
E1.1 Materias primas críticas residuales de otros sectores

Expediente: IMAMCA/2015/1

Título: Materias primas críticas en el sector cerámico.
Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de
corrientes residuales- CRM Cerámica



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”



Índice

1. Antecedentes.....	2
2. Listado de materias primas críticas que se utilizan en la fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.1).....	2
2.1. Materias primas críticas consideradas por la EIP Raw Materials.....	2
2.2. Materias primas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas.....	6
2.2.1. Fritas.....	6
2.2.2. Engobes/Esmaltes.....	6
2.2.3. Pigmentos cerámicos.....	7
2.3. Materias primas críticas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas.....	7
3. Listado de residuos con potencial uso como sustitutos de las materias primas críticas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.2).....	11
3.1. Utilización de lodos galvánicos en la fabricación de pigmentos cerámicos.....	11
3.1.1. Pigmentos negros.....	12
3.1.2. Pigmentos marrones.....	14
3.1.3. Pigmentos mayalita.....	15
3.1.4. Pigmentos verdes.....	16
3.2. Utilización de lodos del proceso de curtido del cuero.....	18
3.3. Utilización de polvo de la fabricación de acero inoxidable para la fabricación de pigmentos cerámicos.....	20
4. Mapa de producción de residuos que contienen materias primas críticas útiles para el sector de fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.3).....	21
5. Mapa de producción de residuos (Hito 1.1).....	24



1. Antecedentes

El presente informe corresponde al entregable E1.1 "Materias primas críticas residuales de otros sectores" del proyecto con título "CRM - Materias primas críticas en el sector cerámico. Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de corrientes residuales". Este proyecto ha sido **cofinanciado por el IVACE y por los Fondos FEDER, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020 en la convocatoria de ayudas dirigidas a Centros Tecnológicos de la Comunidad Valenciana para el 2015 (IMAMCA/2015/1).**

Esta actividad tenía como objetivo identificar las materias primas críticas que se utilizan en el sector cerámico, conocer los residuos que generan otras industrias con potencial uso para reemplazar las materias primas críticas que se usan en el sector cerámico y elaborar un mapa de residuos a nivel de la Comunidad Valenciana que pueda ser utilizados por los fabricantes de fritas y esmaltes cerámicos que son los que utilizan en mayor medida estas materias primas críticas.

El trabajo a realizar consistirá principalmente en recopilar información sobre las materias primas cerámicas que pueden incluirse como críticas. Asimismo se realizará una selección de los residuos que son de interés para la industria cerámica y de los productores y gestores de estos residuos.

En este apartado se considera la posibilidad de hacer caracterización de los residuos de los que se tengan disponibilidad y de los que se consideren de interés.

2. Listado de materias primas críticas que se utilizan en la fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.1)

Se establecerá un listado de materias primas críticas que se utilizan en cerámica, el cual se complementará con información sobre consumo, precios, procedencia, etc. La información será obtenida a través de consulta de bases de datos, así como entrevistas con los suministradores de dichas materias primas e información obtenida a través de prospección documental.

2.1. Materias primas críticas consideradas por la EIP Raw Materials

El listado de materias primas críticas fue establecido por el grupo Ad-Hoc el año 2010 y, posteriormente actualizado en el año 2014:

COM(2014) 297 final. Sobre la revisión de la lista de materias primas fundamentales para la UE y la aplicación de la iniciativa de materias primas.

A continuación se adjunta dicho listado, el cual se ha tomado directamente del comunicado.



Anexo 1

Lista de las materias primas fundamentales

Las veinte materias primas de esta lista son fundamentales porque los riesgos de escasez de suministro y sus efectos sobre la economía son más importantes que los de la mayoría de las materias primas. Puede observarse claramente que China es el país más influyente en el suministro mundial de las veinte materias primas fundamentales. Algunos otros países dominan el suministro de materias primas específicas, como Brasil (niobio). El de otros materiales, como los metales del grupo del platino y los boratos, está más diversificado, aunque también muestra cierta concentración. Los riesgos asociados con la concentración de la producción se ven, en muchos casos, agravados por bajos índices de sustituibilidad y reciclado.

Materias primas	Principales productores (2010, 2011, 2012)	Principales fuentes de importación en la UE (esencialmente 2012)	Índice de sustituibilidad*	Índice de aporte al reciclado al final de su vida útil**
Antimonio (estibina)	China 86 %	China 92 % (en bruto y en polvo)	0,62	11 %
	Bolivia 3 %	Vietnam 3 % (en bruto y en polvo)		
	Tayikistán 3 %	Kirguistán 2 % (en bruto y en polvo); Rusia 2 % (en bruto y en polvo)		
Berilio	Estados Unidos 90 %	Estados Unidos, China y Mozambique ⁴	0,85	19 %
	China 9 %			
	Mozambique 1 %			
Boratos	Turquía 41 %	Turquía 98 % (boratos naturales) y 86 % (boratos refinados)	0,88	0 %
	Estados Unidos 33 %	Estados Unidos 6 %, Perú 2 % (boratos refinados); Argentina 2 % (boratos naturales)		
Carbón de coque	China 53 %	Estados Unidos 41 %	0,68	0 %
	Australia 18 %	Australia 37 %		
	Rusia 8 %; Estados Unidos 8 %	Rusia 9 %		
Cobalto	República Democrática del Congo 56 % ↑	Rusia 96 % (minerales y concentrados de cobalto)	0,71	16 %

⁴ Sujetos a fuertes fluctuaciones.



	China 6 %; Rusia 6%; Zambia 6 %	Estados Unidos 3 % (minerales y concentrados de cobalto)		
Cromo	Sudáfrica 43 %	Sudáfrica 80 %	0,96	13 %
	Kazajistán 20 %	Turquía 16 %		
	India 13 %	Otras fuentes 4 %		
Espato flúor (fluorita)	China 56 %	México 48 % ↑	0,80	0 %
	México 18 %	China 13 % ↓		
	Mongolia 7 %	Sudáfrica 12 % ↓		
Galio ⁵	China 69 % (refinado)	Estados Unidos 49 %	0,60	0 %
	Alemania 10 % (refinado)	China 39 %		
	Kazajistán 6 % (refinado)	Hong Kong 8 %		
Germanio	China 59 % ↓	China 47 % ↓	0,86	0 %
	Canadá 17 %	Estados Unidos 35 %		
	Estados Unidos 15 %	Rusia 14 %		
Grafito natural	China 68 %	China 57 % ↓	0,72	0 %
	India 14 %	Brasil 15 %		
	Brasil 7 %	Noruega 9 %		
Indio	China 58 %	China 24 % ↓	0,82	0 %
	Japón 10 %	Hong Kong 19 % ↑		
	Corea 10 %	Canadá 13 %		
	Canadá 10 %	Japón 11 %		
Magnesio	China 86 % ↑	China 91 % ↓	0,64	14 %
	Rusia 5 %	Israel 5 %		
	Israel 4 %	Rusia 2 %		
Magnesita	China 69 %	Turquía 91 %	0,72	0 %
	Rusia 6 %; Eslovaquia 6 %	China 8 %		
Metales del grupo del platino	Sudáfrica 61 % ↓	Sudáfrica 32 % ↓	0,83	35 %
	Rusia 27 % ↑	Estados Unidos 22 % ↑		
	Zimbabue 5 %	Rusia 19 % ↓		
Niobio	Brasil 92 %	Brasil 86 % (ferroniobio)	0,69	11 %

⁵ El galio es un subproducto; los datos más fiables se refieren a la capacidad de producción, no a la producción propiamente dicha.



	Canadá 7 %	Canadá 14 % (ferroniobio)		
Rocas fosfatadas	China 38 %	Marruecos 33 %	0,98	0 %
	Estados Unidos 17 %	Argelia 13 %		
	Marruecos 15 %	Rusia 11 %		
Silicio metálico	China 56 %	Noruega 38 %	0,81	0 %
	Brasil 11 %	Brasil 24 %		
	Estados Unidos 8 %; Noruega 8 %	China 8 %		
	Francia 6 %	Rusia 7 %		
Tierras raras ligeras	China 87 %	Todas las tierras raras: China 41 % Rusia 35 % Estados Unidos 17 %	0,67	0 %
	Estados Unidos 7 %			
	Australia 3 %			
Tierras raras pesadas	China 99 %		0,77	0 %
	Australia 1 %			
Wolframio	China 85 %	Rusia 98 %↑	0,70	37 %
	Rusia 4 %	Bolivia 2 %		
	Bolivia 2 %			

En este cuadro, los recuadros de las seis nuevas materias primas fundamentales figuran con fondo gris oscuro. A diferencia del informe de 2010, las tierras raras pesadas, las tierras raras ligeras y el escandio se han evaluado por separado, no como un solo grupo de «tierras raras». Las tierras raras ligeras y pesadas aparecen con fondo gris claro.

Las flechas que aparecen junto a los principales productores y fuentes de importación en la UE indican un aumento o una disminución de aproximadamente diez puntos porcentuales en comparación con el informe de 2010 sobre las materias primas fundamentales.

Notas:

(*) El índice de sustituibilidad mide la dificultad para sustituir el material, calculada y ponderada para todas las aplicaciones. Los valores se sitúan entre 0 y 1, donde 1 indica la menor sustituibilidad.

(**) El índice de aporte al reciclado al final de la vida útil mide la proporción de metal y productos metálicos que se genera a partir de desechos al final de la vida útil, y otros residuos de bajo contenido de metales presentes en desechos al final de la vida útil en todo el mundo.

Fuente: datos compilados a partir del informe «Materias primas fundamentales para la UE» de 2014, elaborado por el Grupo de trabajo *ad hoc* sobre definición de las materias primas fundamentales del Grupo de Suministro de Materias Primas.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”

2.2. Materias primas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas

Existe una amplia gama de productos que se utilizan en la actualidad para la fabricación cerámica. A continuación se indica un listado de las materias primas utilizadas en la fabricación de recubrimientos cerámicos, dado que es donde se utilizan normalmente materias primas de elevado valor e importadas

2.2.1. Fritas

En la fabricación de fritas se utiliza: cuarzo, feldespatos, boratos, nitratos de elementos alcalinos, carbonato cálcico, dolomita, carbonato de bario, óxido de cinc, circón, anatasa. Esporádicamente se pueden utilizar otras materias primas para la obtención de fritas especiales como la magnesita, óxido de cerio (obtención de efectos lustres), Neodimio (efectos ópticos) y otras tierras raras pesadas como europio, para obtener efectos de luminiscencia. A continuación se indica un listado de las materias primas que se utilizan en la fabricación de fritas (columna fabricante de fritas), tomadas de la guía REACH¹.

