

ANÁLISIS DE LA INCORPORACIÓN DE UN RESIDUO DE LA SCHEELITA EN CERÁMICAS FORMADAS CON ARCILLA CAOLINÍTICA DE BOA SAÚDE-RN Y ARCILLA MORADA DE PLAYA COTOVELO-RN

(1,2) Tércio G. Machado, (1) Uílame U. Gomes, (1) Flanelson Maciel Monteiro, (1) Samara Melo Valcacer, (2) Gilson G. da Silva

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPGCEM - Natal/Brasil

(2) Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do RN- IFRN – Natal/Brasil

RESUMEN

La scheelita se encuentra principalmente en el noreste de Brasil, con los mayores yacimientos en los estados de Rio Grande do Norte y Paraíba - región de Scheelita en Seridó. La minería se considera una actividad que origina un alto impacto medioambiental debido a la gran cantidad de minerales y desechos que genera. La mayoría de las empresas mineras no tienen tecnologías o procesos para reciclar los residuos mineros generados y depositados al aire libre. En la Mina Brejuí, localizada en la ciudad de Currais Novos-RN, la mina de scheelita más grande de Brasil, hay un total de 6,5 millones de toneladas de residuos de la scheelita. El residuo tiene varios óxidos como CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO y otros, lo que sugiere su posible incorporación en los productos cerámicos, proporcionando una mejora en las propiedades del material. Además de tener grandes yacimientos de arcilla roja y arcilla caolinítica, Rio Grande do Norte es uno de los pocos estados

brasileños que tiene arcillas coloreadas de forma natural, principalmente en la región costera. Así, el estudio se realizó para evaluar la influencia de diferentes porcentajes del residuo de la scheelita sobre las propiedades mecánicas de las muestras cerámicas con arcilla caolinítica morada de Playa Cotovelo. Las propiedades estéticas obtenidas con la arcilla coloreada (color del producto final tras la cocción) fueron también evaluadas. En este trabajo preparamos 4 grupos de muestras con 5, 10, 20 y 30% de arcilla sin residuos y un grupo con residuos mineros de la scheelita. Las materias primas se caracterizaron por DRX, FRX y análisis del tamaño de partícula. Las muestras se compactaron en una prensa uniaxial, se secaron a 150°C durante 24 horas y luego se sinterizaron a 900, 1000 y 1100°C. Las muestras se sometieron tras la cocción al ensayo de flexión de tres puntos, y se determinó su contracción lineal, porosidad, absorción de agua y pérdida por calcinación. El análisis preliminar mostró que la incorporación de residuos mineros de la scheelita en el soporte cerámico fue satisfactoria y que la presencia de arcilla caolinítica morada suministrada con una variación muy interesante de tonalidades, podría servir a un nicho de mercado todavía no explorado.

1. INTRODUCCIÓN

La industria de cerámica roja es un elemento muy importante en la generación de ingresos (riqueza) dentro del sector industrial cerámico. De acuerdo con Bustamante y Bressiani (2000), en 2000 el sector de cerámica roja supuso aproximadamente el 40% de todos los ingresos generados por el sector cerámico. El intenso crecimiento industrial y los desarrollos demográficos de las décadas pasadas han conducido a la generación de cantidades importantes de residuos. Actualmente, los esfuerzos tecnológicos se han concentrado en el uso de tecnologías limpias, que permitan la eliminación completa de los residuos o su incorporación dentro del proceso de producción que los generó, o incluso, su uso como materias primas en otros procesos de producción. La extracción de minerales es una actividad muy agresiva, debido al gran volumen de materiales que mueve en forma de minerales y residuos mineros. La industria cerámica, en cambio, es una industria que destaca mayoritariamente en el reciclado de residuos industriales y municipales, debido a su elevado volumen de producción, que permite el consumo de grandes cantidades de residuos. Esto, junto con las características físico-químicas de las materias primas cerámicas y las particularidades del proceso cerámico, convierte a la industria cerámica en una de las principales opciones para el reciclado de residuos sólidos. Además, es una de las pocas áreas industriales donde se pueden encontrar ventajas en su proceso de producción con la incorporación de residuos entre sus materias primas, como un ejemplo del uso económico de materias primas de alta calidad, cada vez más escasas y caras, la diversificación del suministro de las materias primas, y la reducción del consumo energético y, por lo tanto, la reducción de costes. La ABC (Asociación Brasileña de Cerámica) destaca, específicamente para la cerámica roja, la existencia de 11000 pequeñas empresas distribuidas por Brasil, que emplean alrededor de 300.000 personas, y generan una facturación de alrededor de 2,8 billones de Reales.

