

EFECTO DEL CAOLÍN SOMETIDO A MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS ESMALTES CERÁMICOS

Alexandre Zaccaron¹, José Eduardo Tavares Cordioli²,
Vicente de Lorenzi¹, Adriano Michael Bernardin^{*1}

¹ Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad del Extremo Sur de Santa Catarina, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

² Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

*e-mail: amb@unescc.net

RESUMEN

El presente estudio evaluó la influencia de un caolín sometido a molienda de alta energía (K_{HEM}) en el desarrollo de esmaltes cerámicos de alta temperatura, en comparación con el caolín bruto (K_R). La molienda de alta energía redujo el tamaño de las partículas de caolín a un $D_{90} < 1 \mu m$ y aumentó significativamente la superficie específica de 8 a $145 m^2 \cdot g^{-1}$. Desde una perspectiva mineralógica, se observó una reducción de la cristalinidad de la caolinita, evidenciada por el aumento de la fracción amorfa tras la molienda (del 29,3% al 52,8%). Se identificaron cambios químicos menores, siendo el más significativo una reducción del contenido de Al_2O_3 (-1,7%), asociada a un mayor desorden estructural inducido por la activación mecánica. El comportamiento térmico del K_{HEM} indicó una mayor adsorción de agua superficial y un desplazamiento del proceso de deshidroxilación hacia temperaturas más bajas, lo que sugiere una mayor reactividad del material. Se desarrollaron dos esmaltes: un esmalte estándar (STD) que contenía caolín bruto (K_R) y un esmalte de prueba (F1) con una disminución del contenido de caolín del 50% al utilizar K_{HEM} . El esmalte F1 presentó un comportamiento reológico adecuado, con valores de viscosidad y densidad cercanos a los del esmalte estándar. Los análisis dilatométricos revelaron cambios significativos en el comportamiento térmico del esmalte, entre ellos una reducción de la temperatura de transición vítrea y un aumento de la temperatura de reblandecimiento. Desde un punto de vista tecnológico, el esmalte F1 presentó

una menor porosidad superficial (0,37%) en comparación con el esmalte estándar (0,91%), al tiempo que conservaba propiedades colorimétricas y brillo similares. Los resultados demuestran el potencial de la tecnología K_{HEM} para optimizar los esmaltes cerámicos mediante la reducción del consumo de caolín sin comprometer el comportamiento tecnológico.

El caolín es una de las materias primas más importantes que se utilizan en los esmaltes cerámicos, especialmente en los sistemas de alta temperatura, debido a sus múltiples funciones durante el procesado y la cocción. En las suspensiones cerámicas, el caolín actúa principalmente como agente suspensionante, mejorando la estabilidad de las suspensiones de esmalte al impedir la sedimentación de partículas más densas, como las fritas y los fundentes, durante el almacenamiento y la aplicación. Este comportamiento se asocia principalmente al tamaño fino de las partículas, a la morfología laminar y a la carga superficial de las partículas de caolinita, factores que contribuyen al control reológico y a la estabilidad de la suspensión. Además, el caolín mejora la adhesión del esmalte al soporte cerámico antes de la cocción, reduciendo los defectos asociados a una deposición irregular y a una escasa homogeneidad del recubrimiento. El comportamiento reológico de las suspensiones caolínicas se ha relacionado en gran medida con las interacciones entre partículas y la actividad superficial, lo que influye directamente en la viscosidad y la estabilidad de la suspensión [1–4]

Además de su papel durante la preparación del esmalte, el caolín desempeña una función esencial durante la fase de cocción de los esmaltes cerámicos. En los sistemas de esmaltes de alta temperatura, el caolín actúa como componente estabilizador, aportando alúmina y sílice al sistema, aumentando la viscosidad del esmalte fundido y ayudando a controlar la fluidez excesiva durante la cocción. Esta característica es especialmente importante para prevenir defectos como la formación de ampollas, burbujas, pinchados y una evolución excesiva de gases, que suelen estar asociados a la liberación de gases durante la sinterización y a una viscosidad inadecuada del fundido. La alúmina aportada por el caolín contribuye a la formación de una red vítrea más estable, mejorando el equilibrio entre la fluidez del fundido y la liberación de gases durante la cocción, lo cual es un factor clave para obtener superficies esmaltadas densas y sin defectos [5–9].

El caolín está compuesto principalmente por caolinita, un aluminosilicato en capas que se caracteriza naturalmente por una baja plasticidad y una superficie específica moderada [10,11]. Sin embargo, su comportamiento fisicoquímico puede modificarse sustancialmente mediante la molienda de alta energía (HEM), un proceso de activación mecánica capaz de promover una intensa reducción del tamaño de las partículas, un aumento de la superficie específica, una menor cristalinidad y la inducción de desorden estructural o amorfización parcial. Estudios previos han demostrado que la HEM aumenta la reactividad del caolín, modifica su comportamiento térmico e intensifica significativamente las interacciones entre partículas debido al aumento de la energía superficial. Además, la reducción del tamaño de las partículas a intervalos submicrométricos favorece una mayor interacción con las moléculas de agua, lo que podría mejorar el comportamiento reológico y la estabilidad de las suspensiones cerámicas [12–15].

En los sistemas de baldosas de gres porcelánico, los estudios previos sobre la molienda de alta energía (HEM) se han centrado principalmente en su influencia en propiedades como la plasticidad, la densificación, la contracción durante la cocción, el comportamiento en la sinterización, la estabilidad dimensional y la evolución microestructural de los soportes cerámicos. Se ha descrito la activación mecánica como una estrategia eficaz para mejorar la procesabilidad de los materiales cerámicos [14,16,17]. Sin embargo, a pesar de los avances

relacionados con la molienda de alta energía en la producción de baldosas de gres porcelánico, las investigaciones siguen centrándose predominantemente en el soporte cerámico, con una exploración limitada en los sistemas de esmalte.