PROVEEDOR DE FRITAS Y ESMALTES	
FABRICANTE DE FRITAS	FORMULADOR DE ESMALTES
Cuarzo	Frita
Caolín	Pigmento
Feldespatos (sódico, potásico, mixto)	Feldespatos (sódico, potásico, mixto), nefelina sienítica, espodumeno
Óxidos (aluminio, cinc, calcio, titanio, etc.)	Silicatos (de circonio "circón", de calcio "wollastonita", de magnesio "talco")
Compuestos de boro(ácido bórico, bórax, colemanita, etc.)	Óxidos (aluminio, cinc, titanio, etc.)
Carbonatos (cálcico, magnésico, sódico, potásico, de bario, etc.)	Materias primas arcillosas (arcillas, caolín, bentonita)
Nitratos (sódico, potásico)	Carbonatos (cálcico, magnésico, bárico, etc.)
Compuestos de plomo (minio, litargirio)	Aditivos
Silicatos (de circonio "circón", de calcio "wollastonita", magnesio "talco", etc.)	

2.2.2. Engobes/Esmaltes

En el caso de la fabricación de engobes y esmaltes cerámicos se utilizan fritas, feldespato, nefelina sienita, arcilla blanca, caolín, cuarzo, circón, alúmina, wollastonita, carbonato cálcico. En el apartado anterior, columna formulador de esmaltes, se indica las materias primas que se utilizan en la preparación de los esmaltes.

¹ http://www.itc.uji.es/descarga/reach/GUIA_ITC_REACH_ALTA_2012_R2.pdf



2.2.3. Pigmentos cerámicos

En el caso de los pigmentos cerámicos es donde más óxidos de elementos menos comunes como cobalto, cromo, praseodimio, etc...la variedad es muy amplia. Dado que las últimas tendencias en el sector es la decoración mediante cuatricromía se han considerado las materias primas utilizadas para la obtención de este tipo de pigmentos, los cuales se incluyen a continuación:

- Rosa: Zr-Si-Fe (DCMA 14-44-5: circón rosa de hierro-circonio), Cr-Sn Si-Ca (DCMA 12-25-5: Esfena carmín de estaño cromo $\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}_2\text{O}_7$).
- Amarillo: Zr-Si-Pr (DCMA 14-43-4: Circón amarillo de praseodimio-circonio $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$)
- Verde: Cr-Co-Al-Zn (DCMA 13-29-2: Espinela verde-azul de cromo aluminato de cobalto $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$).
- Marrón: Cr-Fe-Zn (DCMA 13-33-7: Espinela marrón de hierro-cromo $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$), Fe-Cr-Mn (DCMA 13-48-7: Espinela marrón de manganeso hierro y cromo $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$).
- Azul: Co-Si (DCMA 5-08-2: Olivino azul de silicato de cobalto) ó Zr-Si-V (DCMA 14-42-2: Circón azul vanadio-circonio $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$).
- Negro: Fe-Cr-Ni-Mn (DCMA 13-59-9: Espinela negra de níquel, hierro y cromo $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$) ó Fe-Cr-Co (DCMA 13-40-9: Espinela negra de cromita de cobalto hierro $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$).

Para la obtención de los pigmentos se utilizan las siguientes materias primas, tomadas de la guía REACH¹.

PROVEEDOR DE PIGMENTOS		
Óxido de silicio	Óxido de wolframio	Óxido de indio
Óxido de hierro	Óxido de niobio	Óxido de praseodimio
Óxido de cobalto	Óxido de zinc	Óxido de cobre
Óxido de plomo	Óxido de estaño	Óxido de cerio
Óxido de cromo (III)	Óxido de fósforo	Fluoruros (cálcico, sódico, de litio)
Óxido de manganeso (IV)	Óxido de titanio	Sulfuro de cadmio
Óxido de aluminio	Óxido de circonio	Carbonato cálcico
Óxido de antimonio	Óxido de níquel	Seleniuro de cadmio
Óxido de magnesio	Óxido de vanadio	Cloruro sódico
Óxido de litio	Óxido de boro	Pigmentos

2.3. Materias primas críticas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas

Teniendo en cuenta ambos listados se ha establecido el listado de materias primas críticas que se utilizan en la fabricación de baldosas cerámicas, el cual pasa a detallarse a continuación:



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



- Boratos
- Cromo
- Cobalto
- Magnesita
- Tierras raras ligeras (Ce y Pr)

Con el objeto de establecer la importancia de estas materias primas en el sector cerámico se ha procedido a extraer de las bases de datos de comercio exterior del ICEX la cantidad de estos materiales que se importa y exporta con el objeto de establecer el consumo en la Comunidad Valenciana. Dicho consumo está mayoritariamente relacionado con sector de fabricación de baldosas cerámicas, el más importante dentro de esta comunidad.

Boratos

Tabla 1. Consulta: Código TARIC: **25.28 Boratos Naturales**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	2.295.667,52	6.071,07	378	1.047.3726,5	46.087,00	227
2013	1.700.794,44	4.331,28	393	9.553.732,38	43.720,71	219
2014	2.367.001,19	5.896,00	401	9.839.180,35	43.124,52	228

Tabla 2. Consulta: Código TARIC: **28.40.1910 Borax Pentahidratado**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	5.557.288,14	11.826,01	470	15.964.142,5	48.639,47	328
2013	3.543.908,42	6.693,85	529	10.389.980,8	34.275,93	303
2014	3.194.556,69	5.465,48	584	10.073.442,5	33.400,96	302

Tabla 3. Consulta: Código TARIC: **28.10 Óxidos de Boro y Ácidos Bóricos**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	416.995,35	590,41	706	6.852.676,22	13258,87	517
2013	1.116.380,63	1791,46	623	7.822.470,5	15580,93	502
2014	767.658,8	1136,46	675	8.205.911,59	15721,27	522

Compuestos de cromo

Tabla 4. Consulta: Código TARIC: **26.10 Minerales de Cromo y sus concentrados**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	330.029,6	810,64	407	2.504.949,05	7.764	323



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

2013	222.016	634,98	350	1.670.476,07	3.443,13	485
2014	235.205,16	633	372	2.271.722,65	4.501,7	505

Tabla 5. Consulta: Código TARIC: **28.19 Óxidos e Hidróxidos de Cromo**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	1.617.053,08	325,69	4.965	28.902.987	7.265,3	3.978
2013	1.423.047,35	351,63	4.047	21.550.683,1	6.988,15	3.084
2014	3.202.615,95	920,14	3.481	21.376.191,9	7.852,53	2.722

Compuestos de Cobalto

Tabla 6. Consulta: Código TARIC: **28.22 Óxidos e hidróxidos de Cobalto**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	70.102,26	12,82	5.468	26.544.828,7	1.469,68	18.062
2013	109.188,37	8,54	12.786	23.577.714,1	1.439,2	16.383
2014	769.720,79	94,53	8.143	27.545.002,9	1.549,22	17.780

Magnesita

Tabla 7. Consulta: Código TARIC: **25.19 Carbonato de Magnesio natural**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	387.284,35	718,62	539	711.333,91	2.534,54	281
2013	342.520,01	842,12	407	554.836,01	2.336,46	237
2014	566.644,5	939,27	603	746.923,8	3.074,92	243

Compuestos de Cerio

Tabla 8. Consulta: Código TARIC: **28.46.10 Compuestos de Cerio**

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	227.668,84	6,46	35.243	4.136.337,77	276,42	14.964
2013	378.084,79	23,68	15.966	3.417.046,28	372,54	9.172
2014	235.196,89	36,73	6.403	1.063.378	255,22	4.167

Compuestos de Praseodimio

Tabla 9. Consulta: Código TARIC: **28.46.90 Compuestos inorgánicos u orgánicos de los metales de**



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

las tierras raras el Itrio, del Escandio de las mezclas de estos metales (Excepto los compuestos de Cerio)

Año	Exportación			Importación		
	€	Tm	€/Tm	€	Tm	€/Tm
2012	135.251,83	7,73	17.497	8.530.523,53	135,66	62.882
2013	357.544,39	8,05	44.415	15.936.051	379,38	42.006
2014	260.175,12	5,15	50.519	16.726.703	230,31	72.627

Operando con estos datos se puede estimar la cantidad consumida de cada una de estas materias primas en el sector cerámico, indicándose los resultados obtenidos en la siguiente tabla, con los que se ha construido el gráfico en la figura 1 para el año 2014.

Tabla 10. Consumo, en Tm, en la Comunidad Valenciana, asociadas a las materias primas críticas utilizadas en el sector cerámico.

Año	Boratos	Cromo	Cobalto	Magnesita	Cerio	Praseodimio
2012	89.497,85	13.892,97	1.456,86	1.815,92	269,96	127,93
2013	80.760,98	9.444,67	1.430,66	1.494,34	348,86	371,33
2014	79.748,81	10.801,09	1.454,69	2.135,65	218,49	225,16

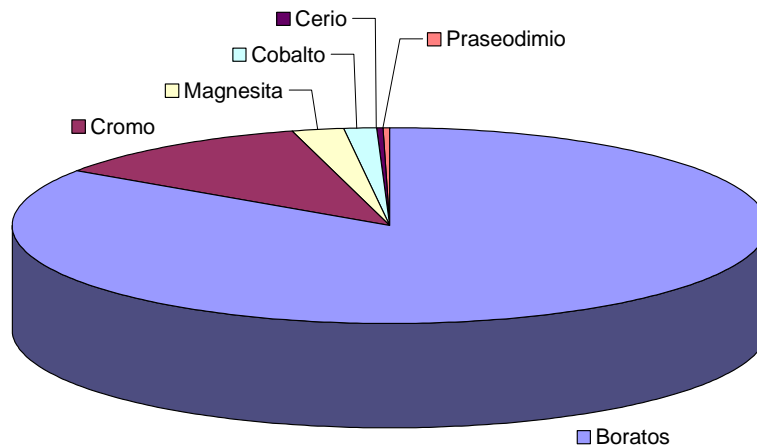


Figura 1. Consumo durante el año 2014, en la Comunidad Valenciana, de las materias primas críticas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. Fuente: ICEX².