La región que contiene scheelita en el noreste de Brasil es la segunda área más grande de la corteza terrestre en extensión y volumen por mineral presente. En el noreste, la scheelita se distribuye, en orden de importancia en los siguientes estados: Rio Grande do Norte (RN), Paraíba, Pernambuco, Ceará, y Alagoas. A nivel nacional, RN posee las reservas más grandes según el Departamento Nacional de Investigación Mineral – DNIM. La región minera constituye un área de scheelita de aproximadamente 560 km de ancho y hasta 700 km de largo en su parte máxima. Los municipios que poseen las reservas de scheelita en Rio Grande do Norte son: Acari, Bodo, Currais Novos, Lajes y Santana Serido. Este Estado tiene grandes riquezas minerales, una de ellas es la scheelita, que se ha convertido en objetivo de las compañías mineras de todo el mundo, especialmente como una fuente de minerales de gran valor en el mercado. Desde la década de los cuarenta hasta la actualidad, la cantidad de residuo mineral de la Mina Brejui varía alrededor de los 4,5 millones de toneladas (grado fino) y 6,5 millones de tamaño variable. El residuo tiene varios óxidos como CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO y otros, lo que sugiere su posible incorporación en los productos cerámicos, proporcionando una mejora

en las propiedades del material. Además de tener grandes yacimientos de arcilla roja y arcilla caolinítica, Rio Grande do Norte es uno de los pocos estados brasileños que tiene arcillas coloreadas de forma natural, principalmente en la región costera. Así, el estudio se realizó para evaluar la influencia de diferentes porcentajes del residuo de la scheelita sobre las propiedades mecánicas de las muestras cerámicas con arcilla caolinítica morada de Playa Cotovelo. Las propiedades estéticas obtenidas con la arcilla coloreada (color del producto final tras la cocción) fueron también evaluadas.

2. EXPERIMENTAL Y MATERIALES

Preparación de las Muestras

Preparación de las Muestras. En este trabajo la arcilla caolinítica que se utilizó provenía del municipio de Boa Saúde-RN, el residuo de la scheelita provenía de la Mina Brejui, localizada en el municipio de Currais Novos-RN y la arcilla coloreada (amarilla y morada) de Playa Cotovelo, municipio de Parnamirim-RN. Inicialmente las materias primas fueron trituradas en un molino de bolas durante 24 h, lavadas, y luego se tamizó usando un tamiz de malla 200. Las muestras se prepararon mediante mezclado en seco y homogeneización en un molino de bolas durante 40 minutos con un contenido de humedad del 5%. Nosotros preparamos las composiciones, que se muestran en la tabla 1.

MUESTRAS	ARCILLA CAOLINÍTICA %	RESIDUO DE LA SCHEELITA %	ARCILLA MORADA %	ARCILLA AMARILLA%
M - M ₁₁ , M ₁₂	80	10	10	-
M - M ₂₁ , M ₂₂	80	10	-	10
N - N ₁₁ , N ₁₂	85	20	05	-
N - N ₂₁ , N ₂₂	85	20	-	05
P - P ₁₁ , P ₁₂	65	30	05	-
P - P ₂₁ , P ₂₂	65	30	05	-

Tabla 1. Composiciones de las muestras.

La compactación uniaxial se realizó en un molde de metal con una presión de compactación de 2,5 toneladas, obteniendo muestras de 60 x 20 x 5 mm. La figura 1 presenta el diseño del molde de compactación y en la figura 2 se presenta una ilustración de las muestras obtenidas.

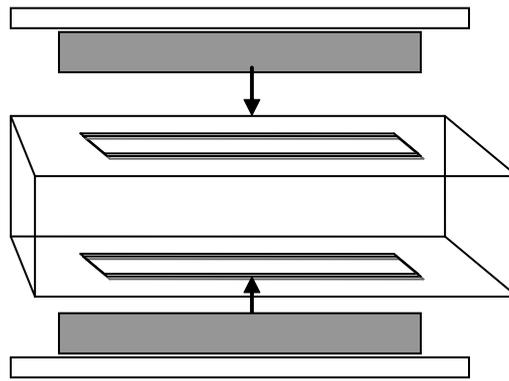


Figura 1. Dibujo del molde uniaxial utilizado para el conformado de las muestras.

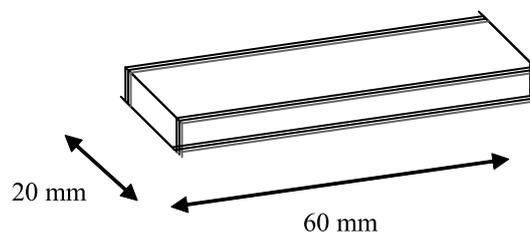


Figura 2. Ilustración de las muestras obtenidas.