Aunque se han investigado los efectos de la molienda de alta energía del caolín en las composiciones de gres porcelánico, sigue existiendo una importante brecha científica en lo que respecta a su aplicación en esmaltes cerámicos. En concreto, se ha prestado poca atención a comprender cómo el aumento de la superficie específica, el desorden estructural y el comportamiento reológico mejorado del caolín activado mecánicamente pueden permitir una reducción del contenido de caolín sin comprometer la estabilidad de la suspensión, el comportamiento térmico y las propiedades finales del esmalte.

Por lo tanto, el presente estudio tuvo como objetivo evaluar la influencia del caolín molido con alta energía en el comportamiento tecnológico de los esmaltes cerámicos de alta temperatura mediante la sustitución parcial del caolín convencional en la composición. La hipótesis de este trabajo es que la activación mecánica favorece el desarrollo de una suspensión de mayor viscosidad y más eficaz, lo que permite reducir el contenido de caolín en los esmaltes cerámicos sin comprometer las propiedades reológicas, térmicas y superficiales. Para verificar esta hipótesis, se evaluaron sistemáticamente las modificaciones fisicoquímicas inducidas por la molienda y sus efectos sobre la reología, el comportamiento dilatométrico, la porosidad, las propiedades colorimétricas y el brillo de los esmaltes.

1. CAOLÍN

Para este estudio, se utilizó caolín de alta pureza (K_R) como materia prima de partida. El proceso de molienda de alta energía (HEM) se llevó a cabo en condiciones controladas para obtener un caolín a escala nanométrica, con el objetivo de alcanzar un tamaño de partícula con un $D_{90} \leq 1 \mu\text{m}$. La molienda se realizó utilizando un agitador MasterMix acoplado a un molino horizontal Netzsch Discus 30, con una capacidad de la cámara de molienda de 26 L, revestida internamente con carburo de silicio (SiC). Como medios de molienda se utilizaron microbolas de circonita estabilizada con cerio (CeraBeads de Netzsch), con un diámetro de 0,4 mm y una densidad de $3,8 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, con un total de 65,5 kg de microbolas que ocupaban aproximadamente el 65% del volumen de la cámara de molienda. Para minimizar la variabilidad del proceso y evitar interferencias de agentes químicos, la molienda se llevó a cabo exclusivamente en agua desionizada, sin añadir dispersantes ni aditivos auxiliares.

La composición química de las muestras de caolín se determinó mediante fluorescencia de rayos X con dispersión de longitud de onda (WDXRF), utilizando un espectrómetro PANalytical AxiosMax. La pérdida por calcinación (L.O.I.) se determinó a 1000°C para facilitar la identificación de impurezas, minerales accesorios y posibles contaminantes presentes en el caolín.

La caracterización mineralógica cualitativa y cuantitativa se llevó a cabo combinando la difracción de rayos X (XRD) con el refinamiento de Rietveld [18]. Los análisis de XRD se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Siemens D-5000 (Erlangen, Alemania) equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), funcionando con 40 kV y 30 mA, en un intervalo 2θ de 3° a 75° , con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de recuento de 1 s por paso. El análisis cuantitativo de fases se realizó utilizando el software TOPAS (versión 5, Bruker AXS, Karlsruhe, Alemania), empleando modelos cristalográficos disponibles en la base de datos ICDD. El contenido de la fase amorfa se cuantificó mediante el método del patrón interno [19,20], con la

adición de un 15% de ZnO (óxido de zinc con una pureza del 99,0%, de Panreac) como material de referencia interno.

Se investigó el comportamiento térmico de las muestras mediante análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) simultáneos, utilizando un analizador Netzsch STA 409 Jupiter F3 (Alemania). Los análisis se realizaron desde la temperatura ambiente hasta los 1100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, en una atmósfera de aire sintético, con el objetivo de identificar eventos endotérmicos y exotérmicos, el comportamiento de la pérdida de masa y posibles transformaciones de fase.

La distribución de tamaños de partícula (PSD) se determinó mediante el método de sedimentación gravitatoria controlada por rayos X, utilizando un analizador SediGraph III Plus V1.00. Los cálculos se basaron en la ley de Stokes [21] y en la ley de Beer–Lambert [22]. Se realizaron análisis tanto del caolín bruto (K_R) como del caolín molido por alta energía (K_{HEM}) para evaluar los cambios en las distribuciones acumuladas y diferenciales del tamaño de las partículas tras la activación mecánica.

La superficie específica (SSA) de las muestras de K_R y K_{HEM} se determinó empleando el método Brunauer–Emmett–Teller (BET), con un analizador Quantachrome Nova 1200e con nitrógeno líquido como adsorbato. Los resultados obtenidos complementaron el análisis del tamaño de las partículas y proporcionaron pruebas de la eficacia de la activación mecánica, reflejada en el aumento esperado de la superficie específica del K_{HEM} comparado con el K_R no tratado.

2. ESMALTES

Para el desarrollo de los esmaltes (Tabla 1), se utilizó una frita comercial ampliamente empleada en la industria cerámica, junto con reactivos auxiliares, entre los que se incluían la carboximetilcelulosa (CMC) como ligante y un desfloculante comercial. El esmalte de referencia consistía en un esmalte transparente de alta temperatura que contenía un 17,5% en peso de caolín, en el que se sustituyó el 50% en peso del caolín convencional (K_R) por el caolín molido con alta energía (K_{HEM}) con el fin de evaluar la influencia de la activación mecánica en el comportamiento tecnológico del esmalte.

Esmaltes	frita	K_R	K_{HEM}	CMC	desfloculante	agua
STD	330.0	70.0	-	0.8	0.8	140.0
F1	363.0	-	35.0	0.8	1.6	140.0

Tabla 1. Composición de los esmaltes con caolín bruto (K_R) y con caolín molido con alta energía (K_{HEM}) (g).