Estos datos ponen de manifiesto la importancia de los Boratos y el Cromo dentro del sector de fabricación de baldosas cerámicas, ello es debido a que los boratos se utilizan en la mayor parte de los esmaltes cerámicos y el cromo en gran cantidad de pigmentos cerámicos (verdes, marrones y negros).

² www.icex.es



3. Listado de residuos con potencial uso como sustitutos de las materias primas críticas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.2)

Estaba previsto obtener un listado a partir de consulta de bases de datos así como entrevistas con los fabricantes que generan los residuos y con los gestores de dichos residuos. La búsqueda se limitaba a la Comunidad Valenciana, dado que se tiene en cuenta que un transporte muy elevado de estos materiales no hace económicamente viable su uso. El listado preveía incluir composición de los residuos, así como cantidades producidas.

Se han consultado diferentes bases de datos, pero éstas no incluyen la composición de los residuos, por lo que resultaba realmente complicado su posibilidad de uso en el sector cerámico. Debido a ello se procedió a llevar a cabo una revisión bibliográfica sobre el uso de residuos de otras industrias en el sector cerámico. La prospección documental realizada permitió establecer una serie de residuos, que contenían materias primas críticas que, a escala de laboratorio, se había demostrado su posibilidad de uso en la fabricación cerámica. Dichos residuos se listan a continuación y se detalla su composición y uso en los siguientes subapartados.

- Lodos de galvanizado
- Lodos del proceso de curtido del cuero
- Polvo de la fabricación de acero inoxidable

3.1. Utilización de lodos galvánicos en la fabricación de pigmentos cerámicos

En el año 2005 Milanez et al.³ ya pusieron de manifiesto la viabilidad de utilizar residuos del proceso de galvanizado para la obtención de pigmentos cerámicos. En ese caso se utilizaba un residuo compuesto por Fe, Zn, Cr y Ni, siendo el principal componente el hierro. En este caso se introdujo un 20% del residuo en la composición de un pigmento (óxidos puros) del sistema Fe-Cr-Zn. Se llevó a cabo una caracterización microestructural, pero no se determinó el rendimiento de color del pigmento preparado con el residuo.

En el año 2007 Costa et al.⁴ investigaron la posibilidad de obtención de nuevos pigmentos cerámicos a partir de residuos industriales, como son los lodos ricos en Al procedentes del anodizado y los lodos galvánicos, ricos en Cr y Ni. En la Figura 2 se indica la composición química media de los residuos considerados en este artículo. Los lodos galvánicos presentan un contenido en Cr y Ni bastante alto, siendo el contenido en NiO bastante superior (38,7 %) al presente en el residuo de que dispone la empresa (8,4%).

³ Milanez, K.W., Kuhnen, N.C., Riella, H.G., Kniess, C.T. Obtainment of ceramics pigments (Fe, Zn)Cr₂O₄ using waste of electroplating AS raw material. Materials Science Forum, 498-499, pp. 654-657, 2005.

⁴ Costa, G., Ribeiro, M.J., Trindade, T., Labrincha, J.A. Development of waste-based ceramic pigments. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 46 (1), pp. 7-13, 2007.



Component (wt.%)	G-s	A-s (calcined at 1400°C)
Al ₂ O ₃	0.06	87.2
Fe ₂ O ₃	0.83	0.72
NiO	38.7	-
Cr ₂ O ₃	28.1	0.36
SiO ₂	5.73	4.54
CaO	1.75	1.37
Na ₂ O	0.77	5.06
ZnO	3.44	-
SO ₃	11.7	0.79
Others	8.9	-

Figura 2. Composición química de los residuos utilizados por Costa et al.⁴

Con estos residuos se realizaron ensayos con vistas a conocer la viabilidad de obtener pigmentos dentro de los grupos: Casiterita orquídea de cromo-estaño (Sn,Cr)O₂, malayita roja de cromo-estaño (Ca(Cr,Sn)SiO₅), verde victoria Ca₃Cr₂Si₃O₁₂ y pigmentos verde corindón/rosa cromo-alumina (Cr,Al)₂O₃. Se obtuvieron pigmentos que proporcionaban colores interesantes en esmaltes transparentes y opacos, sin embargo, se indica que es necesaria una optimización de las composiciones de los pigmentos.

En artículos publicados con posterioridad se hacen estudios más exhaustivos sobre la utilización de lodos galvánicos en la fabricación de pigmentos cerámicos. El análisis de la bibliografía encontrada se ha clasificado en función del tipo de pigmento, exponiéndose a continuación en diferentes apartados

3.1.1. Pigmentos negros

En el año 2008 Costa et al.⁵ publicaron los resultados de la obtención de pigmentos cerámicos negros a partir de lodos de galvanizado. Entre los autores se encontraba J.A. Labrincha, el cual, junto a otros autores, publicó un artículo más completo en el año 2011⁶, que pasa a resumirse a continuación.

Utilizan lodos de galvanizado resultantes del proceso de tratamiento superficial (galvanoplastia) con Cr/Ni, así como el lodo generado en el proceso de estiramiento del acero, rico en Fe. En la Figura 3 se indica la composición de los lodos utilizados.

⁵ Costa, G., Della, V.P., Ribeiro, M.J., Oliveira, A.P.N., Monrós, G., Labrincha, J.A. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, 77 (1), pp. 137-144, 2008.

⁶ Hajjaji, W., Seabra, M.P., Labrincha, J.A. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2-3), pp. 619-625, 2011.



Average chemical composition of the selected sludges, as determined by XRF.

Component (wt.%)	Sludge G	Sludge T	Sludge S	Sludge F
Al ₂ O ₃	3.76	1.61	0.10	0.14
BaO	0.06	0.03	-	-
CaO	15.5	0.29	11.0	5.31
CeO ₂	-	0.05	-	-
Cl	0.18	0.32	-	1.40
Cr ₂ O ₃	10.2	7.32	15.1	0.09
CuO	2.87	8.07	13.37	0.01
Fe ₂ O ₃	1.25	0.36	0.26	62.1
K ₂ O	0.15	0.48	0.03	-
MgO	0.81	0.32	0.28	0.21
MnO	-	-	-	0.37
Na ₂ O	2.72	3.29	0.95	2.61
NiO	13.8	42.9	21.9	0.01
P ₂ O ₅	6.96	2.60	8.57	3.09
PbO	0.14	0.06	0.04	-
SO ₃	8.43	1.79	2.00	0.11
SiO ₂	10.3	4.98	0.16	0.41
SnO ₂	-	0.05	-	-
SrO	0.02	-	0.02	-
TiO ₂	-	-	-	0.01
ZnO	2.11	2.27	0.05	2.96
ZrO ₂	0.01	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	0.02
LOI (at 1000 °C)	20.7	23.2	26.1	21.2

(-) Not detected.

Figura 3. "Sludge F" corresponde al lodo procedente del estiramiento del acero, mientras que el resto corresponden a los lodos de galvanizado.

Como puede comprobarse en la Figura 3, la composición química de los lodos de galvanizado es similar a la aportada por la firma peticionaria, aunque son más ricos en Cr₂O₃ y más pobres en NiO.

En dicho artículo realizan mezclas de los lodos galvánicos con los lodos ricos en Fe, con la finalidad de obtener un pigmento negro basado en la estructura de espinela: hierro cobalto cromita (DCMA 13-40-9), cromo hierro níquel (DCMA 13-50-9) y manganeso ferrita (DCMA 13-41-9), obteniendo resultados aceptables, con el lodo S, aunque la intensidad del pigmento que da a los esmaltes en los que se introduce no llega a alcanzar la correspondiente a los pigmentos comerciales. Con el objeto de mejorar el rendimiento del pigmento preparado con los lodos se procedió a optimizar la composición mediante la adición de cobalto o manganeso, obteniéndose de este modo pigmentos con características más similares a los pigmentos comerciales.

En la Figura 4 se adjuntan las composiciones ensayadas y en la Figura 5 los resultados de su caracterización mediante la introducción del pigmento en un esmalte, siendo la relación utilizada 1/20 (pigmento/esmalte).

	GF1	GF2	GF3	TF1	TF2	TF3	SF1	SF2	SF3	GF5Co	GF5Mn	TF5Co	TF5Mn	SF2Co	SF2Mn
Raw materials (wt.%)															
Sludge G	85.0	72.3	60.0	-	-	-	-	-	-	69.5	69.5	-	-	-	-
Sludge T	-	-	-	50.0	35.9	25.0	-	-	-	-	-	33.5	33.5	-	-
Sludge S	-	-	-	-	-	-	83.0	60	48.5	-	-	-	-	49.0	49.0
Sludge F	15.0	27.7	40.0	50.0	64.1	75.0	17.0	40	51.5	25.5	25.5	61.5	61.5	49.0	49.0
Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	5.0	-	2.0	-
MnO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	5.0	-	2.0

Figura 4. Composiciones de pigmento ensayadas.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Colorimetric coordinates of the pigments and their applications.

	GF1	GF2	GF3	TF1	TF2	TF3	SF1	SF2	SF3	GF5Co	GF5Mn	TF5Co	TF5Mn	SF2Co	SF2Mn
Pigments															
L*	24.3	25.9	21.4	25.3	24.0	25.1	24.2	29.4	24.5	18.6	17.3	16.2	19.2	24.1	23.7
a*	7.1	7.4	7.2	3.4	3.6	3.8	1.0	1.0	1.1	4.3	2.4	0.8	0.5	0.4	0.5
b*	10.9	9.0	6.4	1.1	1.4	1.5	1.6	0.6	2.0	6.1	3.9	0.5	0.3	0.1	0.2
Laboratory tests															
Transparent glaze															
L*	29.5	28.5	30.2	32.4	29.4	29.9	26.6	26.9	26.3	24.7	24.2	27.9	24.8	26.8	22.5
a*	2.6	2.4	2.8	1.1	0.8	1.1	0.4	0.6	0.6	0.9	1.4	1.9	0.5	0.7	0.2
b*	4.1	2.9	3.8	5.2	1.8	2.1	0.7	0.9	0.9	0.5	2.7	2.8	2.6	0.9	1.5

Figura 5. Resultados de la caracterización de los pigmentos. Color del pigmento y de probetas preparadas mezclando pigmento con esmalte transparente en una proporción 1/20.

