) ^[138], así como a la disolución de estas nanopartículas en la fase líquida ^[139-140] provocando así una disminución en la temperatura necesaria para la cocción de baldosa cerámica ^[118,139]. Estos cambios en la cantidad del líquido permitieron rellenar los poros, reduciendo así su tamaño y cantidad.

Finalmente, los valores en microdureza de las muestras presentaron un aumento con base en el contenido de nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 . Este aumento puede atribuirse a la obtención de piezas más densas y con menos poros ^[73]. Mahdi en su investigación, relaciona un decremento en la microdureza de sus muestras con un aumento en la porosidad. La muestra con mayor porcentaje en peso de nanopartículas de alúmina fue la que presentó la mayor microdureza. Este comportamiento también podría estar relacionado con el incremento en la fase mullita de la microestructura ^[49].

Conclusiones

A continuación se describen las principales conclusiones obtenidas del estudio del efecto de la adición de nanopartículas cerámicas en la microestructura y propiedades de baldosas cerámicas.

1. La densidad aparente de las muestras experimentales revelaron un incremento en función de la cantidad de nanopartículas cerámicas (SiO_2 y Al_2O_3), en donde la muestra (SA4) con 1% de adición presentó la densidad aparente más elevada (2.31 g/cm^3), resultado asociado a una disminución de porosidad y al incremento en la fase mullita.
2. Los valores de contracción lineal demostraron un incremento en muestras adicionadas con nanopartículas, resultado asociado a la reducción en la porosidad de las muestras y corroborado por los análisis MEB.
3. Con respecto a la absorción de agua y la porosidad aparente, todas las muestras exhibieron valores menores al 0.5% característico del gres porcelánico. Además, todas ellas presentaron reducciones en su porosidad y absorción de agua en comparación con la formulación base (SB), presentándose la mayor reducción en la muestra con 1% de nanopartículas de SiO_2 .
4. La resistencia en compresión se vio incrementada con la adición de nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 , siendo el mayor valor obtenido para la muestra SS4 con 65.27 MPa.
5. El mayor valor obtenido en microdureza se encontró para la muestra SA4 (8.13 GPa) relacionado con la presencia de la fase cristalina mullita y la disminución en la porosidad.

6. Con respecto a la tenacidad a la fractura de las muestras con mayor porcentaje de nanopartículas (SS4 y SA4), no presentaron un cambio significativo con respecto a la muestra base.

7. Tanto las muestras experimentales con mayor contenido de nanopartículas (SS4 y SA4) como la muestra base ostentaron buena resistencia química al no observarse daño superficial en las muestras y presentar una pérdida en peso casi nula.

8. Se determinó que las nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 tienen un efecto positivo en la reducción de porosidad total en la microestructura de las baldosas analizadas mediante procesamiento de imágenes. Las formulaciones con 0.75 y 1% en peso de nanopartículas de SiO_2 presentaron tamaños de poro no superiores a 30 μm en comparación con la muestra base. Este fenómeno podría estar relacionado con el aumento en la cantidad de nanopartículas de SiO_2 y a la alta área superficial que presentan, lo que provoca un aumento en la fase líquida, lo que permitió el relleno de los poros para reducir su tamaño.

9. Fue posible obtener e identificar la fase cristalina mullita en todas las muestras experimentales sinterizadas a 1160 °C. Esta fase cristalina, solo sufrió cambios apreciables (incremento), en las formulaciones con mayor contenido de nanopartículas de Al_2O_3 (0.75% y 1%) corroborado por el análisis de difracción de rayos-X, donde se pudo observar un incremento y una mejor definición de los picos de mullita.

10. De acuerdo con la hipótesis planteada, las técnicas de caracterización utilizadas y los datos obtenidos hasta el momento, se podría determinar que el reforzamiento microestructural mediante la dispersión de las nanopartículas en la matriz vítrea no ocurre para ninguna de las formulaciones. Esto se debe a que los análisis por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, no mostraron fases secundarias (posibles aglomerados) relacionadas con las nanopartículas cerámicas.

11. Para las formulaciones modificadas con nanopartículas de SiO_2 , solo se demostró el cambio de porosidad en la microestructura como mecanismo para modificar favorablemente las propiedades mecánicas y físicas que tuvieron, el valor más bajo de porosidad en la formulación con el 1% de nanopartículas de SiO_2 . Para el caso de las nanopartículas de Al_2O_3 , los cambios más apreciables fueron una disminución en la porosidad y un incremento en la fase mullita. Esta última asociada a la alta reactividad presente en la fase-gamma.