Sinterización: Tras la compactación, los soportes fueron colocados en un horno durante 24 horas, a una temperatura de aproximadamente 100 °C, para eliminar la humedad. Las piezas fueron sinterizadas a continuación. Las temperaturas de sinterización fueron 850 °C, 900 °C y 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, durante 60 minutos. El horno utilizado fue una mufla, modelo 0713 de JUNG.

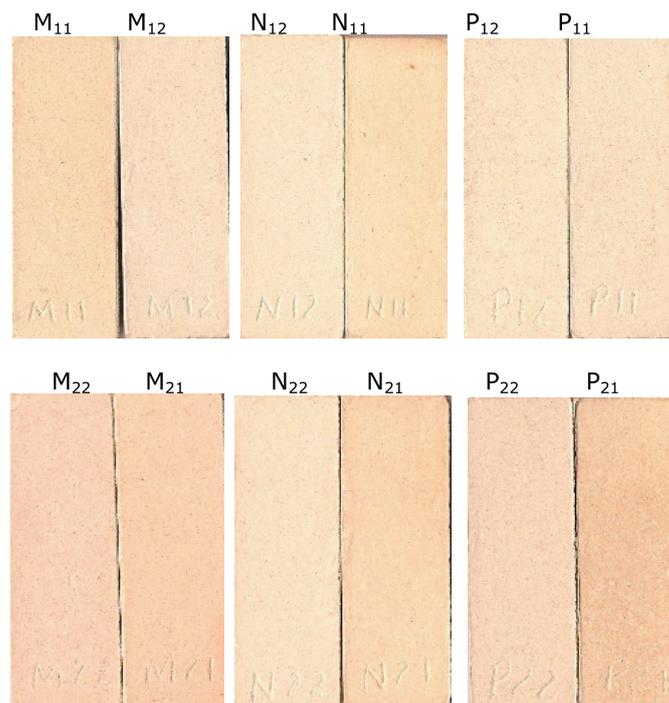


Figura 3: Muestras sinterizadas a 900 y 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Absorción de agua: Para determinar la influencia de la cantidad de residuo sobre la absorción de agua, fue necesario pesar las muestras después de la sinterización y tras inmersión en agua durante un periodo de 24 horas. El porcentaje de agua absorbida se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$AA = \frac{mu - ms}{ms} \quad (1)$$

Donde:

AA = AA (%) – es la absorción de agua en tanto por cien

Mu – peso de la muestra húmeda

Ms – peso de la muestra seca

Ensayo de porosidad: Determina la relación entre el volumen de poros abiertos de las muestras y su volumen aparente; la porosidad se calcula mediante la Ec. 2:

$$PA = \frac{mu - ms}{mu - mi} \quad (2)$$

Donde:

PA = Porosidad aparente;

Mu = Peso de la muestra saturada;

Ms = Peso de la muestra seca;

Mi = Peso de la muestra sumergida.

Ensayo de contracción lineal: determina la relación entre la longitud inicial de la probeta y la longitud tras la cocción, la contracción lineal se calcula mediante la Ec. 3:

$$\% \Delta L_s = \frac{Lo - Li}{Lo} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

%ΔLs = Contracción lineal

Lo = Longitud de la muestra sin cocer,

Li = Longitud tras la cocción.

Resistencia a la flexión de tres puntos: Para este ensayo, todas las muestras tenían su longitud, anchura y altura medidas con un calibre digital Mitutoyo, con una resolución de 0,05 mm. Las muestras fueron ensayadas a una velocidad de 0,5 mm/min. El módulo de rotura o resistencia a la flexión se calculó usando la siguiente fórmula:

$$RF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4)$$

Donde:

RF = Resistencia a la flexión;

P = Carga de rotura;

L = Distancia entre los puntos de apoyo;

b = Anchura de la muestra;

h = Grosor de la muestra.

Fluorescencia de RX: El análisis químico por FRX nos permite identificar los elementos químicos que constituyen la muestra analizada. Fue necesario utilizar este análisis para determinar el porcentaje de los óxidos presentes en las materias primas utilizadas, y así predecir posibles influencias sobre las propiedades mecánicas de las muestras.

Difracción de RX: la difracción de RX nos permite determinar las fases cristalinas presentes y la proporción de sus elementos en forma de óxidos. La caracterización químico-mineralógica de las arcillas y residuos mineros y la determinación de las propiedades del soporte cerámico permiten así conocer lo que debe realizarse para modificar una o más propiedades del soporte cerámico, y mejorar las propiedades del producto final.