3.1.2. Pigmentos marrones

Hajjaji et al.⁷ han desarrollado pigmentos inorgánicos marrones, pertenecientes a estructuras de rutilo y perovskita a partir de residuos industriales, concretamente: tionita (residuo del procesado del óxido de titanio), lodos de Cr/Ni del proceso de tratamiento superficial y lodos procedentes del corte del mármol. A partir de estos residuos se prepararon pigmentos mediante mezclado de dos o más de los residuos y posterior calcinación. Asimismo se prepararon pigmentos utilizando materias primas sintéticas con el objeto de comparar los resultados. En la Figura 6 se muestra la composición química de los residuos y materiales empleados en la preparación de los pigmentos así como las composiciones ensayadas.

Los pigmentos preparados con los residuos presentaban las fases cristalinas esperadas (perovskita y rutilo); sin embargo, presentaban también fases cristalinas secundarias debidas a la presencia de impurezas en los residuos. Los pigmentos obtenidos presentan una tonalidad más clara y amarillenta (mayores valores de L* y b*) y son ligeramente verdes (a* < 0). Aumentando la proporción de los lodos de Cr/Ni se consiguió igualar algo más la tonalidad a la presentada por los pigmentos tomados como referencia (Figura 7).

Chemical composition of precursors and batch formulations of pigments.

Reagents	Calcite	Cr(III) nitrate	Rutile	M	G	T
Providers	Calcitec	Sigma-Aldrich	Knoros	Marble sludge	Galvanizing sludge	Tionite sludge
Chemical composition (wt.%)						
SiO ₂	0.18	-	-	1.12	0.20	28.19
TiO ₂	0.02	-	99.93	0.04	0.02	45.59
Al ₂ O ₃	0.18	-	-	0.25	0.14	3.44
Cr ₂ O ₃	-	99.00	-	-	20.60	0.05
Fe ₂ O ₃	0.12	-	0.03	0.42	0.36	2.05
MgO	0.36	-	-	0.54	0.38	2.18
CaO	99.11	-	-	97.44	14.92	3.32
MnO	-	-	-	-	-	0.39
NiO	-	-	-	-	29.71	-
CuO	-	-	-	-	17.97	0.01
Na ₂ O	0.02	-	-	-	1.29	-
K ₂ O	0.02	-	-	0.19	0.04	0.40
SO ₃	-	-	0.02	-	2.71	14.38
P ₂ O ₅	-	-	0.02	-	11.66	-
Batch composition (wt.%)						
PP	55.6	1.7	42.7	-	-	-
SP	-	-	-	40.7	4.3	55.0
SF2	-	-	-	40.1	6.4	53.5
PR	-	3.8	96.2	-	-	-
SR	-	-	-	-	7.2	92.8
SR2	-	-	-	-	7.3	92.7
T1200	-	-	-	-	-	100

Figura 6. Análisis químico de los materiales empleados en la preparación de los pigmentos y composiciones ensayadas

⁷ Hajjaji, W., Zanelli, C., Seabra, M.P., Dondi, M., Labrincha, J.A. Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products. Chemical Engineering Journal, 171 (3), pp. 1178-1184, 2011



L^* , a^* and b^* colorimetric values of pigments and transparent glazes.

	Pigments			Transparent glaze (G-)		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
PP	48.3	4.4	9.3	48.3	5.9	13.7
SP	65.4	1.7	11.9	67.2	-0.9	12.8
PR	37.1	0.6	8.1	39.8	9.7	17.8
SR	62.7	-0.9	16.4	60.3	1.5	26.7
SP2	41.5	2.2	9.2	49.7	4.1	11.3
SR2	40.1	2.0	10.5	44.8	3.5	17.7
T1200	59.3	0.3	14.0	54.7	-0.5	22.3

Figura 7. Resultados de la caracterización de los pigmentos obtenidos.

3.1.3. Pigmentos mayalita

Costa et al.⁸ llevaron a cabo la síntesis y caracterización de un pigmento mayalita rojo de cromo-estaño $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Sn})\text{SiO}_5$ mediante el uso de lodos galvánicos de Cr/Ni. En la Figura 8 se muestra la composición química de los lodos utilizados en este caso, como puede comprobarse el contenido en Cr es inferior y superior el contenido en Ni respecto a los lodos de que dispone la empresa.

in (wt%): 0.23 Al_2O_3 , 0.53 Fe_2O_3 , 33.17 NiO, 14.49 Cr_2O_3 , 3.15 SiO_2 , 0.60 CaO, 1.41 Na_2O , 2.13 ZnO, 0.86 SO_4 , 6.33 other components and 37.10 loss of ignition at 1000 °C.

Figura 8. Composición química (% en peso) de los lodos de galvanizados utilizados, a los cuales se les denominó G-s.

Estos lodos fueron mezclados con otras materias primas, ensayándose las composiciones que se indican en la Figura 9, ensayándose una composición de referencia (S1) que no contenía lodos en su composición. Se llevó a cabo la síntesis mediante calcinación de los pigmentos y después fueron caracterizados introduciéndolos dos esmaltes, uno transparente y otro opaco. Los resultados pusieron de manifiesto que los pigmentos preparados con los lodos daban lugar a desarrollos de color similares al obtenido con el pigmento de referencia. Los mejores resultados se obtuvieron con composiciones que presentaban la relaciones molares inferiores a: 0,03 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. Para composiciones con alto contenido en lodos, el aumento en el contenido en NiO interfiere en la incorporación del Cr en la estructura del pigmento y, por lo tanto en las propiedades ópticas.

Pigments' formulations (wt%) and corresponding codes: S1 means "standard" or fully obtained from solely commercial reagents, attempting to reproduce (molar%) the M1 waste-containing pigment

Sample	Formulations (wt%)					$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$
	G-s	CaCO_3	SiO_2	SnO_2	Cr_2O_3	
S1	—	31.6	19.0	47.5	1.7	0.036
M1	10.8	28.7	17.2	43.3	—	0.036
M2	6.2	30.2	18.1	45.5	—	0.020
M3	5.2	30.5	18.3	46.0	—	0.016
M4	1.7	31.6	19.0	47.7	—	0.005

Figura 9. Composiciones de pigmento ensayadas por Costa et al.⁸

⁸ Costa, G., Ribeiro, M.J., Labrincha, J.A., Dondi, M., Matteucci, F., Cruciani, G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. *Dyes and Pigments*, 78 (2), pp. 157-164, 2008.



Andreola et al.⁹ también estudiaron el uso de los residuos de galvanizado, constituidos principalmente por Cr, para la obtención de este tipo de pigmentos.

Chemical composition of dried sludge and industrial frit used

Oxide	Dried sludge (wt%)	Frit (wt%)	Oxide	Dried sludge (wt%)	Frit (wt%)
SiO ₂	0.81	61.95	TiO ₂	0.01	0.46
Al ₂ O ₃	0.80	11.80	NiO	0.05	–
CaO	15.47	12.40	CuO	0.42	–
MgO	5.64	10.40	MnO	0.01	–
Na ₂ O	1.50	0.93	CdO	0.02	–
K ₂ O	3.63	1.03	CoO	0.02	–
Cr ₂ O ₃	43.48	–	SnO ₂	–	0.7
Fe ₂ O ₃	1.18	0.30	IL	29.18	–

Figura 10. Composiciones de los residuos utilizados por Andreola et al.⁹

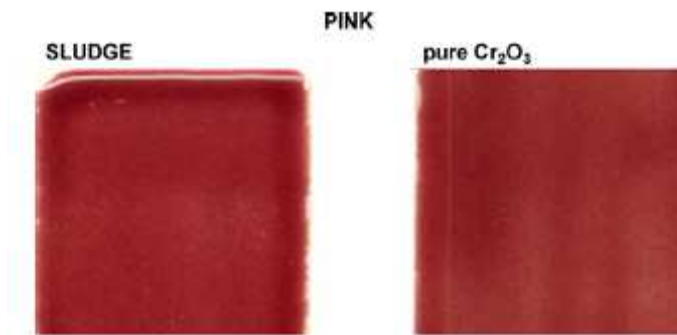


Figura 11. Desarrollo de color del pigmento rojo obtenido por Andreola et al.⁹

3.1.4. Pigmentos verdes

Andreola et al.⁹, en el artículo indicado con anterioridad, empleando los residuos indicados en la figura 10, también obtuvieron pigmentos verdes basados en la estructura Ca₃Cr₂(SiO₄)₃. En la figura 11 se adjunta una fotografía del desarrollo de color obtenido con estos pigmentos.

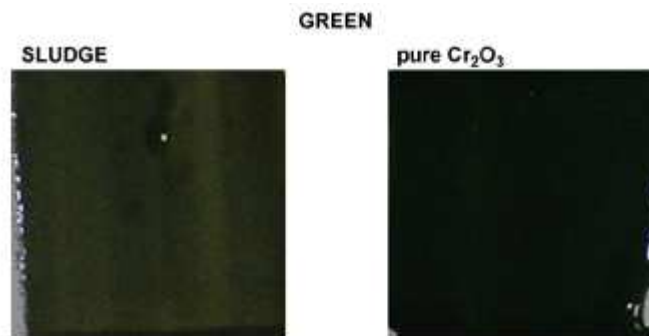


Figura 12. Desarrollo de color del pigmento verde obtenido por Andreola et al.⁹

Esteves et al.¹⁰ también demostraron la viabilidad de obtener pigmentos verdes olivino a partir de residuos de galvanizado. En este caso utilizaban un residuo de galvanizado que contenía mayor

⁹ Andreola, F.; Barbieri, L.; Bondioli, F.; Cannio, M.; Ferrari, A.M.; Lancellotti, I. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 466–471.



proporción de Níquel. Dichos residuos los mezclaban con arenas de fundición (figura 14), obteniéndose pigmentos que daban lugar a tonalidades verdosas, con características apropiadas para utilizar en esmaltes transparentes. Una de las principales conclusiones es que se puede utilizar esta vía para “inertizar” los iones de Ni.

to the possible chemical composition variability. According to the XRF results its average chemical composition is as follows (wt. %): 47.6 NiO; 8.96 CuO; 8.12 Cr₂O₃; 5.53 SiO₂; 3.65 Na₂O; 2.88 P₂O₅; 2.52 ZnO; 1.99 SO₃; 1.78 Al₂O₃; 0.53 K₂O; 0.40 Fe₂O₃; 0.36 MgO; 0.36 Cl; 0.32 CaO; 0.07 PbO; 0.05 SnO₂; 0.05 CeO₂; 0.03 BaO; 0.03 Sb₂O₃; 0.02 MoO₃ and 14.7 loss of ignition at 1000 °C. Nickel is the major element but other elements such as chromium, copper and silicon are also present in considerable amounts.

