

PIGMENTO CERÁMICO OBTENIDO A PARTIR DE UN RESIDUO DE MINERAL DE HIERRO

Oscar Costa Pereira, Adriano Michael Bernardin

Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University,
Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC, Brasil

amb@unesp.net

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un pigmento para esmaltes cerámicos a partir de un residuo obtenido en el proceso de beneficio de mineral de hierro. El residuo fue introducido en un 6% en suspensiones (1.8 g/cm³ de densidad y 30s de viscosidad) de esmaltes blancos, transparentes y mates, los cuales fueron aplicados en finas capas (0.5mm) sobre substratos cerámicos crudos y con engobes, los cuales fueron cocidos en el laboratorio en un horno de rodillos con un ciclo de 35 min y a una temperatura máxima entre 1050 y 1180°C. El residuo y el esmalte fueron caracterizados realizando un análisis químico por FRX y un análisis térmico (ATD y dilatometría óptica) y las piezas cerámicas esmaltadas se caracterizaron mediante análisis colorimétrico y visual. Los resultados mostraron que el pigmento introducido en el esmalte transparente dio lugar a un esmalte rojizo adecuado para la industria cerámica estructural.

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de un pigmento para esmaltes cerámicos a partir de residuos industriales procedentes del proceso de beneficio de mineral de hierro, y el estudio de la variación del color del pigmento en función de la temperatura y del tipo de esmalte.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se producen diariamente 12.000 toneladas de residuo de mineral de hierro, en una compañía brasileña de explotación de minas de mineral de hierro.

Se utilizaron fritas blancas, transparentes y mates para la preparación de los esmaltes.

La composición química del residuo y de las fritas fue determinada mediante fluorescencia de rayos X. El comportamiento térmico de las fritas se determinó mediante dilatometría óptica (microscopio de calefacción) y en el residuo mediante análisis térmico diferencial (ATD). Los esmaltes estaban compuestos por 91.8% de frita, 7% de caolín, 0.2% de TPF y 1% de NaCl. Las muestras se moldearon durante 10min con 30% de agua y se añadió a las suspensiones de esmalte blanco, transparente y mate, un 6% de pigmento (residuo de mineral de hierro).

Los esmaltes coloreados se aplicaron en suspensión, concretamente una capa de 0.5mm, sobre un substrato cerámico (semigres) sin cocer y sin engobe. A continuación, las muestras se cocieron en un horno de gas de rodillos de laboratorio a las temperaturas máximas de 1050°C, 1100°C, 1130°C y 1180°C con un ciclo de 35 min. Finalmente, sobre las muestras cocidas se realizó la determinación del color, la textura y el brillo. El color y el brillo se determinaron mediante análisis espectrofotométrico usando un espectrofotómetro con geometría esférica d-8 (BYK- Gardner) realizando lecturas desde 400nm hasta 700nm, con un ángulo de observación de 10° y el iluminante D65. El brillo se determinó utilizando el mismo equipo, pero con un ángulo de reflexión de 60°. La textura se determinó visualmente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la composición química de las fritas y del residuo se muestran en la tabla 1

Elemento (%)	Transparente	Blanca	Mate	Residuo
Al ₂ O ₃	7.2	7.5	3.4	2.3
B ₂ O ₃	8.1	2.8	0.6	-
BaO	1.9	0.5	13.9	-
CaO	1.1	6.4	19.3	0.1
Fe ₂ O ₃	-	-	-	71.7
K ₂ O	2.9	3.4	1.2	-
MgO	0.4	3.6	2.5	-
Na ₂ O	5.6	0.8	2.8	-
PbO	-	-	0.9	-
SiO ₂	72.0	52.7	53.1	20.1
ZnO	0.1	10.3	1.1	-
ZrO ₂	0.3	11.9	1.1	-
ppc	-	-	-	5.5

Tabla 1. Análisis químico (FRX y AA) de las fritas y del mineral de hierro (%)