Finalmente, se puede concluir, que la adición de nanopartículas esféricas de SiO_2 y Al_2O_3 representa un método alternativo para la mejora en las propiedades mecánicas y físicas, además, permite disminuir la porosidad total en la microestructura de una formulación utilizada para fabricar baldosas cerámicas.

Recomendaciones

A continuación se describen algunas recomendaciones para trabajos futuros:

- Se recomienda realizar un análisis térmico diferencia (ATD) para corroborar y visualizar los cambios físicos como la fusión, la transición vítrea y los cambios de fases, esto con el objetivo de corroborar si se produce la formación de la fase líquida en las mezclas con nanopartículas a temperaturas más bajas.
- Se recomienda realizar un estudio por refinamiento Rietveld para determinar la cuantificación de fases presentes en la microestructura de las muestras y corroborar la cantidad de mullita que se incrementó con la adición de las nanopartículas (alúmina), además de visualizar si disminuyó la cantidad de albita (residuos de feldespato no fundido) y cuarzo en las muestras con nanopartículas reflejándose en un aumento en la cantidad de fase vítrea.
- Realizar un análisis más exhaustivo en la microestructura de las muestras para corroborar la presencia de la fase cristalina mullita mediante MEB e identificar el tipo de mullita desarrollada.
- Realizar un estudio con un método de dispersión acuosa de las nanopartículas y realizar una comparativa con la dispersión mecánica. Se puede desarrollar una matriz de experimentos en función del tipo de agente dispersante, las concentraciones, etc.
- Evaluar la resistencia a la flexión para brindar una mayor perspectiva del efecto de estas nanopartículas sobre las propiedades mecánicas de las muestras.

- Evaluar diferentes tamaños de nanopartículas (SiO_2 y Al_2O_3) con la finalidad de tener una mayor amplitud sobre el efecto que estas nanopartículas pudieran tener sobre las propiedades y la microestructura de una baldosa cerámica.

Referencias

- [1] Heimann, R. B. (2010). *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. John Wiley & Sons.
- [2] Bouquillon, A. (2007). History of ceramics. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, 29-53.
- [3] Callister, W. D. (2014). *Materials science and engineering: an introduction*.
- [4] Souza, A. J., Pinheiro, B. C. A., & Holanda, J. N. F. (2010). Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. *Journal of Environmental Management*, 91(3), 685–689.
- [5] Dana, K., Das, S., & Das, S. K. (2004). Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10–11), 3169–3175.
- [6] Lozano Assad, F. (2009). Análisis y pronósticos de las ventas de recubrimientos cerámicos en México.
- [7] Abiola, O., Oke, A., Omidiji, B., & Adetan, D. (2021). The effect of raw materials on some physical properties of Osun state ceramic tiles. *Journal of Engineering Studies and Research*, 27(1), 7–12.
- [8] Ceramic Tiles: Definitions, Classification, Characteristics and Marking. ISO. (1998).
- [9] World production and consumption of ceramic tiles (2021). (2023). Ceramic World Web. <https://www.ceramicworldweb.com/en/economics-and-markets/world-production-and-consumption-ceramic-tiles-2021>
- [10] Gabaldón-Estevan, D. (2016). Innovation diffusion in the European ceramic tile industry supply chain. En *Advances in Logistics, Operations, and Management Science* (pp. 76–97). IGI Global.
- [11] Gabaldón-Estevan, D., Criado, E., & Monfort, E. (2014). The green factor in European manufacturing: a case study of the Spanish ceramic tile industry. *Journal of cleaner production*, 70, 242–250.
- [12] Romero, M., & Pérez, J. M. (2015). Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review. *Materiales de Construcción*, 65(320), e065.
- [13] Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., & Romero, M. (2008). Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 34(8), 1867–1873.
- [14] Pérez, J. M., & Romero, M. (2014). Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses. *Ceramics International*, 40(1), 1365–1377.