The average chemical composition of the foundry sand (FS) is much more constant (wt.%): 97.74 SiO₂; 1.12 Fe₂O₃; 0.26 K₂O; 0.20 CaO; 0.20 Al₂O₃; 0.20 TiO₂; 0.20 Cr₂O₃; 0.03 MgO; 0.02 Na₂O; 0.02 ZnO and 0.2 ignition loss at 1000 °C. This material can be described as extra-siliceous, since XRD reveals high crystalline quartz as single component.²² Nevertheless, the iron content could influence the pigments final colour.

Figura 13. Composición de los residuos utilizados por Esteves et al¹⁰ para la obtención de pigmentos verdes olivino.



Figura 14. Desarrollo de color del pigmento verde obtenido por Esteves et al¹⁰.

¹⁰ D. Esteves, W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha. Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments. Journal of the European Ceramic Society, Volume 30, Issue 15, November 2010, Pages 3079-3085.



3.2. Utilización de lodos del proceso de curtido del cuero

Li et al¹¹ utilizan los lodos del proceso de curtido del cuero (Figura 15) junto con cobalto (Figura 10), obteniendo de este modo pigmentos de color verde de la estructura espinela de Cr-Co (CoCr_2O_4).

Chemical composition of the tannery sludge and that of the commercial frit used in the glaze test (as determined by XRF).

Component	NWTSR (wt%)	WTSR (wt%)	Commercial frit (wt%)
Na_2O	7.78	0.44	2.14
MgO	2.38	9.01	0.19
Al_2O_3	3.03	5.23	8.13
SiO_2	1.48	4.37	62.63
P_2O_5	0.35	0.42	—
SO_3	15.3	1.71	0.08
K_2O	0.62	0.02	3.59
CaO	3.95	4.30	8.32
TiO_2	0.03	—	0.50
V_2O_5	0.03	—	—
Cr_2O_3	58.1	73.04	—
Fe_2O_3	1.23	1.29	0.21
NiO	0.02	—	—
CuO	0.02	—	—
ZnO	0.02	0.03	4.84
SrO	0.05	0.05	0.03
Cl	5.59	0.08	—
BaO	—	—	4.31
ZrO_2	—	—	4.41

Loss of ignition (LOI) at 1200 °C = 29.31.

NWTSR: no washed tanning sludge residue; WTSR: washed tanning sludge residue.

Figura 15. Análisis químico de los lodos de curtido de cuero empleados por Li et al¹¹ para la fabricación de pigmentos cerámicos.

The composition proportion of raw materials used for the preparation of green ceramic pigments.

Sample	Chromium source	$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$	Mineralizer/ $\text{wt}\%$	Temperature/°C
S1	Sludge residue	—	6.03	1250
S2	Sludge residue	1.02	6.01	1250
S3	Sludge residue	1.99	5.98	1250
S4	Sludge residue	3.02	6.02	1250
S5	Sludge residue	4.01	6.01	1250
S6	Cr_2O_3	1.98	5.99	1250

Figura 16. Composiciones ensayadas por Li et al¹¹ para la obtención del pigmento verde de Cr-Co a partir de lodos del proceso de curtido del cuero.

Berry et al¹² proponen procesos de extracción del cromo utilizando distintos reactivos, obteniéndose de este modo tortas cuya composición se indica en la figura 17. A partir de los

¹¹ Zhongfu Li, Yi Dun, Zhongtao Chen, Dandan Sun, Chaofeng Zhu. Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. *Ceramics International* 41 (2015) 12693–12699.



resultados obtenidos establecieron el procedimiento más adecuado, ensayando la torta obtenida como materia prima para la obtención de pigmentos con cromo (rosa y verde).

Table 1
Elemental composition of the dried chrome cake obtained using different alkaline agents and 0.25(%) enzyme

Alkaline reagent	Cr ³⁺ (%)	H(%)	N(%)	Cl(%)	Na ⁺ (%)	Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)
NaOH 4%	10.6	5.25	8.5	33.95	2.4		
NaOH 8%	13.7	4.0	7.1	25.8	7.7		
CaO 8%	10.9	3.0	1.8	10.9		17.6	
MgO 8%	6.6	5.3	10.6	31.3			14.1
NH ₄ OH	3.16	5.8	15.0	39.9			

Figura 17. Procesos de extracción del Cromo de los lodos procedentes del curtido mostrados por Berry et al¹²

Lazău et al.¹³ utilizan un residuo del tratamiento de pieles que contiene un 6,5% de Cr₂O₃, el cual se emplea para la obtención de pigmentos con cromo, mezclándolo con otros componentes, como se indica en la figura 18.

The recipes of the spinel structure pigments

Sample no.	Oxides (molar ratio)				Chromium source	Synthesis temperature (°C)	Color after annealing
	ZnO	CoO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			
1	1	–	0.95	0.05	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1200	Ash-pink
2	1	–	0.95	0.05	Leather waste	1200	Pink
3	1	–	0.90	0.10	Leather waste	1200	Pink
4 (2.a)	0.5	0.5	0.66	0.33	Leather waste	1100	Bluish-green
5 (4.a)	0.75	0.25	0.66	0.33	Leather waste	1100	Bluish-green

Figura 18. Composiciones ensayadas por Lazau et al.¹³

Por último, Zhang et al¹⁴ proponen un método de obtención de pigmento utilizando precursores obtenidos a partir de aguas residuales con bajo contenido en cromo. Demuestran el método mediante la utilización de un agua residual “sintética”.

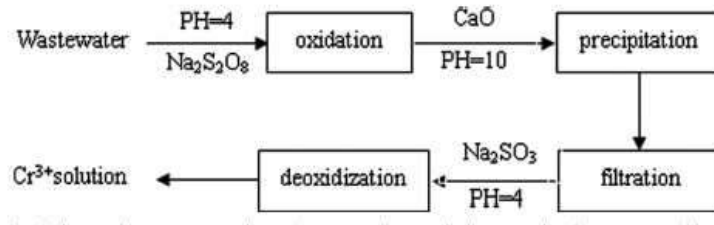


Figura 19. Proceso utilizado por Zhang et al.¹⁴.

¹² F.J. Berry, N. Costantini, L.E. Smart, Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste, Waste Manage. 22 (2002) 761.

¹³ R.I. Lazău, Cornelia Păcurariu, D. Becherescu, R. Ianoș. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 2–3, 2007, Pages 1899-1903

¹⁴ Suxin Zhang, Le Zhang, Zhenbang Pi, Chao Yang, and Xike Tian. Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium(VI). J. Air & Waste Manage. Assoc. 60 (October 2010) :1257–1261.



3.3. Utilización de polvo de la fabricación de acero inoxidable para la fabricación de pigmentos cerámicos

Zhang et al.¹⁵ utilizaron polvo de una planta de fabricación de acero inoxidable para la obtención de pigmentos negros basados en la estructura de espinela de cromita (FeCr_2O_4) y corindón ($\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$). El residuo, cuya composición se indica en la figura 20, era mezclado con distintas cantidades de cromita hasta obtener un pigmento negro que desarrollase bien el color en una composición de soporte cerámico, cuya composición también se indica en la figura 20. En la figura 21 se indican

Chemical composition of stainless steel plant dust and ceramic base body in oxide components (wt%).

Oxides	Stainless steel plant dust	Ceramic base body
SiO_2	2.06	66.41
Fe_2O_3	59.42	0.55
Al_2O_3	0.36	20.29
CaO	9.89	1.00
MgO	3.4	1.35
TiO_2	0.02	0.21
MnO	5.36	—
ZnO	0.5	—
NiO	5.04	—
Cr_2O_3	15.74	—
K_2O	—	1.01
Na_2O	—	2.82

Figura 20. Composición de los residuos de la fabricación de acero inoxidable ensayados por Zhang et al.¹⁵.



Fig. 5. Photograph of sintered ceramic tiles at various temperatures (pigment sintered with 50% dust+50% Cr_2O_3).

Figura 21. Resultados de la síntesis de pigmentos realizada por Zhang et al.¹⁵.

¹⁵ Zhang, X.; Man, G.; Jin, Y.; Cheng, P. Preparation of ceramic tiles with black pigments using stainless steel plant dust as a raw material. *Ceramics International* 40 (2014) 9693–9700.



4. Mapa de producción de residuos que contienen materias primas críticas útiles para el sector de fabricación de baldosas cerámicas (Tarea 1.3)

Para la obtención del mapa se ha utilizado en primer lugar el listado europeo de residuos¹⁶, identificándose aquellos residuos encontrados en la bibliografía:

- **04** Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil
 - **04 01 04** Residuos líquidos de curtición que contienen cromo
 - **04 01 06** Lodos, en particular los procedentes del tratamiento in situ de efluentes, que contienen cromo
 - **04 02 16** Colorantes y pigmentos que contienen sustancias peligrosas
- **10** Residuos de procesos térmicos
 - **10 02 07** Residuos sólidos del tratamiento de gases que contienen sustancia peligrosas
- **11** Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea
 - **11 05** Residuos de procesos de galvanización en caliente
- **12** Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos
 - **12 01 14** Lodos de mecanizado que contienen sustancias peligrosas
 - **12 01 16** Residuos de granallado o chorreado que contienen sustancias peligrosas

Posteriormente se han identificado las empresas en el listado de: “Empresas inscritas en el Registro de Gestores Autorizados de Residuos de la Comunidad Valenciana, para realizar: OPERACIONES DE VALORIZACIÓN Y/O ELIMINACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS”¹⁷.

De la identificación realizada se ha extraído el siguiente listado de empresas:

1. CENTRO DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS DEL MEDITERRANEO, S.A.

Polígono Industrial Caseta Blanca, Manzana, 12194 Vall d’Alba

Telf: 964320606

Fax: 964324405

Web: <http://www.ctrmediterraneo.com/>

10 Residuos de procesos térmicos

2. COLORTEX 1967, S.L.

Avenida del téxtil, 60 46870 Valencia.