Para cada lote de molienda, se utilizaron 400 g de materias primas sólidas, compuestas por frita y caolín. El contenido de CMC se mantuvo constante en ambos esmaltes (0,2% en peso con respecto al contenido de sólidos) para evitar interferencias en el comportamiento reológico de las suspensiones. Por el contrario, fue necesario ajustar el contenido de desfloculante, ya que los estudios preliminares demostraron que la misma dosis utilizada en el esmalte estándar no favorecía una dispersión adecuada de la suspensión que contenía K_{HEM} . Este comportamiento se atribuyó principalmente al aumento de la superficie específica del material

molido a alta energía. Por lo tanto, el contenido de desfloculante varió entre el 0,2% y el 0,4% en peso, en función de la masa de sólido.

Las suspensiones de esmalte se prepararon en una jarra de molienda de 1 L (Servitech) utilizando un 40% en volumen de sólidos y un 40% en volumen de elementos molturantes, mientras que la cantidad de agua añadida correspondía al 35% en peso de la masa de sólidos. Se adoptó un tiempo de molienda de 30 minutos para garantizar una homogeneización y dispersión adecuadas de los componentes de la suspensión cerámica.

Tras la preparación de los esmaltes, se evaluaron sus propiedades reológicas determinando la densidad y la viscosidad de la suspensión mediante una copa Ford N° 4, con el objetivo de verificar la idoneidad de los esmaltes para las condiciones de aplicación industrial. Posteriormente, se secó una muestra de cada esmalte en una estufa a 100 °C que se utilizó posteriormente para evaluar el comportamiento térmico de los esmaltes mediante dilatometría de contacto (Netzsch DIL 402 EP). Los ensayos se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ hasta los 900 °C, lo que permitió evaluar los posibles cambios en el comportamiento en la fusión y la contracción térmica de los esmaltes.

Los esmaltes, preparados en forma de suspensiones cerámicas, se aplicaron sobre un soporte cerámico compactado procedente de la línea de producción industrial, al que previamente se le había aplicado una capa de engobe. La aplicación del esmalte se llevó a cabo utilizando un recipiente metálico con dos compartimentos independientes, lo que permitió la aplicación simultánea de los esmaltes de ensayo en condiciones equivalentes. Posteriormente, las muestras se cocieron en un horno industrial de rodillos, siguiendo los parámetros térmicos habitualmente utilizados en la producción de baldosas de gres porcelánico esmaltadas. El ciclo total de cocción duró 41 min, con un tiempo de residencia de 5 min a la temperatura máxima de 1225 °C. Tras la sinterización, las muestras se sometieron al proceso de pulido industrial, manteniendo el material abrasivo, la velocidad de pulido y las condiciones operativas convencionales utilizadas para las baldosas de gres porcelánico esmaltadas.

Los esmaltes se caracterizaron determinando la porosidad superficial, resistencia a las manchas (impregnación) y brillo, con el objetivo de identificar el esmalte más adecuado para su posterior validación a escala industrial. El área porosa relativa se determinó mediante microscopía óptica utilizando un estereomicroscopio BEL Photonics STM Pro con un aumento de 50×. Las imágenes obtenidas se procesaron con el software ImageJ (NIH, Bethesda, EE. UU.) mediante binarización digital, lo que permitió cuantificar el área de poros superficiales del esmalte.

La prueba de impregnación se llevó a cabo para evaluar la porosidad abierta superficial de los esmaltes mediante la aplicación de una mezcla a base de vaselina que contenía tinte negro sobre la superficie de la muestra. La resistencia del esmalte a la impregnación se determinó mediante espectrofotometría (CM-26d, Konica Minolta) utilizando el parámetro ΔE^* , correspondiente a la diferencia de color entre las regiones impregnadas y las no impregnadas. Los valores más bajos de ΔE^* indican menores niveles de impregnación y, por consiguiente, un mejor comportamiento superficial del esmalte.

El brillo superficial, una propiedad directamente relacionada con la calidad visual y la rugosidad superficial del esmalte, se midió utilizando un medidor de brillo Horiba IG-320, lo que permitió la comparación entre los esmaltes sometidos a ensayo (STD y F1).

3. INFLUENCIA DE LA MOLIENTA CON ALTA ENERGÍA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CAOLÍN

El análisis químico del caolín de alta pureza estudiado (Tabla 2) reveló una composición cercana a la teóricamente esperada para un caolín predominantemente caolínico, lo que indica un alto grado de pureza mineralógica (composición teórica: $\text{SiO}_2 = 46,3\%$ en peso, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,8\%$ en peso, L.O.I. = $13,9\%$ en peso [23]). Los óxidos restantes estaban presentes en concentraciones inferiores al 1% en peso, con variaciones mínimas ($<0,5\%$ en peso), lo que podría deberse a la incertidumbre analítica del método aplicado.

Tras el proceso de molienda de alta energía, se observó un ligero aumento del SiO_2 (+0,6% en peso) y de la pérdida por calcinación (+0,7% en peso) junto a una disminución del contenido de Al_2O_3 (-1,7% en peso). Estas variaciones pueden estar relacionadas con las modificaciones estructurales inducidas por la activación mecánica, en particular la mayor exposición de los grupos hidroxilo de aluminio (Al-OH) presentes en la estructura de la caolinita, así como el posible desorden cristalino inducido por la molienda.

Materiales	Óxidos (%)			
	SiO_2	Al_2O_3	L.O.I.	others
K_R	46.0	39.4	13.7	0.9
K_{HEM}	46.6	37.7	14.4	1.3

L.O.I. Loss on Ignition

Tabla 2. Análisis químico del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}) determinado por fluorescencia de rayos X (XRF).

La composición mineralógica del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}), obtenidas mediante difracción de rayos X (XRD) se muestra en la Figura 1. Los resultados muestran el predominio del mineral caolinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ICDD N° 14-0164), junto con trazas de illita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$, ICDD N° 29-0370).

La reducción de la cristalinidad mineral inducida por el proceso de molienda se observó claramente en la muestra de K_{HEM} , principalmente a través de la formación de un halo amorfo entre 20° y 30° (2θ), lo que indica un mayor grado de desorden estructural en la caolinita, tal y como también señalaron Derouiche y Baklouti (2021) [24]. Esta modificación quedó corroborada además por el índice de Hinckley (HI) [25], que clasificó K_R como un material de alta cristalinidad ($\text{HI} = 1,32$) y K_{HEM} como un material de baja cristalinidad ($\text{HI} = 0,30$).