Análisis del tamaño de partícula: El análisis del tamaño de partícula de las materias primas utilizadas se realizó con el equipo láser CILAS 920.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 muestra el análisis químico por FRX del residuo de la scheelita y la tabla 3, el análisis químico de las arcillas coloreadas

Óxidos	% en peso
CaO	58,898
SiO ₂	20,919
Fe ₂ O ₃	9,774
Al ₂ O ₃	5,579
MgO	2,024
K ₂ O	0,870
MnO	0,855
TiO ₂	0,356
SrO	0,338
SO ₃	0,147
ZnO	0,037
ZrO ₂	0,025
Rb ₂ O	0,016

Tabla 2: FRX del residuo de la scheelita.

La composición de los residuos mineros de la scheelita contiene un alto contenido de óxido de calcio (CaO), además de óxido de magnesio (MgO), que son fundentes y tienden a disminuir la refractariedad de las piezas, indicando la presencia de calcita, dolomita y toba volcánica, que requieren molturación y temperaturas de sinterización de aproximadamente 1100 °C. La sílice u óxido de silicio (SiO₂) indica la presencia de silicatos y sílice libre. Los minerales arcillosos son silicatos, que provienen de los feldespatos. La sílice libre corresponde al cuarzo; alúmina u óxido de aluminio (Al₂O₃): mayoritariamente combinado, formando los minerales arcillosos; el óxido de hierro (Fe₂O₃), que es responsable del color rojo o amarillento, reduce la plasticidad, pero también reduce la contracción y favorece la abrasión. Reduce la resistencia mecánica y proporciona dureza al esmalte, ya que funde poco durante la sinterización.

Óxidos	% Arcilla coloreada amarilla	% Arcilla coloreada morada
SiO ₂	36,384	42,754
Al ₂ O ₃	35,890	40,697
Fe ₂ O ₃	26,893	11,798
MgO	-	0,375
K ₂ O	0,315	0,313
SO ₂	-	-
SO ₃	0,117	0,063
Otros	0,401	4,00

Tabla 3: FRX de las arcillas coloreadas.

El análisis químico indica que hay altos niveles de óxido de silicio (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3) en las arcillas coloreadas, demostrando que estas arcillas son de tipo caolinítico. Su composición también muestra minerales del grupo de la mica o esmectita que poseen una elevada plasticidad. El óxido de hierro (Fe_2O_3) se encuentra en una concentración más alta en las arcillas amarillas. Tras la sinterización se obtiene un color naranja.

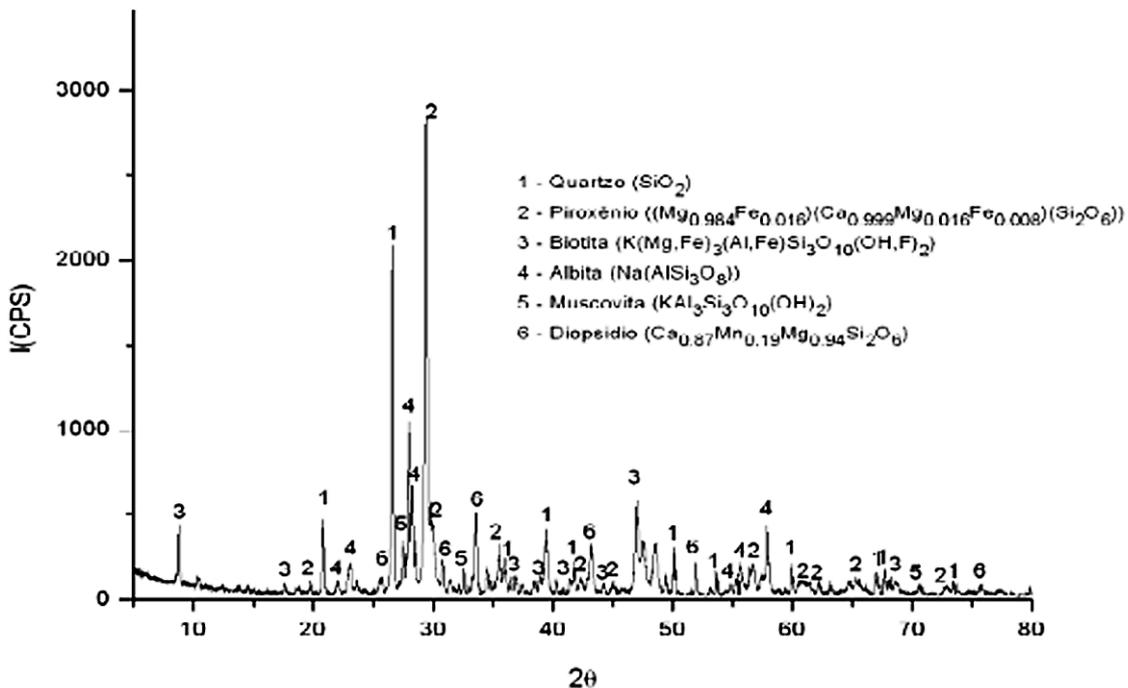


Figura 4: Diffractograma de RX del residuo de la scheelita.