Telf: 962918020

¹⁶ <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0955&from=ES>

¹⁷ http://www.gestoresresiduos.es/resources/Comunidad+Valenciana_Gestores+RP.pdf



Fax: 962911952

04 Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil

3. ECOCAT, S.L.

Polígono Industrial Artana, Prolongación C/ 12540 Vila-Real

Telf: 964532833

Fax: 964531767

Polígono Industrial el Serralló. s/n 12100 Castellón de la Plana

Telf: --

Fax: --

Web: <http://www.sitaspe.es> . En la web se indica que la nueva empresa se denomina SITA SPE IBÉRICA.

10 Residuos de procesos térmicos

11 Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea

12 Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos

4. LAFARGE CEMENTOS, S.A.

Polígono Sepes, C/Isaac Newton, s/n 46500 Sagunt Valencia

Telf: 961014054

Fax: 962670657

Web: <http://www.lafarge.com.es/>

04 Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil

10 Residuos de procesos térmicos

12 Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos

5. MAGMA TRATAMIENTOS, S.L.U

Polígono Industrial Mediterráneo, C/ Idelfons s/n. 46560 Massalfasar. Valencia

Telf: 961400416

Fax: 961402072

Web: <http://www.magmagrupo.es/>

04 Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil

10 Residuos de procesos térmicos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



11 Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea

12 Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos

6. REYVAL AMBIENT, S.L.

Camino Azagador de La Torre s/n, 12110 L/Alcora

Tel: 964360820

Fax: 96363162

Web: <http://www.reyvalambient.com/>

04 Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil

04 Residuos de las industrias del cuero de la piel y el textil

10 Residuos de procesos térmicos

11 Residuos del tratamiento químico de superficie y del recubrimiento de metales y otros materiales; residuos de la hidrometalurgia no férrea

12 Residuos del moldeado y del tratamiento físico y mecánico de superficie de metales y plásticos

A partir de dicho listado se ha podido elaborar el mapa de residuos, el cual se indica en el siguiente apartado.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



5. Mapa de producción de residuos (Hito 1.1)

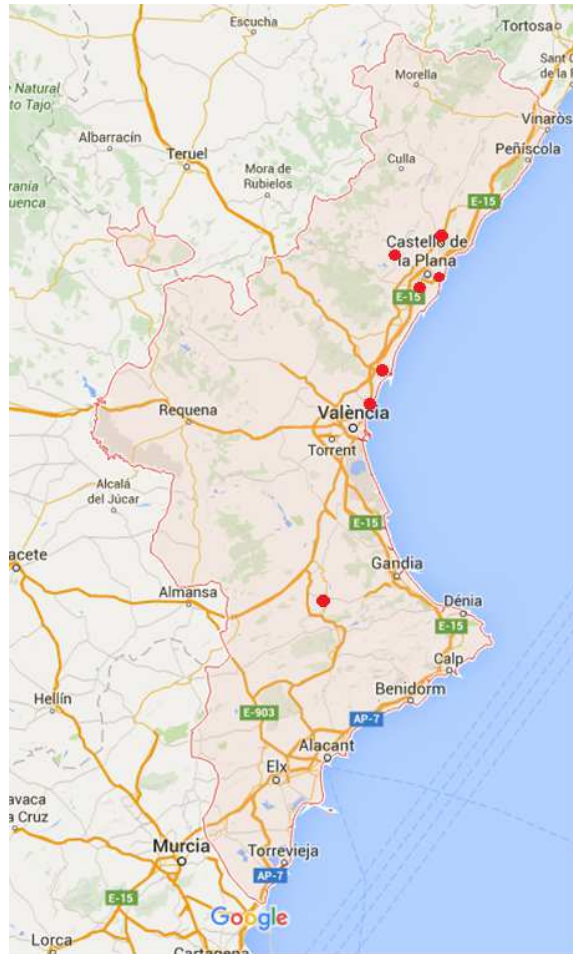


Figura 22. Mapa de residuos de la Comunidad Valenciana que contienen materias primas críticas que podrían ser utilizadas en la fabricación de pigmentos.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”

E2.1 Esmaltes cerámicos con menor contenido en materias primas críticas

Expediente: IMAMCA/2015/1

Título: Materias primas críticas en el sector cerámico.
Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de corrientes residuales- CRM Cerámica



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”



Índice

1. Antecedentes	2
2. Establecimiento de alternativas (Tarea 2.1)	2
3. Obtención de baldosas cerámicas sin la utilización de materias primas críticas (Tarea 2.2)	3
3.1. Esmaltes para gres porcelánico sin boro en su composición	3
3.1.1. Eliminación del boro a costa de aumentar el resto de elementos	3
3.1.2. Eliminación del boro a costa introducir óxido de cinc	8
3.1.3. Conclusiones.....	14
3.2. Esmaltes en los que se reduce el boro a costa de introducir estroncio.....	15
3.2.1. Experimental	15
3.2.2. Resultados	17
3.2.3. Conclusiones.....	32
3.3. Conclusiones.....	33
4. Utilización del residuo PAVAL como materia prima	34
4.1. Introducción como materia prima de un esmalte	34
4.1.1. Empleo del residuo directamente.....	34
4.1.2. Establecimiento de posibles tratamientos del residuo	35
4.1.3. Tratamiento del residuo mediante calcinación.....	37
4.2. Introducción como materia prima de una frita.....	37
4.3. Conclusiones.....	38
5. Anexo	39
5.1. Análisis dilatométrico de un esmalte. Curva de expansión-contracción.....	40
5.2. Observación MEB	48



1. Antecedentes

Este informe corresponde a la Actividad 2.3 “Materias primas críticas en el sector cerámico. Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de corrientes residuales”, de la línea de I+D nº2 Procesos Industriales sostenibles del PROMECE de 2015.

Concretamente el informe corresponde al entregable 2.1: “Esmaltes cerámicos con menor contenido en materias primas críticas”. En él se exponen los resultados de los ensayos realizados con el objeto de reducir la cantidad de materias primas críticas empleadas en la fabricación de esmaltes cerámicos.

2. Establecimiento de alternativas (Tarea 2.1)

Como ya se ha podido establecer en el paquete de trabajo anterior, la materia prima crítica más empleada en la fabricación de esmaltes cerámicos son los boratos (figura 1), es por ello que se ha procedido a realizar ensayos con la finalidad de reducir el contenido en boro en los esmaltes cerámicos.

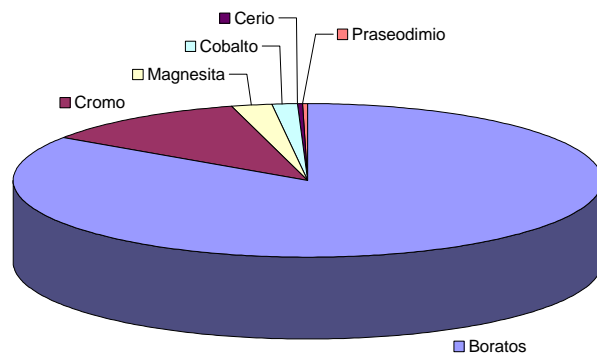


Figura 1. Consumo, en Tm, en la Comunidad Valenciana, de las materias primas críticas utilizadas en el sector cerámico.

Los boratos se utilizan principalmente en la fabricación de fritas cerámicas. Los esmaltes para porcelánico son los que, en general, menor contenido en B_2O_3 emplean, por lo que la eliminación de su composición parece la alternativa más viable.

En el caso de esmaltes para procesos de menor temperatura de cocción la proporción de boratos que se utilizan en su fabricación es superior, y su disminución podría realizarse mediante sustitución por otros fundentes. Uno de los fundentes que podría utilizarse es el estroncio, siendo necesario llevar a cabo una reformulación de las composiciones debido a que aumenta el coeficiente de dilatación en mayor medida que lo hace el boro.

Por lo tanto se establecen dos alternativas:

1. Esmaltes para gres porcelánico sin boro en su composición
2. Esmaltes en los que se reduce el boro a costa de introducir estroncio

Durante la realización del proyecto se dispuso de una muestra de un residuo denominado PAVAL, que fue suministrado por la empresa BEFESA, encargada de la recuperación de aluminio. Este residuo fue ensayado con el objeto de conocer la viabilidad de su uso en la fabricación de esmaltes cerámicos, contribuyendo de este modo a la economía circular.

3. Utilización del residuo PAVAL para la obtención de esmaltes cerámicos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”

Por último se ha realizado una búsqueda sobre las posibles alternativas al uso de materias primas críticas en la fabricación de pigmentos cerámicos.

4. Pigmentos cerámicos

3. Obtención de baldosas cerámicas sin la utilización de materias primas críticas (Tarea 2.2)

3.1. Esmaltes para gres porcelánico sin boro en su composición

Se ha tomado como referencia un esmalte empleado en la fabricación de gres porcelánico esmaltado. Dicho esmalte está compuesto por las materias primas que se indican en la tabla 1. La frita FMR contiene boro en su composición, por lo que se procedió a formular fritas sin boro para ser utilizadas en este tipo de esmalte

Tabla 1. Fórmula de las composiciones ensayadas (% en peso)

Esmalte EP		Frita FMR	
Materias primas	EP	Óxidos	FMR
Frita FMR	66	SiO ₂	52
Nefelina	26	Al ₂ O ₃	19
Caolín	8	B ₂ O ₃	3
		CaO	19
		Na ₂ O	5
		K ₂ O	2

3.1.1. Eliminación del boro a costa de aumentar el resto de elementos

A partir de la composición de frita de partida se procedió a formular una composición de frita eliminando directamente el boro de la composición a costa de aumentar proporcionalmente el resto de componentes.

Tabla 2. Composición en óxidos de la frita de referencia y de la nueva composición (% en peso)

Óxidos	FMR	FMR-1
SiO ₂	52	54
Al ₂ O ₃	19	20
B ₂ O ₃	3	--
CaO	19	20
Na ₂ O	5	4
K ₂ O	2	2

A partir de la composición en óxidos se ha calculado la fórmula de carga, indicándose en la tabla 3 las fórmulas de carga correspondientes a la frita de referencia y a la nueva frita formulada, como puede observarse los cambios en la composición han sido pequeños.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 3. Fórmula de carga de las fritas FMR y FMR-1

Materias primas	FMR	FMR-1
Cuarzo	16,2	17,1
Alúmina	8,8	9,3
Bórax	5,2	--
Carbonato cálcico	29,2	30,8
Feldespato sódico	23,8	25,1
Feldespato potásico	16,8	17,7

3.1.1.1. Ensayos realizados

Los ensayos realizados para caracterizar las composiciones fueron los siguientes:

- Obtención de fritas.
- Preparación de las suspensiones.
- Aplicación y cocción.
- Determinación de las coordenadas cromáticas de los vidriados.