La cuantificación mineralógica obtenida mediante el refinamiento de Rietveld (Tabla 3) reveló un aumento pronunciado de la fracción amorfa (+23,44%) tras la molienda, acompañado de una reducción del contenido de caolinita (-29,11%). Este comportamiento indica la ruptura parcial de la red cristalina original de la caolinita, lo que favorece la formación de una fase estructuralmente desordenada, frecuentemente asociada a un estado de protometacaolín inducido mecánicamente. Además, se observó un aumento relativo de la fase de illita (+5,67%), posiblemente asociado al enriquecimiento relativo de esta fase debido a la cristalinidad reducida de la caolinita y a las limitaciones inherentes del refinamiento cuantitativo en sistemas parcialmente amorfizados. Este fenómeno de amorfización tras la molienda también fue descrito por Bombazaro y Bernardin (2022) [14].

Figura 1. Análisis mineralógicos del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}) obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD).

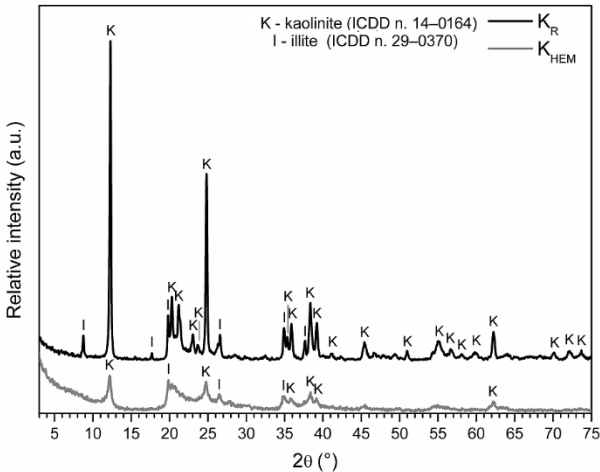


Tabla 3. Composición mineralógica del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}) obtenidos mediante el refinamiento Rietveld.

Fases (%) / Materiales	K_R	K_{HEM}
Caolina	64.5	35.3
Illita	6.2	11.9
Fase amorfa	29.3	52.8

Los análisis térmicos (Figura 2) mostraron, en el caso de la muestra K_R un comportamiento característico de los minerales arcillosos caoliniticos [26–28]. Hasta los 300 °C se observó una pérdida de masa de aproximadamente el 0,92% en peso, acompañada de un pico endotérmico a 96 °C, asociado a la eliminación del agua superficial adsorbida físicamente [29,30]. Entre 300 °C y 800 °C, se produjo una pérdida de masa del 16,5% en peso, con un pico endotérmico cerca de los 600 °C, atribuido a la deshidroxilación de la caolinita, lo que dio lugar a la formación de metacaolinita [31,32].

El proceso de molienda de alta energía alteró significativamente el comportamiento térmico del material. En el caso de la muestra K_{HEM} se observó una eliminación más pronunciada del agua superficial, con una pérdida de masa del 4% en peso hasta los 200 °C, asociada a un pico endotérmico a 97 °C. Este comportamiento sugiere un aumento de la superficie específica y una mayor capacidad de adsorción de agua tras la activación mecánica.

Entre 200 °C y 800 °C, la muestra de K_{HEM} presentó una pérdida de masa del 17% en peso, acompañada de un pico endotérmico a 567 °C, asociado a la deshidroxilación de la caolinita y a la formación de metacaolinita [30,33–35]. El desplazamiento de este fenómeno hacia temperaturas ligeramente más bajas sugiere una reducción de la estabilidad estructural de la caolinita tras la molienda, atribuida a un mayor desorden cristalino y a una mayor exposición de los grupos hidroxilo de aluminio, lo que corrobora las observaciones descritas por Leonel et al. (2014) [12].

La correlación entre los resultados de la difracción de rayos X (XRD) y los análisis térmicos sugiere que la pérdida de masa observada a temperaturas intermedias podría estar relacionada con la presencia de regiones estructuralmente desordenadas de caolinita parcialmente amorfizada, que presentan un comportamiento térmico distinto al del material sin tratar.

Por último, ambas muestras mostraron un pico exotérmico cerca de los 980 °C, asociado a la cristalización de la metacaolinita en fases precursoras de la mullita (mullita I) [36,37]. Sin embargo, la menor intensidad de este pico en el caso del K_{HEM} sugiere un mayor grado de desorden estructural en la metacaolinita formada, lo que reduce el grado inicial de cristalización de la mullita.

Las distribuciones del tamaño de las partículas (Figura 3) y los diámetros medios de las partículas (Tabla 4) demuestran la eficacia del proceso de molienda de alta energía para reducir el tamaño de las partículas del caolín estudiado (K_R). El material presentó una reducción significativa del tamaño de las partículas, alcanzando un $D_{90} < 1 \mu\text{m}$, lo que corresponde a una disminución de aproximadamente 11,5 veces con respecto al material original.

También se observó un marcado refinamiento de la distribución del tamaño de las partículas, con un aumento de la fracción de partículas menores de $1 \mu\text{m}$ de menos del 9% a más del 90%, acompañado de una reducción de aproximadamente el 83% en el diámetro medio de las partículas. Este comportamiento demuestra la eficacia de la activación mecánica, que, además de promover el refinamiento de las partículas, favorece el proceso de amorfización de la caolinita, tal y como evidencian los resultados de la difracción de rayos X (XRD) y ha sido descrito por Óze y Makó (2023) [38].

Figura 2. Análisis termogravimétrico (pérdida de masa) y térmico diferencial del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}).