- [15] Alves, H. J., Melchiades, F. G., & Boschi, A. O. (2012). Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10), 2095–2102.
- [16] Conte, S., Zanelli, C., Molinari, C., Guarini, G., & Dondi, M. (2020). Glassy wastes as feldspar substitutes in porcelain stoneware tiles: Thermal behaviour and effect on sintering process. *Materials Chemistry and Physics*, 256(123613), 123613.
- [17] Montero, M. A., Jordán, M. M., Hernández-Crespo, M. S., & Sanfeliu, T. (2009). The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 46(4), 404-408.
- [18] Luo, Y., Zheng, S., Ma, S., Liu, C., & Wang, X. (2017). Ceramic tiles derived from coal fly ash: Preparation and mechanical characterization. *Ceramics International*, 43(15), 11953–11966.
- [19] Soares Filho, J. E., Aurich, J. C., Sousa, F. J. P., Nascimento, R. M., Paskocimas, C. A., & Silva, A. H. A. (2020). Polishing performance of eco-friendly porcelain stoneware tiles reusing bricks and roof tiles wastes. *Journal of Cleaner Production*, 256(120362), 120362.
- [20] Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., & Dondi, M. (2011). The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(16–17), 3251–3260.
- [21] Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., & Marsigli, M. (1999). The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. *Interceram*, 48(2), 75–83.
- [22] Tiwari, A. P., & Rohiwal, S. S. (2019). Synthesis and Bioconjugation of Hybrid Nanostructures for Biomedical Applications in Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics Micro and Nano Technologies; Chapter 2; Raghvendra, AB, Nanasaheb, T., Eds..
- [23] Bhardwaj, P., Singh, B., & Behera, S. P. (2021). Green approaches for nanoparticle synthesis: emerging trends. *Nanomaterials*, 167-193.
- [24] Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J., Kurmus, H., Milas, J., Arulrajah, A., ... & Kadir, A. (2019). Nanoparticles in Construction Materials and Other Applications, and Implications of Nanoparticle Use. *Materials*, 12(19), 1-25.
- [25] Eliyan, T., Desouky, O. A., Belal, E., Abd-Allah, M. A., & El-Gamal, S. M. (2021). Utilization of zirconia nanoparticles for improving the electrical and physical characteristics of HV porcelain insulating material. *Electrical Engineering (Berlin. Print)*, 103(3), 1385–1399.
- [26] Yang, J. P., Wang, J., & Wu, J. Q. (2010). Influence of nano-sized leucite on dental porcelain mechanical properties. *Cailiao Gongcheng J. Mater. Eng.*, 30–33.
- [27] Ghasemi-Kahrizangi, S., Dehsheikh, H. G., & Karamian, E. (2017). Impact of Titania nanoparticles addition on the microstructure and properties of MgO-C refractories. *Ceramics International*, 43(17), 15472–15477.

- [28] Garay C., C., Guzmán, A. M., Torres-Castro, A., Alejo G., H., Moreno J., A., & Martínez, D. I. (2017). Effect of ZrO₂ and Al₂O₃ nanoparticles addition on the fracture toughness of soda lime glass. *Materials Characterization*, 128, 30–36.
- [29] Timellini, G., Naldi, D., Timellini, G., Naldi, D., Tucci, A., Esposito, L., Rambaldi, E. A., Esposito, L., & Rambaldi, E. (2010). Nano-oxides to improve the surface properties of ceramic tiles. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49, 253–258.
- [30] Chen, L., & Lin, D. F. (2009). Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material. *Construction and Building Materials*, 23(11), 3312–3320.
- [31] Kalneus, V. A., Nemushchenko, D. A., Larichkin, V. V., & Briutov, A. A. (2021). Research of Physical and Mechanical Properties of Fly Ash Ceramics with SiO₂ and Al₂O₃ Nanoparticles as Functional Addition. In *Key Engineering Materials*, 887, 528–535.
- [32] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2007). *Ceramic materials: science and engineering* (C. B. Carter & M. G. Norton, Eds.; Vol. 716). Springer.
- [33] Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2010). *The science and engineering of materials*. Cengage Learning. Inc. USA.
- [34] Rocha Rangel, E. (2005). *Introducción a los materiales cerámicos*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Materiales.
- [35] Instituto de Tecnología Cerámica y Comisión de Trabajo (2009). *Guía de Mejores Técnicas Disponibles para el sector de fabricación de baldosas cerámicas en la Comunitat Valenciana*. Ed. Centro de Tecnologías Limpias. Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge. Generalitat Valenciana. Valencia, Spain. ISBN 978-84-482-5099-7. Disponible en <http://www.cma.gva.es>
- [36] El Nouhy, H. A. (2013). Assessment of some locally produced Egyptian ceramic wall tiles. *HBRC Journal*, 9(3), 201–209.
- [37] Vieira, C. M. F., & Monteiro, S. N. (2007). Evaluation of a plastic clay from the state of Rio de Janeiro as a component of porcelain tile body. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12(1), 1–7.
- [38] Güeto, J. M. (2010). *Tecnología de los materiales cerámicos*. Ediciones Díaz de Santos.
- [39] Singer, F., Singer, S.S. (1963). *The Raw Materials*. In: *Industrial Ceramics*. Springer, Dordrecht.
- [40] Kopeliovich, D. (2012). *Methods of shape forming ceramic powders*. SubsTech, Substances and Technologies.
- [41] Restrepo Baena, O. J. (2011). *Baldosas cerámicas y gres porcelánico: un mundo en permanente evolución*. Escuela de Ingeniería Civil.
- [42] López, S. Y. R., & Rodríguez, J. S. (2008). *Characterization of Microstructure in Experimental Triaxial Ceramic Body*. AZojomo.