El análisis por DRX indica que los principales picos corresponden a los óxidos encontrados por FRX – tabla 2.

La tabla 4 muestra el análisis químico de la arcilla caolinítica de Boa Saúde-RN.

Óxidos	(%)
SiO_2	76,22
Al_2O_3	21,27
Fe_2O_3	1,04
K_2O	0,81
TiO_2	0,37
SO_3	0,16
CaO	0,10

Tabla 4: Análisis químico de la arcilla del municipio de Boa Saúde (RN).

La composición química presente en la tabla 1 muestra un contenido alto de óxido de silicio ($\text{SiO}_2 = 76,22\%$) y de alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 21,27\%$). Se observó que la relación alúmina/sílice se encuentra siempre por debajo de 1, y por lo tanto es una materia prima de mullita a elevada temperatura, que permite la mejora de las propiedades mecánicas de la pieza sinterizada. Observamos un contenido bajo de óxido de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,04\%$), que hace que el color tras la sinterización sea un tono crema fuerte, sugiriendo claramente su posibilidad de uso en pasta blanca. El análisis químico reveló un contenido muy bajo de K_2O ($0,81\%$), indicando un contenido insignificante de illita.

La figura 5 muestra la porosidad de las muestras. Cabe destacar que hubo una variación, aunque no significativa, en la porosidad aparente con la adición del residuo minero.

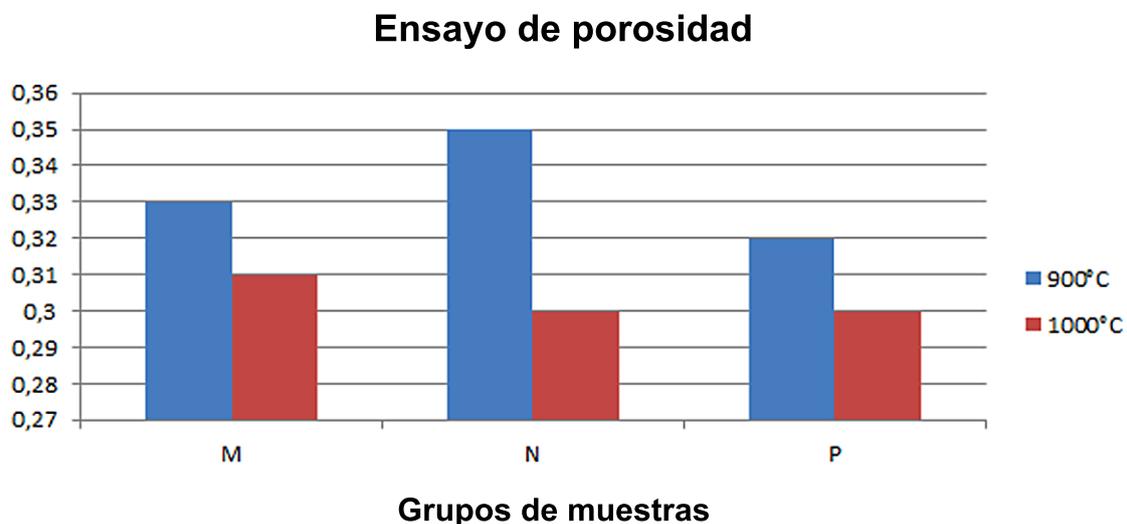


Figura 5: Ensayo de porosidad.

Es posible observar que a mayor temperatura de cocción, menor es la porosidad. Las muestras no presentaron una menor porosidad a una temperatura alrededor de 1000°C , y las otras composiciones mostraron valores cercanos. La figura 6 muestra la Absorción de Agua de los distintos grupos de muestras en función de la temperatura de cocción.