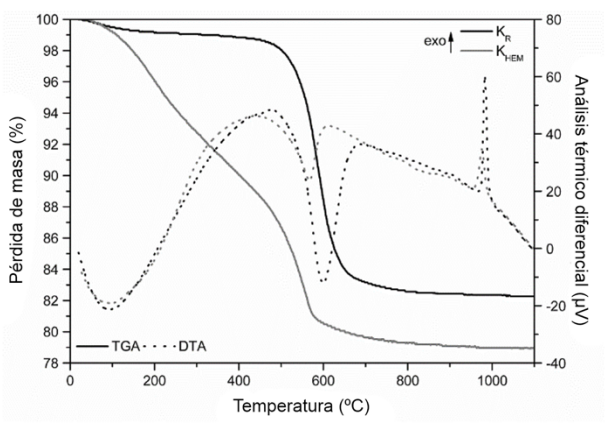
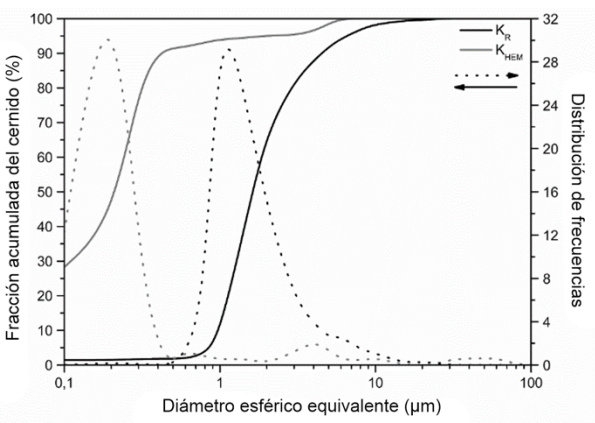


Figura 3. Distribución de tamaños de partícula del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}).



La determinación de la superficie específica (Tabla 4) reveló un aumento sustancial tras el proceso de molienda, pasando de aproximadamente $8 \text{ a } 145 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, lo que corresponde a un incremento de casi 18 veces. Este resultado confirma la eficacia del proceso de activación mecánica y refuerza el potencial del material para aplicaciones que dependen de la reactividad superficial y de interacciones interfaciales mejoradas. Cabe destacar que los valores típicos de superficie específica de las caolinitas suelen oscilar entre aproximadamente $10 \text{ y } 50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [39,40], lo que pone de relieve la intensidad de las modificaciones inducidas por la molienda de alta energía.

Materiales	D_{90}	D_{50}	D_{20}	D_{10}	D_{medio}	<10	<1	SSA
	μm					%		m^2/g
K_R	4.49	1.60	1.18	1.02	1.10	98	9	8
K_{HEM}	0.39	0.22	0.18	0.18	0.18	100	94	145

Tabla 4. Resultados de la distribución de tamaños de partícula, el diámetro medio de las partículas y la superficie específica (SSA) del caolín bruto (K_R) y del caolín molido con alta energía (K_{HEM}).

4. ESMALTES

Las propiedades reológicas que se recogen en la Tabla 5 demuestran que el esmalte que contiene caolín molido con alta energía (F1) mantuvo un comportamiento reológico adecuado, incluso con una reducción del 50% en el contenido de caolín. Se observó una ligera reducción de la viscosidad, de 52 s a 48 s, y una pequeña disminución de la densidad de la suspensión, de 1,81 a 1,79 g·cm⁻³. Sin embargo, para lograr una estabilidad y una dispersión adecuadas de la suspensión que contenía K_{HEM}, fue necesario utilizar el doble de defloculante en comparación con el esmalte estándar. Este comportamiento está directamente relacionado con el aumento de la superficie específica propiciado por la molienda de alta energía, que potencia las interacciones entre las partículas y aumenta la necesidad de aditivos dispersantes. A pesar de esta necesidad adicional de defloculante, los resultados demuestran que el caolín activado mecánicamente resultó eficaz como agente suspensionante manteniendo características reológicas compatibles con los requisitos para la aplicación industrial de esmaltes cerámicos.

Se analizaron las curvas dilatométricas (Figura 4) del esmalte estándar (STD) y del F1, lo que permitió determinar los coeficientes de expansión térmica (α) así como las temperaturas características de procesamiento, correspondientes a la temperatura de reblandecimiento (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de acoplamiento (T_a). El esmalte que contenía K_{HEM} y una disminución del contenido de caolín del 50% presentó cambios notables en su comportamiento térmico en comparación con el esmalte estándar.

Se observó una reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g), de 705 °C a 680 °C, junto con una disminución de la temperatura de acoplamiento (T_a), lo que indica una mayor reactividad y una menor viscosidad durante las etapas iniciales de la fusión. Este comportamiento está asociado a la reducción de la alúmina estructural aportada por el caolín (debido al menor contenido de caolín), lo que da lugar a una red vítrea menos estructurada con mayor facilidad de movilidad térmica.

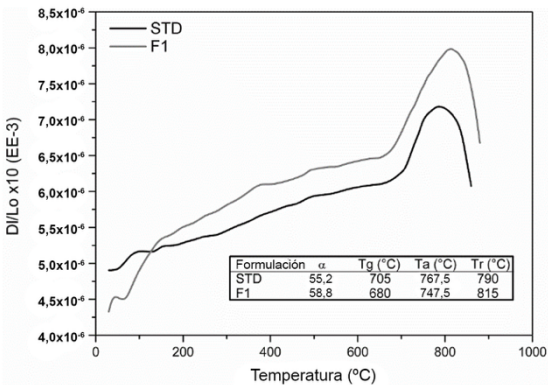
Por el contrario, se observó un aumento de la temperatura de reblandecimiento (T_m), que pasó de 790 °C a 815 °C, lo que sugiere una mayor resistencia al flujo viscoso a temperaturas elevadas. Este efecto puede estar relacionado con la mayor reactividad del caolín tras la molienda de alta energía, lo que favorece los mecanismos de reorganización estructural y una posible intensificación de los fenómenos de cristalización secundaria.

Además, el aumento del coeficiente de expansión térmica (α), de $55,2 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a $58,8 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, confirma la formación de una estructura vítrea menos rígida con mayor movilidad iónica. En conjunto, los resultados demuestran que la reducción del contenido de caolín, combinada con el uso de una materia prima ultrafina activada mecánicamente, altera significativamente la cinética de fusión y el comportamiento reológico del esmalte.