- [43] Iqbal, Y., & Lee, W. E. (2000). Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 83(12), 3121–3127.
- [44] Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of ceramics*. CRC press
- [45] Bowen, N. L., & Greig, J. W. (1924). THE SYSTEM: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 7(4), 238–254.
- [46] Iqbal, Y., & Lee, W. E. (2004). Fired porcelain microstructures revisited. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 82(12), 3584–3590.
- [47] Contreras de León, J. E. (2014). *Influencia de la inserción de nano-óxidos cerámicos sobre la microestructura y propiedades de una porcelana triaxial (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León)*.
- [48] Gil, C., Peiró, M. C., Gómez, J. J., Chiva, L., Cerisuelo, E., & Carda, J. B. (2006). Estudio de la porosidad en soportes del gres porcelánico. *Ceram. Inf*, 336, 53-56.
- [49] Martín-Márquez, J., Rincón, J. M., & Romero, M. (2010). Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3063–3069.
- [50] Zoellner, A. (1908). Some chemical and physical properties of porcelain. *Sprechsall*, 41, 471-473.
- [51] Bragança, S. R., Bergmann, C. P., & Hübner, H. (2006). Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16), 3761–3768.
- [52] Mattyasovszky-Zsolnay, L. (1957). Mechanical strength of porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 40(9), 299–306.
- [53] Rado, P. (1971). The Strange Case of Hard Porcelain. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 71, 131–139.
- [54] Hamano, K., Wu, Y.-H., Nakagawa, Z.-E., & Hasegawa, M. (1991). Effect of coarse quartz grains on mechanical strength of porcelain body. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(1155), 1110–1113.
- [55] 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.
- [56] Carty, W. M., & Senapati, U. (1998). Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1), 3–20
- [57] Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A., & Jazayeri, S. H. (2005). The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 31(2), 233–240.

- [58] Suvaci, E., & Tamsu, N. (2010). The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3071–3077.
- [59] Correia, S. L., Oliveira, A. P. N., Hotza, D., & Segadães, A. M. (2006). Properties of triaxial porcelain bodies: Interpretation of statistical modeling. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 89(11), 3356–3365.
- [60] Amigó, J. (2004). X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 75–81.
- [61] Sánchez, E., Ibáñez, M. J., García-Ten, J., Quereda, M. F., Hutchings, I. M., & Xu, Y. M. (2006). Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13), 2533–2540.
- [62] Wimuktiwan, P., Rodchom, M., Soongpravit, K., Atong, D., & Vichaphund, S. (2020). Influence of the addition of pore foaming agent on mechanical and thermal properties of porcelain tiles. *Ceramics-Silikáty*, 64, 164-171.
- [63] Dondi, M., Raimondo, M., & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91–109.
- [64] Framinan, J. M., Leisten, R., & Ruiz García, R. (2014). A case study: Ceramic tile production. In *Manufacturing Scheduling Systems* (pp. 371–395). Springer London.
- [65] Gil, C., Silvestre, D., García Ten, F. J., Quereda, M. F., & Vicente, M. J. (2012). Preparation of porcelain tile granulates by more environmentally sustainable processes.
- [66] Melchiades, F. G., dos Santos, L. R., Natri, S., & Boschi, A. O. (2012). Gres porcelánico esmaltado producido por vía seca: materias primas fundentes. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 51, 133-138.
- [67] Melchiades, F. G., Daros, M. T., & Boschi, A. O. (2010). Porcelain tiles by the dry route. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49(4), 221-226.
- [68] Boch, P. (2010). *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications* (Vol. 98). John Wiley & Sons.
- [69] Pérez, J. M., Rincón, J. M., & Romero, M. (2012). Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware. *Ceramics International*, 38(1), 317–325.
- [70] Mukeshbhai, S. K. (2016). ANALYSIS OF DRYING PROCESS IN CERAMIC TILES INDUSTRIES. *International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education*, 2(3), 409–418.
- [71] Casasola, R., Rincón, J. M., & Romero, M. (2012). Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 47(2), 553–582.
- [72] Avgustinik, A. I. (1983). *Cerámica*. Reverté.