Absorción de agua en %

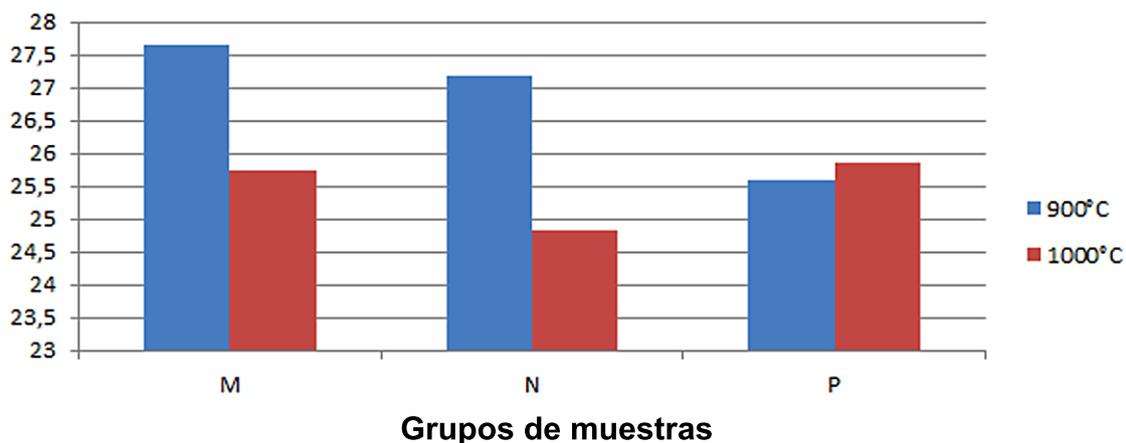


Figura 6: Absorción de agua de las muestras sinterizadas a 900 °C y 1000 °C durante 1 hora.

En general, a mayor temperatura menor es la absorción de agua, ya que hay una disminución de la porosidad de las muestras. El grupo de muestras N presentó la absorción más baja de agua.

Contracción lineal

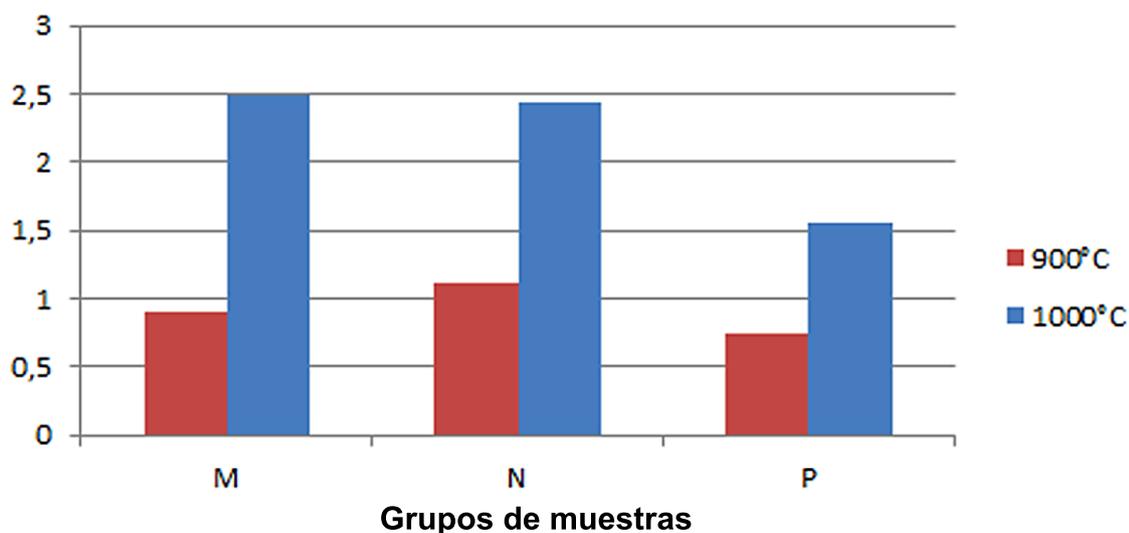


Figura 7: Contracción Lineal de las muestras sinterizadas a 900°C y 1000°C durante 1 h.

La contracción lineal más baja se obtuvo a una temperatura alrededor de 900 °C. Las temperaturas más altas provocaron una mayor contracción lineal. El aumento del porcentaje de residuo añadido en la pasta cerámica dio lugar a una contracción lineal más baja, y las muestras P presentaron la contracción lineal más baja.

La figura 8 muestra la variación de la resistencia a la flexión de las muestras estándar de arcilla caolinítica de Boa Saúde a las temperaturas de 800, 900 y 1000 °C.