Tabla 5. Propiedades reológicas de viscosidad y densidad de los esmaltes estudiados.

Propiedad	STD	F1
Viscosidad (s)	52	48
Densidad (g·cm ⁻³)	1,81	1,79

Figura 4. Curvas dilatométricas de los esmaltes estudiados.



El análisis de la superficie de los esmaltes (Figura 5) mostró diferencias en la porosidad superficial entre los esmaltes estudiados. El esmalte estándar (STD) presentó un área porosa relativa del 0,91%, mientras que el esmalte que contenía caolín molido con alta energía (F1) mostró una reducción hasta el 0,37%, lo que corresponde a una disminución aproximada del 59% del área porosa superficial. Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y procesadas con ImageJ confirmaron visualmente la menor cantidad y distribución de defectos superficiales en el esmalte F1.

Este comportamiento puede estar asociado al menor tamaño de las partículas y a la mayor superficie específica del K_{HEM}, factores que favorecen un mejor empaquetamiento de las partículas, una mayor homogeneidad del esmalte y un mejor reordenamiento durante la fusión. Además, la mayor reactividad del caolín activado mecánicamente puede haber contribuido a optimizar la dinámica de sinterización y el cierre de poros durante la cocción, lo que da como resultado una superficie más densa y uniforme.

Estos resultados demuestran que el uso de K_{HEM} favorece mejoras en la calidad superficial del esmalte, reduciendo los defectos asociados a la porosidad abierta.

Las propiedades colorimétricas y de brillo que se recogen en la Tabla 6 indican que la sustitución parcial del caolín convencional por caolín molido con alta energía (K_{HEM}) no provocó cambios perceptibles en el aspecto visual de los esmaltes. La luminosidad (L)* se mantuvo prácticamente sin cambios entre los esmaltes STD (91,24) y F1 (91,31), lo que indica que se conservó la blancura del esmalte. Del mismo modo, las coordenadas cromáticas a* y b* mostraron solo variaciones menores, lo que demuestra que la incorporación del K_{HEM} no alteró significativamente el tono del esmalte.

También se observó un alto nivel de brillo en ambos esmaltes, con solo una ligera variación entre ellos (88,3 para el esmalte STD y 87,7 para el F1), lo que indica que la reducción de la porosidad superficial observada en el esmalte F1 no comprometió la reflectancia especular del esmalte. Estos resultados demuestran que el uso de caolín activado mecánicamente permite reducir el contenido de caolín convencional, al tiempo que se mantienen las características estéticas y visuales del esmalte cerámico.

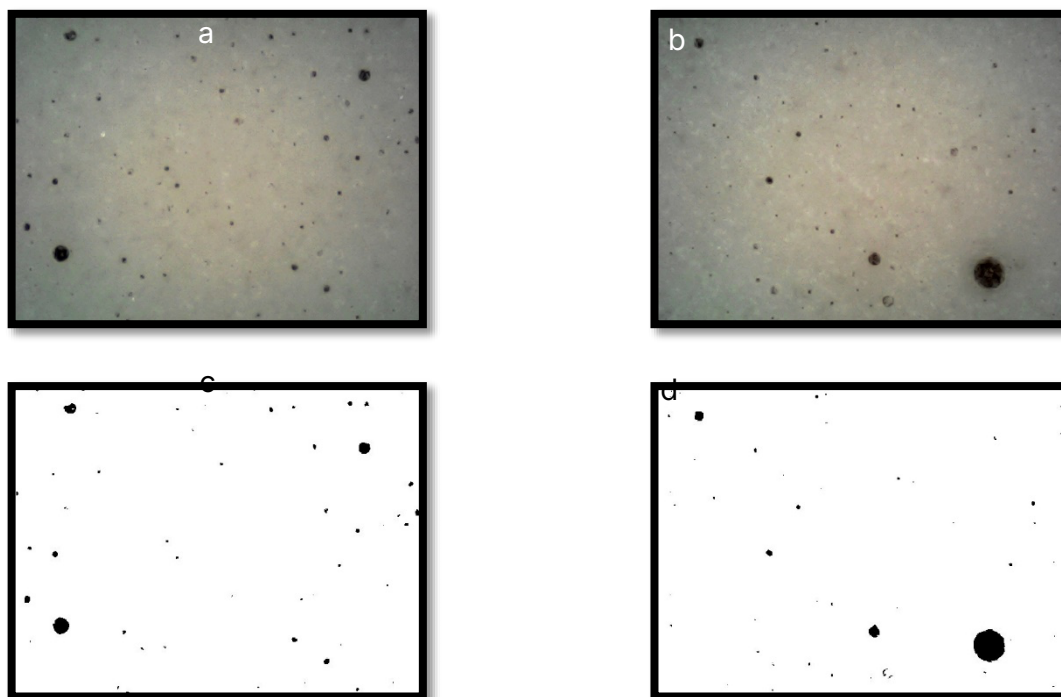


Figura 3. Imágenes de microscopía óptica (50×) y procesadas con ImageJ de los esmaltes: (a) y (c) STD; (b) y (d) F1.

Esmaltes	L*	a*	b*	Gloss
STD	91,2	-0,68	0,99	88,3
F1	91,3	-0,58	0,53	87,7

Tabla 6. Propiedades colorimétricas y brillo de los esmaltes estudiados.