El residuo de mineral de hierro, utilizado en este estudio como pigmento, se caracterizó mediante análisis térmico diferencial. El termograma muestra que entre 80 y 550°C el residuo de mineral de hierro experimenta una pérdida de masa de un 5.7%, coincidiendo con un pico endotérmico que presenta un máximo a 328°C, el cual se asoció con la descomposición de algunos componentes del residuo, probablemente la transformación (deshidratación) de la goethita a hematina (Spinelli, 2002; Milanez *et al.* 2005, Bernardin *et al.* 2006). La adición del pigmento basado en un residuo procedente de un mineral de hierro modifica las temperaturas características de todas las fritas, Tabla 2. Para la frita transparente y mate la adición del residuo que contiene mineral de hierro disminuye las temperaturas características, mientras que la adición de este residuo aumenta las temperaturas características de la frita blanca. Probablemente los óxidos de cinc y circonio presentes en la frita blanca reaccionan con los óxidos de hierro presentes en el residuo de mineral de hierro, formando compuestos con temperaturas características más elevadas. Esta suposición debe ser comprobada mediante un análisis por difracción de rayos X, lo cual no está realizado en este trabajo.

Temperatura (°C)	Transparente	Blanca	Mate
Sinterización	761	931	815
Reblandecimiento	928	1076	901
Esfera	1014	1134	1134
Semiesfera	1190	1176	1171
Fusión	1293	1323	1191

Tabla 2. Temperaturas características (°C) (dilatometría óptica) de las fritas con adición de pigmento de mineral de hierro

La figura 1 muestra el aspecto superficial y el color de los esmaltes transparente, mate y blanco, coloreados con el residuo de mineral de hierro, aplicados

sobre piezas cerámicas de monococción sin engobe que se cocieron a temperaturas entre 1050°C y 1180°C. A la temperatura de 1050°C los tres esmaltes (transparente, blanco y mate) muestran un color rojizo, el cual es ampliamente utilizado en la industria cerámica estructural (ladrillos y tejas).

A la temperatura de 1100°C los tres esmaltes muestran un aspecto diferente en función del tipo de frita. El esmalte transparente mantuvo el color rojizo, mientras que el esmalte blanco presenta un ligero color marrón y el esmalte mate un color marrón con un ligero tinte amarillento. A la temperatura de 1130°C, los tres esmaltes también muestran diferentes colores en función del tipo de frita. El esmalte transparente permanece de color rojizo, pero con una disminución de la tonalidad y un ligero tono amarillo. El esmalte blanco aparece un poco más claro y con tono marrón amarillento. Finalmente, el esmalte mate muestra un ligero tono amarillo muy similar al de los esmaltes amarillos de titanio usados en la industria de fabricación de ladrillos.