Obtención de fritas

Las diferentes materias primas que formaban parte de la composición de la frita a ensayar se mezclaron vía seca en la proporción indicada por la fórmula de carga.

La mezcla de materias primas se introdujo en un crisol de alúmina y se sometió a un ciclo térmico, en un horno eléctrico de laboratorio, que consistió en un calentamiento desde la temperatura de 500°C hasta la temperatura máxima de 1500 °C a una velocidad de 10°C/min. El crisol con la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante un tiempo de 30 minutos, transcurridos los cuales se procedió al enfriamiento de la masa fundida vertiéndola sobre agua fría, obteniéndose así la frita.

Preparación de las suspensiones.

Con las fritas obtenidas se procedió a la preparación de la suspensión de esmalte. La preparación se llevó a cabo molturando el sólido vía húmeda, a un contenido en sólidos del 70% en peso, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando como ligante carboximetilcelulosa sódica y como desfloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido.

Aplicación de la suspensión de esmalte

La suspensión de esmalte se aplicó sobre soporte crudo de porcelánico mediante un aplicador con una abertura de 400 µm aproximadamente. El aplicador es movido sobre la superficie del soporte utilizando un sistema que lo empuja a una velocidad constante. Las probetas esmaltadas se secaron en estufa a 110°C.

Cocción de probetas

Las probetas esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio. siendo el ciclo térmico empleado el indicado a continuación:

Subida rápida hasta 500°C.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima (1180°C).

Permanencia a la T_{máx} durante seis minutos.

Enfriamiento rápido desde T_{máx} hasta 590°C.

Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.

Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

Coordenadas cromáticas de los vidriados

Las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa. Macbeth modelo Color-Eye 7000A. Las condiciones de medida del equipo fueron:

- Iluminante estándar CIE D65.
- Observador estándar CIE 10°.
- Componente ultravioleta incluida.
- Componente especular incluida.

Las medidas se realizaron utilizando el sistema de coordenadas cromáticas CIELab, cuyo significado es:

- L* : Eje de luminosidad (L* = 100 blanco. L* = 0 negro).
- a* : Eje rojo – verde (a* >0 rojo. a* <0 verde).
- b* : Eje amarillo – azul (b* >0 amarillo. b* <0 azul).

Sobre cada muestra se realizaron varias medidas recorriendo su superficie. A partir de dichas medidas se determinó el valor medio de cada coordenada.

Análisis dilatométrico de la frita

La frita se molturó en molino planetario, secándose posteriormente bajo lámparas de infrarrojos. La muestra se humectó hasta una humedad de 0,06 kg agua/kg s.s. Con el polvo así obtenido se prensó una probeta prismática de dimensiones aproximadas 30mm x 5mm x 5 mm, la cual se secó en estufa de laboratorio a 110°C un mínimo de dos horas. Posteriormente, se coció en un horno eléctrico de laboratorio de ciclo rápido hasta que alcanzó la sinterización (se considera que esto sucede cuando los bordes de la probeta han redondeado). Finalmente se lijaron sus extremos hasta obtener caras planas y paralelas.

El equipo utilizado para la determinación fue un dilatómetro absoluto Netzsch, modelo 402-C, calibrado con un patrón de zafiro. El ciclo térmico empleado fue un calentamiento a 5°C/min que se mantuvo hasta la temperatura de reblandecimiento.

Ensayo de fusión. Determinación de la curva de contracción-temperatura y temperaturas características

El ensayo de fusión se ha llevado a cabo en un microscopio de calefacción MISURA.

El microscopio de calefacción es un equipo que permite la visualización de una muestra cuando es sometida a un ciclo de calentamiento. Al mismo tiempo permite la grabación en soporte informático de la silueta de la muestra a lo largo del ensayo de fusión. A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura, mediante un equipo de análisis de imagen.

Para la realización de este ensayo se utilizó la frita molturada obtenida para la realización del análisis dilatométrico. Con la muestra en polvo se ha conformó por prensado un botón cilíndrico de



3 mm de diámetro y 3 mm de altura, el cual se ha colocado sobre un soporte, que a su vez se ha alojado en el portamuestras del microscopio de calefacción, donde se ha sometido a un ciclo de calentamiento con una velocidad de 25°C/min.

A partir de las imágenes grabadas se ha determinado la curva contracción-temperatura, así como las siguientes temperaturas características:

- **Inicio de contracción (T_{IC})**, considerando como tal cuando el área de la silueta de la probeta es un 99% del área inicial de la misma.
- **Final de contracción (T_{FC})**, considerando como tal, cuando la probeta deja de contraer.
- **Reblandecimiento (T_R)**, considerando como tal, cuando los bordes de la probeta comienzan a redondear.
- **Esfera (T_E)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.
- **½ Esfera ($T_{1/2}$)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.
- **Fusión (T_F)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a 1/3 del volumen de una esfera.

3.1.1.2. Resultados

A partir de las composiciones de fritas obtenidas se procedió a la obtención de dos tipos de esmalte, el primero de ellos basado en una composición más típicamente empleada como esmalte de protección (tabla 4) y el segundo de ellos (tabla 6) una composición más típicamente empleada como esmalte base. En la tabla 4 se muestra la fórmula de carga de los esmaltes ensayados.

Tabla 4. Fórmula de carga de las composiciones de esmalte de protección ensayadas (% en peso)

Materias primas	FMR-Nef	FMR-1-Nef
Frita FMR	66	--
Frita FMR-1	--	66
Nefelina	26	26
Caolín	8	8

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras la determinación del color a los vidriados obtenidos con las composiciones de esmalte ensayadas. Como puede observarse las propiedades estéticas de ambos materiales son muy similares.

Tabla 5. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con las composiciones. 1180°C

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
FMR-Nef	74,0	1,94	4,66	
FMR-1-Nef	73,5	2,29	5,33	



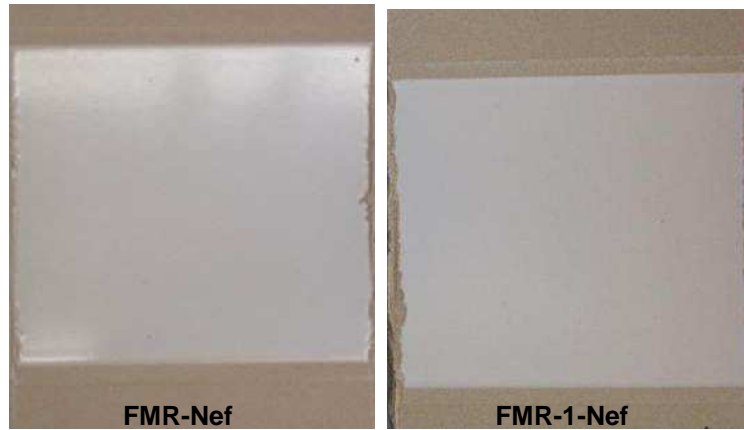


Figura 2. Fotografía de las piezas obtenidas a partir de los dos esmaltes ensayados. 1180°C

En la tabla 6 se indica las fórmulas de carga correspondientes al esmalte preparados con las dos fritas ensayadas. En la tabla 7 y en la figura 2 se indican los resultados obtenidos. Como puede comprobarse la opacidad de la frita obtenida es considerablemente mayor.

Tabla 6. Fórmula de carga de las composiciones de esmalte base ensayadas (% en peso)

Materias primas	E-FMR	E-FMR-1
Frita FMR	30	--
Frita FMR-1	--	30
Wollastonita	20	20
Nefelina	26	26
Alúmina	5	5
Cuarzo	5	5
Silicato de circonio	6	6
Caolín	8	8

Tabla 7. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos. 1180°C

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
E-FMR	73,8	2,03	5,33	
E-FMR-1	77,0	1,79	4,09	



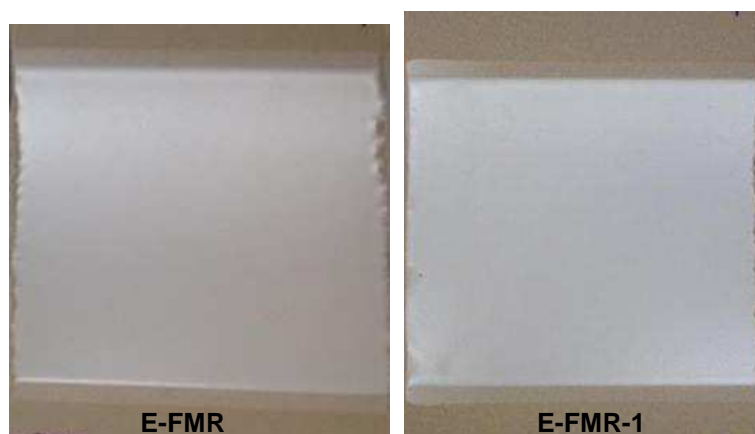


Figura 3. Fotografía de las piezas obtenidas a partir de los dos esmaltes ensayados. 1180°C

3.1.2. Eliminación del boro a costa introducir óxido de cinc

Dado que el boro actúa como fundente, se decidió utilizar el óxido de cinc como fundente de alta temperatura, se realizaron ensayos con varias composiciones, encontrándose que la que mejores resultados daba era la correspondiente a la frita FP1, cuya fórmula en óxidos se indica a en la tabla 8 y la fórmula de carga en la tabla 9.

Tabla 8. Composición en óxidos de la frita de referencia y de la nueva composición (% en peso)

Óxidos	FMR	FP1
SiO ₂	52	56
Al ₂ O ₃	19	19
B ₂ O ₃	3	--
CaO	19	12
Na ₂ O	5	6
K ₂ O	2	2
ZnO	--	5

Tabla 9. Fórmula de carga de las fritas FMR y FP-1

Materias primas	FMR	FP-1
Cuarzo	16,2	5,7
Alúmina	8,8	5,4
Bórax	5,2	--
Carbonato cálcico	29,2	19,0
Feldespató sódico	23,8	47,6
Feldespató potásico	16,8	17,8
Óxido de cinc	--	4,6



3.1.2.1. Resultados

A partir de las composiciones de fritas obtenidas se procedió a la obtención de dos tipos de esmalte, el primero de ellos basado en una composición más típicamente empleada como esmalte de protección (tabla 4) y el segundo de ellos (tabla 6) una composición más típicamente empleada como esmalte base. En la tabla 4 se muestra la fórmula de carga de los esmaltes ensayados.