El presente estudio ha demostrado que la molienda de alta energía (HEM) modifica el comportamiento fisicoquímico, mineralógico, térmico y tecnológico del caolín, lo que permite un uso más eficiente del mismo en esmaltes cerámicos de alta temperatura. El proceso HEM favoreció la reducción del tamaño de las partículas, alcanzando un valor de $D_{90} < 1 \mu\text{m}$, lo que supone una reducción de aproximadamente 11,5 veces en comparación con el caolín bruto (K_R). Al mismo tiempo, se observó un aumento sustancial de la superficie específica, que pasó de 8 a $145 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (aproximadamente 18 veces mayor), lo que confirma la eficacia de la activación mecánica y su capacidad para mejorar la reactividad superficial del material. Desde una perspectiva mineralógica, la molienda indujo una reducción de la cristalinidad, evidenciada por la formación de un halo amorfo entre 20° y 30° (2θ) y un aumento del contenido de fase amorfa, lo que indica un desorden estructural parcial de la caolinita. Desde el punto de vista químico, solo se observaron cambios menores en la composición tras la molienda, siendo el más relevante la reducción del contenido de Al_2O_3 (-1,7%), probablemente asociada a reordenamientos estructurales y a una mayor exposición de los grupos hidroxilo de aluminio (Al-OH) como resultado de la activación mecánica. Los análisis térmicos confirmaron además que la molienda alteraba la estabilidad térmica del caolín, favoreciendo una mayor adsorción

de agua en la superficie y desplazando el proceso de deshidroxilación a temperaturas ligeramente más bajas, lo que sugiere una menor estabilidad estructural y una mayor reactividad del material activado mecánicamente. En el desarrollo de esmaltes, los resultados confirmaron el papel fundamental del caolín como agente suspensionante y estabilizante en esmaltes cerámicos de alta temperatura. El esmalte que contenía un 50% de caolín molido con alta energía (K_{HEM}) (F1) mostró un comportamiento reológico adecuado, con valores de viscosidad (48 s) y densidad ($1,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) cercanos a los del esmalte estándar (52 s y $1,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente). Estos resultados indican que el caolín activado mecánicamente puede compensar la reducción del contenido de caolín convencional debido a su mayor superficie específica y a una mayor interacción con el medio acuoso. Los análisis dilatométricos revelaron modificaciones en el comportamiento térmico del esmalte que contenía K_{HEM} , entre ellas reducciones de la temperatura de transición vítrea (T_g) y de la temperatura de acoplamiento (T_a), lo que indica una mayor reactividad y una menor viscosidad durante las etapas iniciales de fusión. Por el contrario, el aumento de la temperatura de reblandecimiento (T_m) sugiere una mayor resistencia al flujo viscoso a temperaturas elevadas, lo que podría estar asociado a una reorganización estructural favorecida por el caolín ultrafino. Además, el aumento del coeficiente de expansión térmica (α) indica la formación de una estructura vítrea menos rígida con mayor movilidad iónica. Desde una perspectiva tecnológica, el esmalte que contenía K_{HEM} mostró un mejor comportamiento, con una reducción del área porosa superficial (del 0,91 al 0,37%), al tiempo que mantenía propiedades colorimétricas y valores de brillo comparables a los del esmalte estándar. Estos resultados indican que la sustitución del caolín convencional por caolín ultrafino activado mecánicamente no compromete las características estéticas del esmalte y contribuye a mejorar la calidad de la superficie del mismo. En general, los resultados demuestran que el caolín molido con alta energía representa una estrategia prometedora para la optimización de los esmaltes cerámicos de alta temperatura, puesto que permite reducir el contenido de caolín sin comprometer la estabilidad reológica y, al mismo tiempo, mejora las propiedades de la superficie. Este enfoque presenta un potencial tecnológico para aplicaciones industriales, ya que contribuye a una mayor eficiencia del proceso y a una utilización optimizada de la materia prima.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo financiero prestado por el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CONICET), la Coordinación para la Mejora del Personal de la Educación Superior (CAPES) y la Fundación de Investigación e Innovación de Santa Catarina (FAPESC). Los autores también agradecen a todas las empresas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de este trabajo. Se extiende un agradecimiento especial a Rene de Oliveira por su apoyo industrial.

- [1] P. Marco, J. Labanda, J. Llorens, The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions, *Powder Technol.* 148 (2004) 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.09.019>
- [2] M. Loginov, O. Larue, N. Lebovka, E. Vorobiev, Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: Influence of particle concentration and presence of dispersant, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 325 (2008) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.040>.

- [3] G. Peñuela, A.K. Molina-Macía, Effect of the Effect of the water quality of the benefit process in the rheology of the ceramic kaolin suspensions quality of the benefit process in the rheology of the ceramic kaolin suspensions, *Ing. y Compet.* 21 (2019). <https://doi.org/10.25100/iyc.v21i1.7671>.
- [4] L.R. dos Santos, F.G. Melchiades, E. Biscaro, A. Ferrari, A.O. Boschi, Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I. Caracterização Físico-Química, *Cerâmica Ind.* 15 (2010) 19–24.
- [5] D.Q. Minh, H.N. Minh, N.V.U. Nhi, K.D.T. Kieu, Influence of kaolin to temperature characteristics of ceramic glaze, *VNUHCM J. Eng. Technol.* 5 (2023) 128–134. <https://doi.org/10.32508/stdjet.v5iSI1.979>.
- [6] R. Silveira, A. Zacaron, E. Pezente, A. Oliveira, S. Arcaro, O.R.K. Montedo, A. De Noni, E. Angioletto, Esmalte de baixa temperatura à base de óxido de estrôncio para cerâmica vermelha, *Cerâmica Ind.* 26 (2021) e052601. <https://doi.org/10.4322/cerind.2021.005>.
- [7] S. Pracidelli, Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes, *Cerâmica Ind.* 13 (2008) 8–20.
- [8] S. Nastri, G.A. Quiorato, F.G. Melchiades, E. Biscaro, A. Ferrari, A.O. Boschi, Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte II. Avaliação de Desempenho em Aplicações Cerâmicas (Engobe, Esmalte e Massa de Porcelanato), *Cerâmica Ind.* 16 (2011) 15–20.
- [9] L.F. Davim, H.J.C. Oliveira, M.H. V. Fernandes, Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato, *Ceram. Ind.* 13 (2008) 7–15.
- [10] H.G. Dill, Kaolin: Soil, rock and ore, *Earth-Science Rev.* 161 (2016) 16–129. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003>.
- [11] M.S. Prasad, K.J. Reid, H.H. Murray, Kaolin: processing, properties and applications, *Appl. Clay Sci.* 6 (1991) 87–119. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-P](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-P).
- [12] E.C. Leonel, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, M.J. dos Reis, P.S. Calefi, Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite, *Cerâmica.* 60 (2014) 267–272. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200016>.
- [13] A. Zaccaron, F. Raupp-Pereira, V. de Souza Nandi, J.C.C. Abrantes, M.J. Ribeiro, A.M. Bernardin, Synergistic effect of high-energy milling and organic intercalation on the kaolin properties and structural evolution, *Appl. Clay Sci.* 271 (2025) 107811. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107811>.
- [14] J.L. Bombazaro, A.M. Bernardin, Improving plasticity of kaolins by high-energy milling for use in porcelain tile compositions, *Open Ceram.* 10 (2022) 100256. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100256>.
- [15] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technol.* 271 (2015) 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.018>.
- [16] R.D. Darolt, M. Cargnin, M. Peterson, A. De Noni, Additional high-energy milling to enhance the performance of porcelain stoneware manufacturing, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 1742–1751. <https://doi.org/10.1111/ijac.13478>.