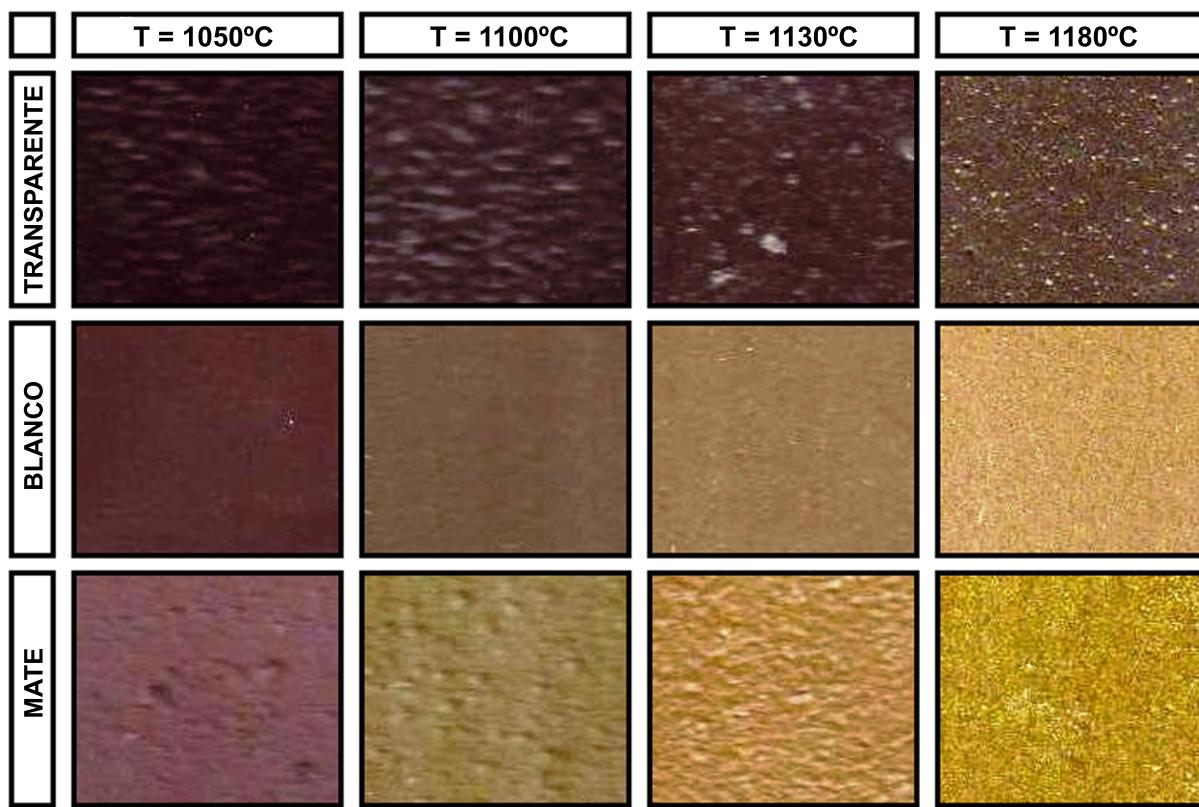


Figura 1. Aspecto y color de la superficie de los vidriados transparente, mate y blanco, coloreados con residuo de mineral de hierro.

La figura 2 muestra el espectro de reflectancia para el esmalte transparente con el pigmento con mineral de hierro. Se puede ver que entre 450 y 620nm el esmalte transparente cocido a 1180°C muestra una mayor reflexión que las muestras cocidas entre 1050 y 1130°C, con aspecto más claro. Por lo tanto, la estabilidad térmica de los pigmentos obtenidos a partir de un residuo de mineral de hierro añadido a una frita transparente se obtiene hasta 1130°C (figura 2). Por encima de esta temperatura el esmalte pierde color.

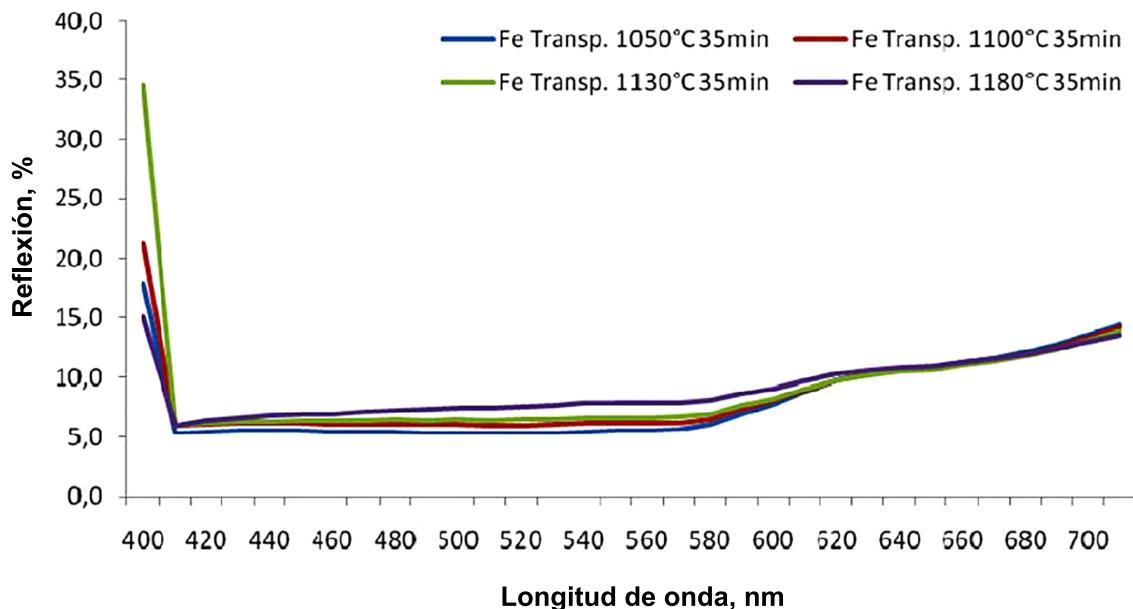


Figura 2. Curvas espectrales para el vidriado transparente que contiene pigmento de mineral de hierro, cocido entre 1050 y 1180°C