- [73] Mahdi, O. S. (2018). Study the Influence of Sintering on the Properties of Porcelain Stoneware Tiles. *Int. J. App. Eng. Res.*, 13, 3248–3254.
- [74] Gültekin, E. E. (2018). The effect of heating rate and sintering temperature on the elastic modulus of porcelain tiles. *Ultrasonics*, 83, 120–125.
- [75] Gültekin, E. E., Topateş, G., & Kurama, S. (2017). The effects of sintering temperature on phase and pore evolution in porcelain tiles. *Ceramics International*, 43(14), 11511–11515
- [76] da Silva, A. L., Feltrin, J., Dal Bó, M., Bernardin, A. M., & Hotza, D. (2014). Effect of reduction of thickness on microstructure and properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, 40(9), 14693–14699.
- [77] Shackelford, J. F., & Doremus, R. H. (2008). *Ceramic and glass materials: Structure, Properties and Processing*. Springer Verlag.
- [78] Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S. (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), 1039–1046.
- [79] Souza, G. P., Messer, P. F., & Lee, W. E. (2006). Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of Brazilian clay-based stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*. American Ceramic Society, 89(6), 1993–2002.
- [80] Benlloch, A. E., Albaro, J. A., & Navarro, J. E. (1981). Estudio de pastas de gres para pavimentos. *Boletim Da Sociedade Espanhola de Ceramica e Vidro*, 20(1), 17–24.
- [81] De Noni, A., Jr, Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S. (2010). Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 527(7–8), 1730–1735.
- [82] Arjona, S. D., Aponte, Á. G., Torres, J., Cedeño, M., & Acosta, D. (2015). Viabilidad de uso del polvo de vidrio como fundente en la elaboración de baldosas de gres porcelánico. *Tecnura: Tecnología y Cultura Afirmando El Conocimiento*, 19(44), 59–70.
- [83] Cremades, L. V., Cusidó, J. A., & Arteaga, F. (2018). Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles. *Journal of Cleaner Production*, 201, 1071–1080.
- [84] Amin, S., Hamid, E. M. A., El-Sherbiny, S. A., Sibak, H. A., & Abadir, M. F. (2018). The use of sewage sludge in the production of ceramic floor tiles. *HBRC Journal*, 14(3), 309–315.
- [85] Guzmán, A. Á., Gordillo, S. M., Delvasto, A. S., Quereda, V. M. F., & Sánchez, V. E. (2016). Optimization of the technological properties of porcelain tile bodies containing rice straw ash using the design of experiments methodology. *Ceramics International*, 42(14), 15383–15396.
- [86] Pazniak, A., Barantseva, S., Kuzmenkova, O., & Kuznetsov, D. (2018). Effect of granitic rock wastes and basalt on microstructure and properties of porcelain stoneware. *Materials Letters*, 225, 122–125.

- [87] Ke, S., Wang, Y., Pan, Z., Ning, C., & Zheng, S. (2016). Recycling of polished tile waste as a main raw material in porcelain tiles. *Journal of Cleaner Production*, 115, 238–244.
- [88] Tarhan, M., Tarhan, B., & Aydin, T. (2016). The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. *Ceramics International*, 42(15), 17110–17115.
- [89] Luz, A. P., & Ribeiro, S. (2007). Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceramics International*, 33(5), 761–765.
- [90] Hossain, S. K. S., Ranjan, V., Pyare, R., & Roy, P. K. (2019). Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes. *Construction and Building Materials*, 209, 315–325.
- [91] Montoya, N., Serrano, F. J., Reventós, M. M., Amigo, J. M., & Alarcón, J. (2010). Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(4), 839–846.
- [92] García-Ten, J., Saburit, A., Bernardo, E., & Colombo, P. (2012). Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(4), 745–752.
- [93] Xi, X., Xu, L., Shui, A., Wang, Y., & Naito, M. (2014). Effect of silicon carbide particle size and CaO content on foaming properties during firing and microstructure of porcelain ceramics. *Ceramics International*, 40(8), 12931–12938.
- [94] Bernardo, E., De Lazzari, M., Colombo, P., Llaudis, A. S., & García-Ten, F. J. (2010). Lightweight porcelain stoneware by engineered CeO₂ addition. *Advanced Engineering Materials*, 12(1–2), 65–70.
- [95] Elmaghraby, M. S., Ismail, A. I. M., Ghabrial, D. S., & El-Shakour, Z. A. A. (2020). Effect of nepheline Syenite additives on the technological behavior of ceramics and porcelain stoneware tiles. *Silicon*, 12(5), 1125–1136.
- [96] Gouvêa, D., Tisse Kaneko, T., Kahn, H., de Souza Conceição, E., & Antoniassi, J. L. (2015). Using bone ash as an additive in porcelain sintering. *Ceramics International*, 41(1), 487–496.
- [97] Contreras, M., Teixeira, S. R., Santos, G. T. A., Gázquez, M. J., Romero, M., & Bolívar, J. P. (2018). Influence of the addition of phosphogypsum on some properties of ceramic tiles. *Construction and Building Materials*, 175, 588–600.
- [98] Bakr, I. M., & Naga, S. M. (2002). Role of B₂O₃ in formation of mullite from kaolinite and α -Al₂O₃ mixtures. *British Ceramic Transactions*, 101(3), 133–136.
- [99] Wang, W., Sun, K., & Liu, H. (2020). Effects of different aluminum sources on morphologies and properties of ceramic floor tiles from red mud. *Construction and Building Materials*, 241.
- [100] Bhushan, B. (2004). *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer.
- [101] Bhushan, B. (2017). Introduction to Nanotechnology. In *Springer Handbook of Nanotechnology* (pp. 1–19). Springer Berlin Heidelberg.