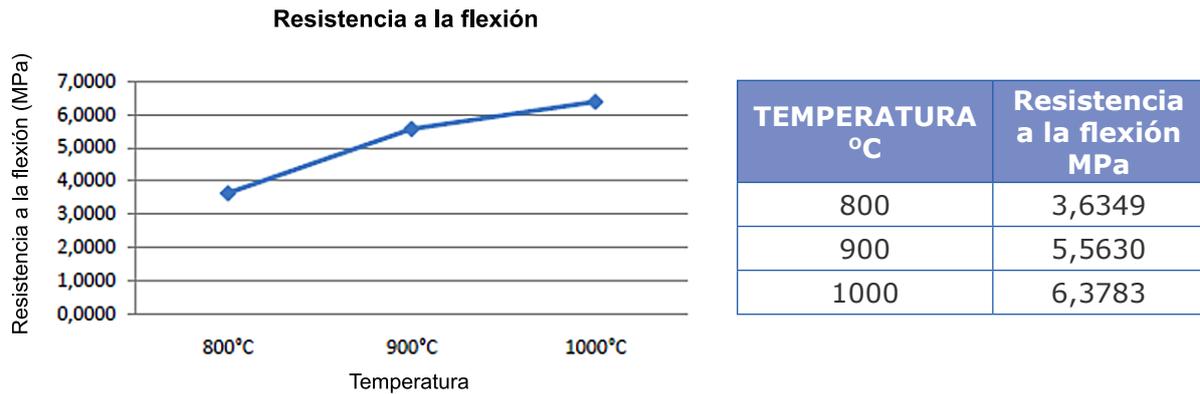


Figura 8: Resistencia a la flexión de las muestras sinterizadas a 800, 900 y 1000 °C.

En las medidas de resistencia a la flexión de las muestras de arcilla caoliní-tica, se observa que a temperaturas más altas el material cerámico es más uni-forme, por lo tanto la resistencia a la flexión de las muestras también aumenta. Los valores muestran una disminución sustancial de la porosidad. Las muestras presentan valores muy por encima del mínimo recomendado, que para cerámica estructural es de 2,0 MPa.

La figura 9 muestra la variación de la resistencia a la flexión de las muestras sinterizadas a 900 °C.

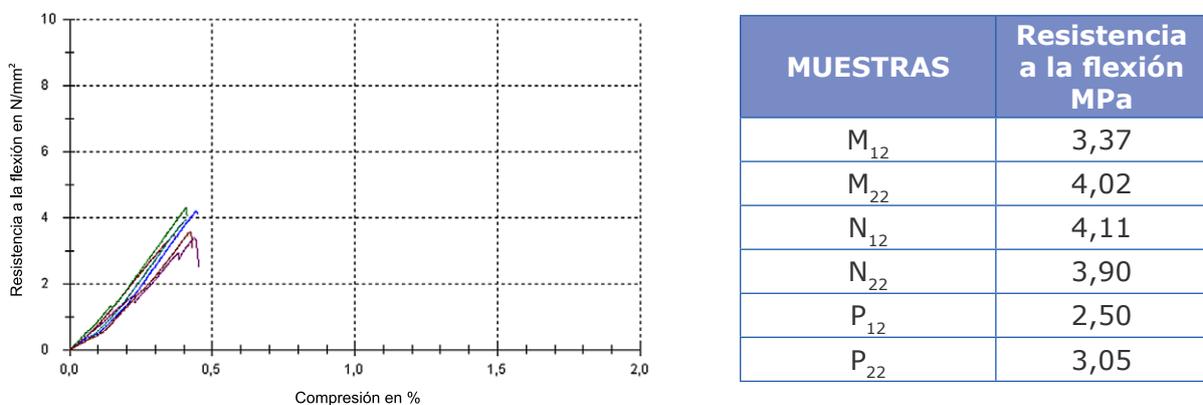
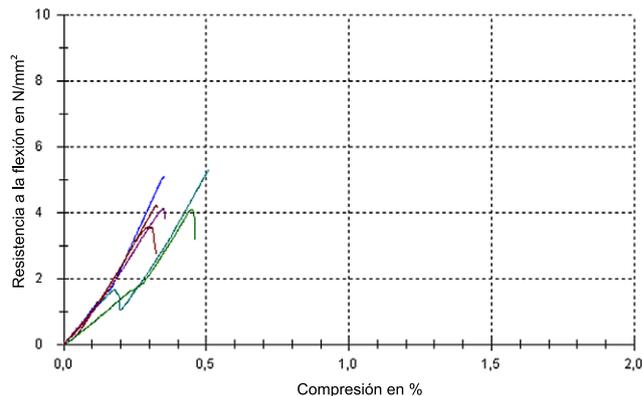


Figura 9: Ensayo de resistencia a la flexión sobre las muestras sinterizadas a 900 °C durante 1 hora.