Por otra parte, el esmalte blanco que contiene pigmento de mineral de hierro muestra una gran variación de tonalidad a todas las temperaturas de cocción. A la temperatura de 1050°C el esmalte coloreado es oscuro, con poca reflexión a cualquier longitud de onda, y la reflexión del esmalte blanco aumenta con el aumento de la temperatura de cocción hasta la temperatura de 1130°C; sin embargo, a la temperatura de 1180°C la reflexión disminuye de nuevo haciendo el esmalte más claro que en las muestras tratadas a 1130°C. Finalmente, el esmalte mate muestra el mayor cambio de tonalidad con la variación de la temperatura de cocción. Hay una gran variación de tonalidad desde 1050°C mientras que el esmalte muestra una tonalidad constante entre 400 y 580nm y la tonalidad se hace más clara entre 580 y 700nm. A la temperatura de 1100°C el comportamiento del esmalte se invierte y muestra un aumento gradual de su tonalidad desde 400 a 700nm, y el esmalte es incluso más oscuro que a 1050°C para las longitudes de onda más cortas (más bajas). El esmalte mate cocido a 1130 y a 1180°C muestra un comportamiento similar al cocido a 1100°C, pero siempre haciéndose más oscuro, con menos reflexión a todas las longitudes de onda. El esmalte mate pigmentado cocido a 1180°C es el más oscuro de todos. Se debe señalar que la gran variación de tonalidad en el esmalte blanco y mate en relación con el esmalte transparente evidencia el efecto que produce el pigmento formado por residuo de mineral de hierro en estos esmaltes. Para entender mejor la variación de tonalidad relacionada con la composición del esmalte se requiere un estudio mediante DRX, el cual no se ha llevado a cabo en este estudio preliminar.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones, respecto al uso de un residuo de mineral de hierro como pigmento cerámico, son las siguientes:

1. De acuerdo al análisis químico, el residuo de mineral de hierro está compuesto mayoritariamente por óxido de hierro y sílice.
2. El análisis térmico muestra que el residuo de mineral de hierro es adecuado para ser utilizado como pigmento cerámico a temperaturas intermedias. El residuo es estable entre 500 y 1100°C, es decir, no presenta ninguna reacción que pueda interferir en el proceso de cocción.
3. Respecto al uso del residuo de mineral de hierro como pigmento en fritas transparentes, blancas y mates: la adición del residuo a la frita transparente no ocasiona cambios significativos en el color con el aumento de la temperatura. Sin embargo, la adición en las fritas blanca y mate causa importantes cambios en el color y tonalidad del esmalte, en aquellas fritas cocidas a mayores temperaturas.
4. La adición del residuo del proceso de tratamiento del mineral de hierro modifica las temperaturas características, disminuyendo las temperaturas de reblandecimiento y fusión en las fritas transparente y mate y aumentando estas temperaturas para la frita blanca.
5. Analizando las temperaturas utilizadas en este estudio, la temperatura de 1050°C fue la que originó, para todos los vidriados, el color deseado para la industria de tejas, un color rojizo. A la temperatura de 1100°C el vidriado transparente muestra también resultados satisfactorios.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bernardin, A.M., Felisberto, D.S., Daros, M.T., Riella, H.G. Cerâmica Industrial, 11, 5/6, 31-34, 2006.
- [2] Bernardin, A.M., Marcello, R.R., Peterson, M., Galato, S., Izidoro, G., Saulo, V., Riella, H.G. En: IX Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2006. v.3. p.169-174.
- [3] Bernardin, A.M., Marcello, R.R., Galato, S., Peterson, M., Riella, H.G. Journal of Environmental Management, 88, 1280-1284, 2008.
- [4] Milanez, K.W., Kniess, C.T., Bernardin, A.M., Riella, H.G., Kuhnen, N.C. Cerâmica, 51, 107-110, 2005.
- [5] Spinelli, A., de Oliveira, A.P.N., Paskocimas, C.A. Cerâmica Industrial, 8, 1, 46-50, 2003.