- [102] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724–803.
- [103] Sobolev, K., & Ferrada Gutiérrez, M. (2014). How nanotechnology can change the concrete world. In *Progress in Nanotechnology* (pp. 117–120). John Wiley & Sons, Inc.
- [104] Satyanarayana, T. (2018). □A review on chemical and physical synthesis methods of nanomaterials. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 6(1), 2885–2889.
- [105] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270–277.
- [106] Reibold, M., Paufler, P., Levin, A. A., Kochmann, W., Pätzke, N., & Meyer, D. C. (2009). Discovery of nanotubes in ancient Damascus steel. In *Springer Proceedings in Physics* (pp. 305–310). Springer Berlin Heidelberg.
- [107] Tiwari, A. P., & Rohiwal, S. S. (2019). Synthesis and Bioconjugation of Hybrid Nanostructures for Biomedical Applications. In *Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics* (pp. 17-41). Elsevier.
- [108] Binner, J., & Vaidhyanathan, B. (2008). Processing of bulk nanostructured ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1329–1339.
- [109] Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J. V., Kurmus, H., Milas, J., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., & Abdul Kadir, A. (2019). Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use. *Materials*, 12(19), 3052.
- [110] Khoroshavin, L. B., & Perepelitsyn, V. A. (1999). On the nanotechnology of refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*, 40(11–12), 553–557.
- [111] Sobolev, K., Flores, I., Torres-Martinez, L. M., Valdez, P. L., Zarazua, E., & Cuellar, E. L. (2009). Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials. In *Nanotechnology in construction 3* (pp. 139-148). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [112] Wang, L., Zhang, H., & Gao, Y. (2018). Effect of TiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of cement at low temperatures. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- [113] Meddah, M. S., Praveenkumar, T. R., Vijayalakshmi, M. M., Manigandan, S., & Arunachalam, R. (2020). Mechanical and microstructural characterization of rice husk ash and Al₂O₃ nanoparticles modified cement concrete. *Construction and Building Materials*, 255, 119358.
- [114] Yang, H., Wu, S., Hu, J., Wang, Z., Wang, R., & He, H. (2011). Influence of nano-ZrO₂ additive on the bending strength and fracture toughness of fluoro-silicic mica glass–ceramics. *Materials in Engineering*, 32(3), 1590–1593.

- [115] Contreras, J. E., & Rodríguez, E. A. (2017). Nanostructured insulators-A review of nanotechnology concepts for outdoor ceramic insulators. *Ceramics International*, 43(12), 8545–8550.
- [116] Contreras, J. E., Gallaga, M., & Rodriguez, E. A. (2016). Effect of nanoparticles on mechanical and electrical performance of porcelain insulator. 2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP).
- [117] Aguilar-García, O., Bribiesca-Vazquez, S., & Zárata-Medina, J. (2009). Evaluation of hardness and fracture toughness in a porcelain stoneware with pseudoboehmite additions. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(1), 37–42.
- [118] Lin, D. F., Luo, H. L., & Zhang, S. W. (2007). Effects of nano-SiO₂ on tiles manufactured with clay and incinerated sewage sludge ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 19(10), 801–808.
- [119] Mahmoud, M. E., El-Khatib, A. M., Halbas, A. M., & El-Sharkawy, R. M. (2021). Ceramic tiles doped with lead oxide nanoparticles: Their fabrication, physical, mechanical characteristics and γ -ray shielding performance. *Radiation Physics and Chemistry (Oxford, England: 1993)*, 189(109780), 109780.
- [120] Eromasov, R. G., Shimanskii, A. F., Simunin, M. M., Vasilyeva, M. N., & Samoilo, A. S. (2023). Influence of Modifying with Al₂O₃ Nanofibers on the Properties of Wall Building Ceramics Based on Quartzofeldspathic Technogenic Raw Materials. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 16(5), 542–549.
- [121] C21 Committee. (2018). Test methods for determination of water absorption and associated properties by vacuum method for pressed ceramic tiles and glass tiles and boil method for extruded ceramic tiles and non-tile fired ceramic whiteware products. ASTM International.
- [122] C21 Committee. (2011). Test method for compressive (crushing) strength of fired whiteware materials. ASTM International.
- [123] C28 Committee. (2019). Test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. ASTM International.
- [124] Meza, J., & Chaves, C. (2003). Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación. *Dyna*, 70(139), 53-58.
- [125] Gomes, F. P. S., & Holanda, J. N. F. (2023). Recycling of Firewood Ash Waste in Ceramic Floor Tiles with Low Water Absorption. *Materials Research*, 26.
- [126] Gras, M. (2010). Estimación estadística, modelado y análisis de la trasmisión y coste de la variabilidad en procesos multi-etapa. Aplicación en la fabricación de baldosas cerámicas (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
- [127] Martín-Márquez, J., De la Torre, A. G., Aranda, M. A., Rincón, J. M., & Romero, M. (2009). Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1), 229-234.