La figura 10 muestra la variación de la resistencia a la flexión de las muestras sinterizadas a 1000 °C.



MUESTRAS	Resistencia a la flexión MPa
M ₁₂	4,22
M ₂₂	4,11
N ₁₂	5,09
N ₂₂	5,29
P ₁₂	4,12
P ₂₂	3,58

Figura 10: Ensayo de resistencia a la flexión sobre las muestras sinterizadas a 1000 °C durante 1 hora.

Claramente a mayor temperatura de cocción, menor porosidad, mayor resistencia a la flexión. Las muestras del grupo N, con un 10% de residuo minero, mostraron los mejores resultados, aunque éstos fueron próximos a los valores obtenidos con las otras muestras. En general, contenidos altos de residuo minero dan lugar a una disminución de la resistencia a la flexión. Debido a la composición química del residuo minero, este presenta un contenido elevado de óxidos fundentes, además de otros óxidos como Al_2O_3 y Fe_2O_3 , que probablemente contribuyen al aumento de la resistencia del producto final. Los valores alcanzados fueron, en general, más altos que en las muestras sin residuos, y más altos que aquellos recomendados por las normas aplicables a la cerámica estructural.

4. CONCLUSIONES

Elevados contenidos de residuos mineros afectarían al procesado de la cerámica tradicional, porque, en general, estos productos se producen por extrusión (baldosas, bloques, ...). La dificultad se debe a las diferencias de plasticidad entre la arcilla y los residuos mineros (que reducen la plasticidad), haciendo el proceso de producción más difícil. Además, elevados contenidos de residuos reducirían la resistencia mecánica del producto final. Se observó que, a las temperaturas de cocción utilizadas, los resultados obtenidos fueron mejores que los de la pasta cerámica estándar, sugiriendo que el uso del residuo minero con porcentajes alrededor del 20-30% podría ser técnicamente viable y económicamente interesante. Otro factor importante es reorientar y hacer un mejor uso de los recursos naturales, proporcionando una alternativa a la ruta normal de eliminación de los residuos minerales, además de añadir valor al material producido a través de la mejora de sus propiedades mecánicas y físicas.

Fue evidente que la investigación sobre el uso de residuos minerales, mediante su incorporación en el soporte arcilloso, podría ser de gran importancia; además de reutilizar el desecho de la industria minera, contribuyendo al medio ambiente.

Con relación a la incorporación de la arcilla coloreada (amarilla y morada), fue posible claramente obtener varios tonos en el producto final, desde un beige ligeramente coloreado hasta un amarillo más intenso, en el caso de la arcilla amarilla, y un morado más claro o más oscuro, dependiendo del contenido de arcilla morada. Los contenidos utilizados fueron satisfactorios y la coloración fue bastante interesante a nivel comercial, siendo un factor diferenciador.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bustamante, G. M. e Bressiani, J. C. A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica industrial*, no. 5, vol. 3, 2000, 31 pg.
- [2] R. R. Menezes, *et al.*, en: Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de blocos e Telhas Cerâmicos. En: *Revista Matéria*, v. 12, nº 1, pp. 226-236. 2007.
- [3] J. F. M. Motta, A. Zanardo, M. Cabral Júnior, en: As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. En: *Revista Cerâmica Industrial*, volume 6, 2ª Edição. p. 28-39, 2001.
- [4] ABC – Associação Brasileira de Cerâmica, en: *Cerâmica do Brasil – Anuário Brasileiro de Cerâmica*. En: Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 2002.
- [5] L. J. Costa, en: *Balanco Mineral Brasileiro*. En: Departamento Nacional de Pesquisa Mineral – DNPM. Cap. Tungstênio. São Paulo, 2001.
- [6] J. C. C. Pureza, J. Vicenzi, C. P. Bergmann, en: Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos mecanismos de Sinterização. En: *Revista Cerâmica Industrial*, vol. 12, 3ª Edição. p. 27-33. 2007.
- [7] M. A. P. Jordão, A. R. Zandonadi. *Informações Técnicas – Anuário Brasileiro de Cerâmica*. ABC, São Paulo, 2002, p. 26-64.
- [8] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Normas Técnicas – Anuário Brasileiro de Cerâmica*. Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo 2002, p. 99
- [9] J. F. Dias, S. M. Toffoli. *Cerâmica Vermelha- A qualidade necessária é possível*. En: *Cong. Brasileiro de Cerâmica*. 44, 2000. São Pedro – SP/Brasil. Anais. São Pedro, 2000.