- [17] H.M. de Souza, J.L. Bombazaro, A. Ribeiro, A.B.R. Peruchi, A. Waterkemper, T. Gomes, E. Angioletto, Influence of high-energy milling on pyroplastic deformation in vitrified stoneware tiles, *Mater. Today Commun.* 46 (2025) 112799. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112799>.
- [18] [H.M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [19] P. Riello, Quantitative Analysis of Amorphous Fraction in the Study of the Microstructure of Semi-crystalline Materials, in: E.J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds.), *Diffraction Analysis of Microstructures*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 167–184. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06723-9_7.
- [20] A. Kern, I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, Quantifying Amorphous Phases, in: U. Kolb, K. Shankland, L. Meshi, A. Avilov, W. David (Eds.), *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*, NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys., Springer, Dordrecht, Dordrecht, 2012: pp. 219–231. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5580-2_20.
- [21] G.G. Stokes, *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1844.
- [22] A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, *Ann. Phys.* 162 (1852) 78–88. <https://doi.org/10.1002/andp.18521620505>.
- [23] H.H. Murray, Kaolin Applications, in: H.H. Murray (Ed.), *Dev. Clay Sci.*, Elsevier B.V., Bloomington, U.S.A., 2006: pp. 85–109. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02005-8](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02005-8).
- [24] R. Derouiche, S. Baklouti, Phosphoric acid based geopolymerization: Effect of the mechanochemical and the thermal activation of the kaolin, *Ceram. Int.* 47 (2021) 13446–13456. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.203>.
- [25] D.N. Hinckley, Variability in "Crystallinity" Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina, *Clays Clay Miner.* 11 (1962) 229–235. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1962.0110122>.
- [26] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis, *Powder Technol.* 204 (2010) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.004>.
- [27] A.K. Chakraborty, Thermal Methods, in: Akshoy Kumar Chakraborty (Ed.), *Phase Transform. Kaolinite Clay*, 1st ed., Springer India, New Delhi, 2014: pp. 15–42. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1154-9_3.
- [28] X. Liu, X. Liu, Y. Hu, Investigation of the thermal behaviour and decomposition kinetics of kaolinite, *Clay Miner.* 50 (2015) 199–209. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.2.04>.
- [29] B. Ilić, V. Radonjanin, M. Malešev, M. Zdujić, A. Mitrović, Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica, *Appl. Clay Sci.* 123 (2016) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.029>.

- [30] L.M.A. Maruoka, I.F. Pinheiro, H.S. Freitas, F.X. Nobre, L.V.A. Scalvi, Effect of thermal annealing on kaolin from the Amazon region, aiming at the production of geopolymer, *J. Mater. Res. Technol.* 25 (2023) 2471–2485. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.105>.
- [31] C. Păcurariu, I. Lazău, R. Lazău, Kinetic studies of the dehydroxylation and crystallization of raw kaolinite and fluorides-modified kaolinite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 239–246. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5763-5>.
- [32] B. Tassongwa, F. Eba, D. Njoya, J.N. Tchakounté, N. Jeudong, C. Nkoumbou, D. Njopwouo, Physico-chemistry and geochemistry of Balengou clay deposit (West Cameroon) with inference to an argillic hydrothermal alteration, *Comptes Rendus Geosci.* 349 (2017) 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.06.002>.
- [33] F. Sahnoune, N. Saheb, B. Khamel, Z. Takkouk, Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1067–1072. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1622-6>.
- [34] M. Katayama, Y. Kawai, Y. Mizuno, K. Mizuno, M. Aoyama, Y. Kobayashi, Preparation of dense mullite polycrystals by reaction sintering of kaolin materials and alumina and their microstructure, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 (2014) 300–306. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.300>.
- [35] A. Guatame-García, M. Buxton, F. Deon, C. Lievens, C. Hecker, Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 39 (2018) 420–431. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459617>.
- [36] R.L. Stone, Differential Thermal Analysis of Kaolin Group Minerals Under Controlled Partial Pressures of H₂O, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 90–99. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1952.tb13077.x>.
- [37] A.B. Comin, A. Zaccaron, V. de Souza Nandi, J.M. Inocente, T.G. Muller, A.G. Dal Bó, A.M. Bernardin, M. Peterson, Measurement of apparent sintering activation energy for densification of clays, *Clay Miner.* 56 (2021) 299–305. <https://doi.org/10.1180/clm.2022.11>.
- [38] C. Őze, É. Makó, Optimization of Grinding Parameters for the Mechanochemical Activation of Kaolin with the Addition of Trass, *Minerals.* 13 (2023) 20. <https://doi.org/10.3390/min13070915>.
- [39] G. Uehara, G. Gillman, The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays., Westview Press Inc., Boulder, Colorado, U.S.A, 1981.
- [40] R.N. Yong, A.M.O. Mohamed, B.P. Warkentin, Principles of contaminant transport in soils, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1992.