- [128] Ochen, W., D'ujanga, F. M., & Oruru, B. (2021). Influence of residual stress on the mechanical behavior of ceramics with various quartz sizes. *Scientific African*.
- [129] Ozturk, Z. B., & Ay, N. (2014). Investigation of porosity of ceramic tiles by means of image analysis method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 15(6), 393–397.
- [130] Chen, Y. F., Wang, M. C., & Hon, M. H. (2004). Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(8), 2389–2397.
- [131] González, M. A., Gorokhovskiy, A., Escalante, J. I., Ponce, P., & Escobedo, M. A. (2013). Crystallization and properties of glass-ceramics of the K₂O-BaO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂ System. In *Materials Science Forum* (Vol. 755, pp. 125–132). Trans Tech Publications Ltd.
- [132] Marquez, A. J. M. (2013). Efecto del crecimiento de cristales de mullita sobre las propiedades físicas y tecnológicas de gres porcelánico (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [133] Belnou, F., Gœuriot, D., Gœuriot, P., & Valdivieso, F. (2002). Nano and micrometric particles dispersion in traditional ceramics. *Key Engineering Materials*.
- [134] Ahmed, A. N., Sultana, M. S., Zaman, M. N., & Rahman, M. A. (2021). Influence of hard rock dust on the physical and microstructural properties of red ceramic materials. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58(1), 69–76.
- [135] Haque, M. J., Munna, A. H., Rahman, S., & Rahman, M.-A. (2021). Fabrication and performance analysis of porcelain stoneware tiles incorporated with labware glass cullet. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 80(1), 64–70.
- [136] Luo, Y., Ma, S., Zheng, S., Liu, C., Han, D., & Wang, X. (2018). Mullite-based ceramic tiles produced solely from high-alumina fly ash: Preparation and sintering mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 828–837.
- [137] Mehta, N. S., Sahu, P. K., Tripathi, P., Pyare, R., & Majhi, M. R. (2018). Influence of alumina and silica addition on the physico-mechanical and dielectric behavior of ceramic porcelain insulator at high sintering temperature. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(4), 151–159.
- [138] Krahné, R., Morello, G., Figuerola, A., George, C., Deka, S., & Manna, L. (2011). Physical properties of elongated inorganic nanoparticles. *Physics Reports*, 501(3–5), 75–221.
- [139] Belnou, F., Gœuriot, D., Gœuriot, P., & Valdivieso, F. (2007). Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain: Part 2: Effect on material properties. *Ceramics International*, 33(7), 1243–1249.
- [140] Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S. (2008). Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(14), 2629–2637.
- [141] JSM-6510 Series Scanning Electron Microscope. (s/f). JSM-6510 Series Scanning Electron Microscope | Products | JEOL Ltd. Recuperado el 18 de marzo de 2024, de <https://www.jeol.com/products/scientific/sem/JSM-6510series.php>

Índice de Tablas

Tabla 1 Aplicación de los materiales cerámicos.....	10
Tabla 2 Rango de formulaciones típicas para gres porcelánicos sugerido por autores.	15
Tabla 3 Características de ciertos minerales feldespáticos.....	23
Tabla 4 Clasificación, algunos requerimientos y características de diferentes tipos de baldosas	39
Tabla 5 Características de las materias primas y nanopartículas.....	70
Tabla 6 Formulaciones Experimentales	72
Tabla 7 Soluciones químicas utilizadas y tiempos de exposición	85
Tabla 8 Composición química de las materias primas	86
Tabla 9 Resultados promedio de la microdureza Vickers (GPa) y tenacidad de fractura (KIC) de las muestras modificadas con nanopartículas más representativas.	105
Tabla 10 Porosidad total y distribución de tamaños de poros en las muestras experimentales.....	114
Tabla 11 Resistencia química al hidróxido de potasio (100g/L) en muestras modificadas con nanopartículas.....	117
Tabla 12 Resistencia química al ácido clorhídrico 18% (v/v) en muestras modificadas con nanopartículas.....	117

Índice de Figuras

Figura 1 Ubicación de baldosas cerámicas en un diagrama triaxial cuarzo-arcilla-feldespatos [12]	15
Figura 2 Imagen obtenida por MEB de muestra de arcilla.....	17
Figura 3 Microestructura típica de una baldosa cerámica.	33
Figura 4 Proceso de fabricación de baldosas cerámicas.....	40
Figura 5 Materias Primas y nanopartículas.	71
Figura 6 Probetas experimentales obtenidas mediante el proceso de conformado uniaxial.	75
Figura 7 Procedimiento y pasos realizados para la elaboración de muestras cerámicas.	76
Figura 8 Probetas sinterizadas.	76
Figura 9 Equipo utilizado para realizar la medición de propiedades físicas en las muestras cerámicas.	79
Figura 10 Equipo utilizado para realizar el ensayo a compresión.....	81
Figura 11 Equipo utilizado para realizar el ensayo de microdureza.	82
Figura 12 Equipo utilizado para los análisis de fases (difracción de rayos-X).	84
Figura 13 Equipo utilizado para el análisis microestructural de las muestras (procedencia de www.jeol.com/products/scientific/sem/JSM-6510series.php).	84
Figura 14 Patrón de difracción del caolín.....	88
Figura 15 Patrón de difracción de la arcilla Ball-Clay.....	89
Figura 16 Patrón de difracción del feldespatos.....	89
Figura 17 Patrón de difracción de la arena sílice.	90
Figura 18 Patrón de difracción de las nanopartículas de SiO ₂	91

Figura 19 Patrón de difracción de las nanopartículas de Al_2O_3 .	91
Figura 20 Mapeo, micrografía y análisis químico del caolín.	92
Figura 21 Mapeo, micrografía y análisis químico de la arcilla Ball-Clay.	93
Figura 22 Mapeo, micrografía y análisis químico del feldespato.	94
Figura 23 Mapeo, micrografía y análisis químico del caolín.	95
Figura 24 Contracción lineal en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .	97
Figura 25 Contracción lineal en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO_2 .	97
Figura 26 Densidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .	98
Figura 27 Densidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO_2 .	99
Figura 28 Porosidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .	100
Figura 29 Porosidad aparente en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO_2 .	100
Figura 30 Absorción de agua en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .	101
Figura 31 Absorción de agua en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO_2 .	102
Figura 32 Resistencia a la compresión en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al_2O_3 .	103

Figura 33 Resistencia a la compresión en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO ₂ .	103
Figura 34 Microdureza en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de Al ₂ O ₃ .	104
Figura 35 Microdureza en las muestras de baldosas cerámicas con base en el contenido de nanopartículas de SiO ₂ .	105
Figura 36 Microestructura de la muestra base (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).	107
Figura 37 Microestructura de muestras modificadas con nanopartículas de Al ₂ O ₃ (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).	107
Figura 38 Microestructura de muestras modificadas con nanopartículas de SiO ₂ (C = cuarzo, H = óxido de hierro, P = porosidad y V = fase vítrea).	108
Figura 39 Tipos de porosidad en muestra base (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).	109
Figura 40 Tipos de porosidad en muestras modificadas con nanopartículas de Al ₂ O ₃ (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).	109
Figura 41 Tipos de porosidad en muestras modificadas con nanopartículas de SiO ₂ (C = porosidad cerrada, I = porosidad interparticular y A = porosidad abierta).	110
Figura 42 Análisis químico en muestra base.	111
Figura 43 Análisis químico en muestra modificada con 1% de nanopartículas de Al ₂ O ₃ .	111
Figura 44 Análisis químico en muestra modificada con 1% de nanopartículas de SiO ₂ .	112
Figura 45 Análisis de porosidad total en muestras experimentales.	113
Figura 46 Difracción de rayos-X en muestras modificadas con nanopartículas de Al ₂ O ₃ (Q = cuarzo, A = albita, M = mullita).	116

Figura 47 Difracción de rayos-X en muestras modificadas con nanopartículas de SiO₂ (Q = cuarzo, A = albita, M = mullita) 116