Tabla 10. Fórmula de carga de las composiciones de esmalte de protección ensayadas (% en peso)

Materias primas	FMR-Nef	FP-1-Nef
Frita FMR	66	--
Frita FP-1	--	66
Nefelina	26	26
Caolín	8	8

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras la determinación del color a los vidriados obtenidos con las composiciones de esmalte ensayadas. Como puede observarse las propiedades estéticas de ambos materiales son muy similares.

Tabla 11. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con las composiciones. 1180°C

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
FMR-Nef	74,0	1,94	4,66	
FP1-Nef	74,8	1,82	4,67	

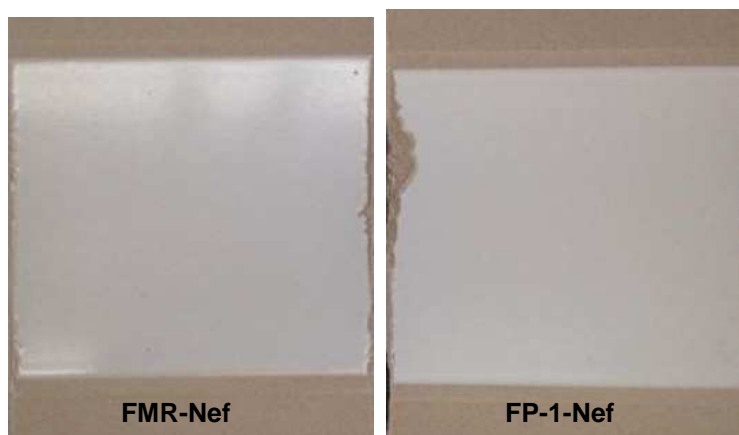


Figura 4. Fotografía de las piezas obtenidas a partir de los dos esmaltes ensayados. 1180°C

Con esta fritas se procedió a la obtención de diferentes tipos de esmalte, un esmalte base (tabla 12) y un esmalte utilizado como protección (tabla 14).

En la tabla 13 y la figura 4 se indican los resultados tras la preparación y cocción de los esmaltes a la temperatura de 1180°C. Como puede observarse las características de ambos esmaltes son muy similares.



Tabla 12. Fórmula de carga de las composiciones de esmalte base ensayadas (% en peso)

Materias primas	E-FMR	E-FP-1
Frita FMR	30	--
Frita FP-1	--	30
Wollastonita	20	20
Nefelina	26	26
Alúmina	5	5
Cuarzo	5	5
Silicato de circonio	6	6
Caolín	8	8

Tabla 13. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos. 1180°C

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
E-FMR	73,8	2,03	5,33	
E-FP-1	74,5	1,93	4,99	

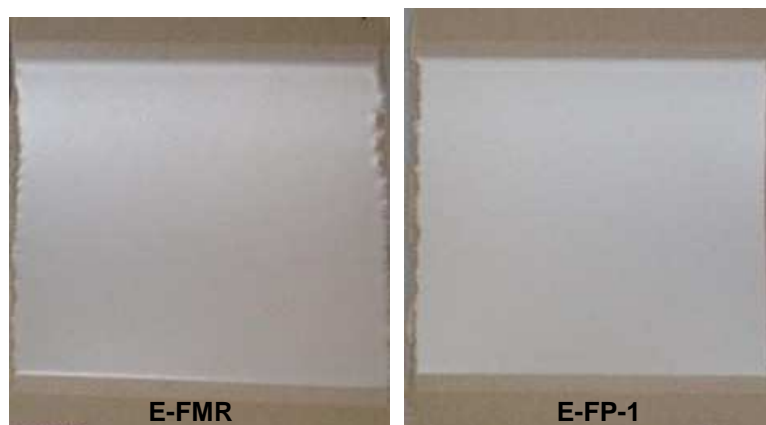


Figura 5. Fotografía de las piezas obtenidas a partir de los dos esmaltes ensayados. 1180°C

En cuanto al esmalte de protección se ha procedido a preparar un esmalte empleando wollastonita únicamente como fundente, que tampoco contendría boro en su composición, y empleando la frita desarrollada. En la tabla 14 se indican ambas composiciones, en la tabla 15 y en la figura 5 se indican los resultados obtenidos. Como puede comprobarse, sin el uso de boro en la composición es posible obtener una gran variedad de esmaltes.



Tabla 14. Fórmula de carga de las composiciones de esmalte ensayadas (% en peso)

Materias primas	EP1-W	W
Frita FP1	42	--
Wollastonita	20	66
Nefelina	30	26
Caolín	8	8

Tabla 15. Coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos. 1180°C

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
E-FP1-W	65,6	3,62	10,84	
E-W	72,7	2,49	7,18	

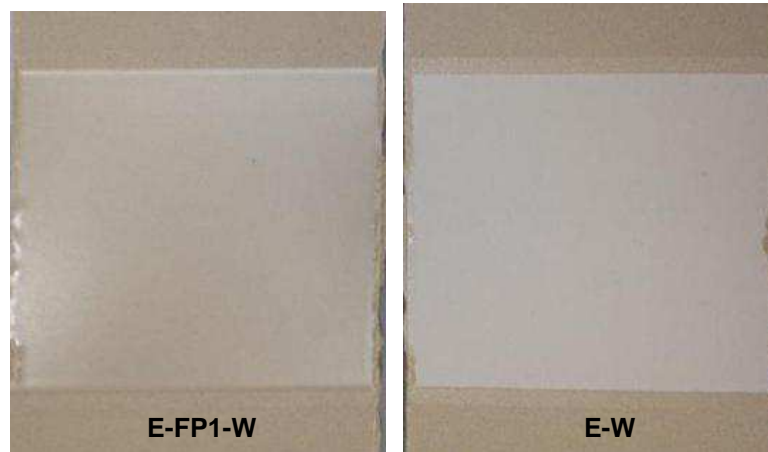


Figura 6. Fotografía de las piezas obtenidas a partir de los dos esmaltes ensayados. 1180°C

Teniendo en cuenta las características adecuadas de la frita FP1, se decidió llevar a cabo una caracterización más completa, que consistió en la realización de un ensayo de fusión y un análisis dilatométrico, comparando los resultados con los obtenidos para la frita con boro en su composición.

En la tabla 16 y figura 7 se indican los resultados del ensayo de fusión, donde se puede comprobar que ambas fritas tienen un comportamiento similar. Debe tenerse en cuenta que el comportamiento del esmalte, dado que está compuesto de varias materias primas va a depender mucho del resto de componentes, no siendo tan dependiente de las propiedades de las fritas como en el caso de la fabricación de azulejos.



Tabla 16. Resultados del ensayo de fusión mediante microscopio de calefacción. Temperaturas características (°C)

Temperatura Característica	FMR	FP1
Inicio de contracción	770	790
Final de contracción	925	945
Reblandecimiento	1165	1185
Esfera	--	--
Semiesfera	1200	1220
Fusión	1230	1240

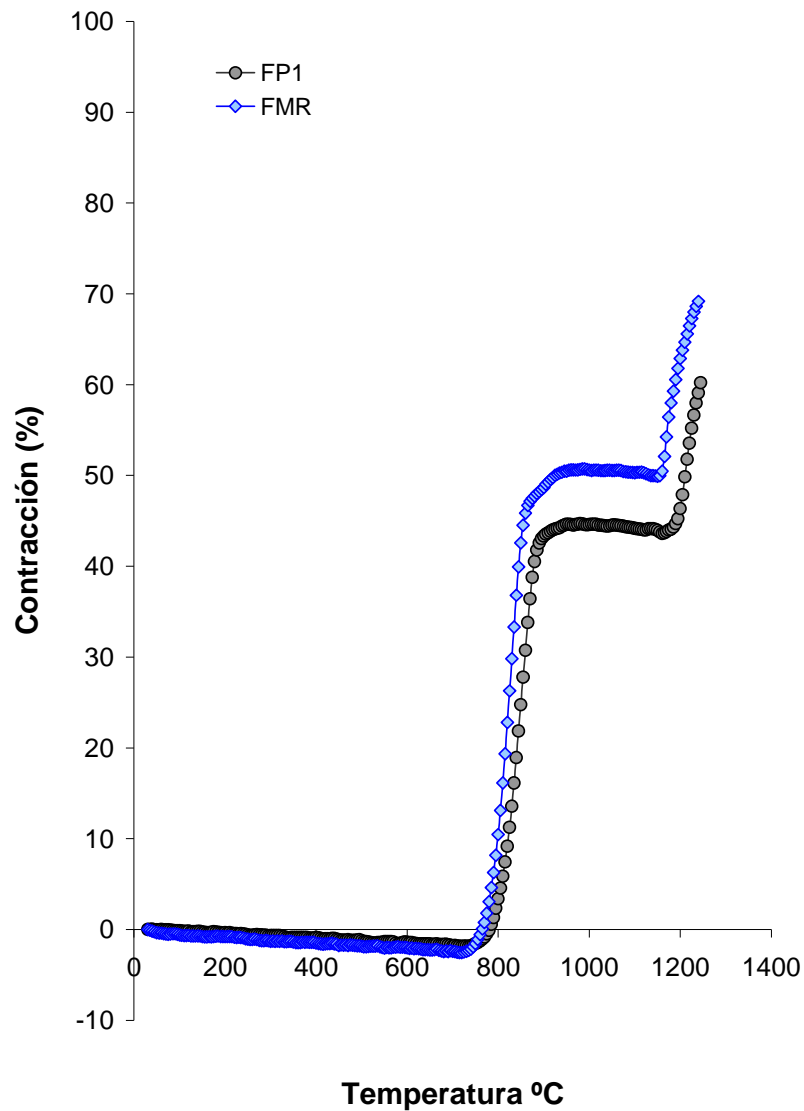


Figura 7. Curva de contracción-temperatura. Muestras FMR y FP1



Tabla 17. Parámetros característicos de la curva de expansión térmica

Parámetros característicos	FMR	FP1
$\alpha_{50-300} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	73	68
$\tau_{50-300} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	219	204
$\alpha_{300-500} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	84	80
$\tau_{300-500} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	252	240
Temperatura de transformación ($^{\circ}\text{C}$)	--	--
Temperatura de reblandecimiento ($^{\circ}\text{C}$)	1084	1018

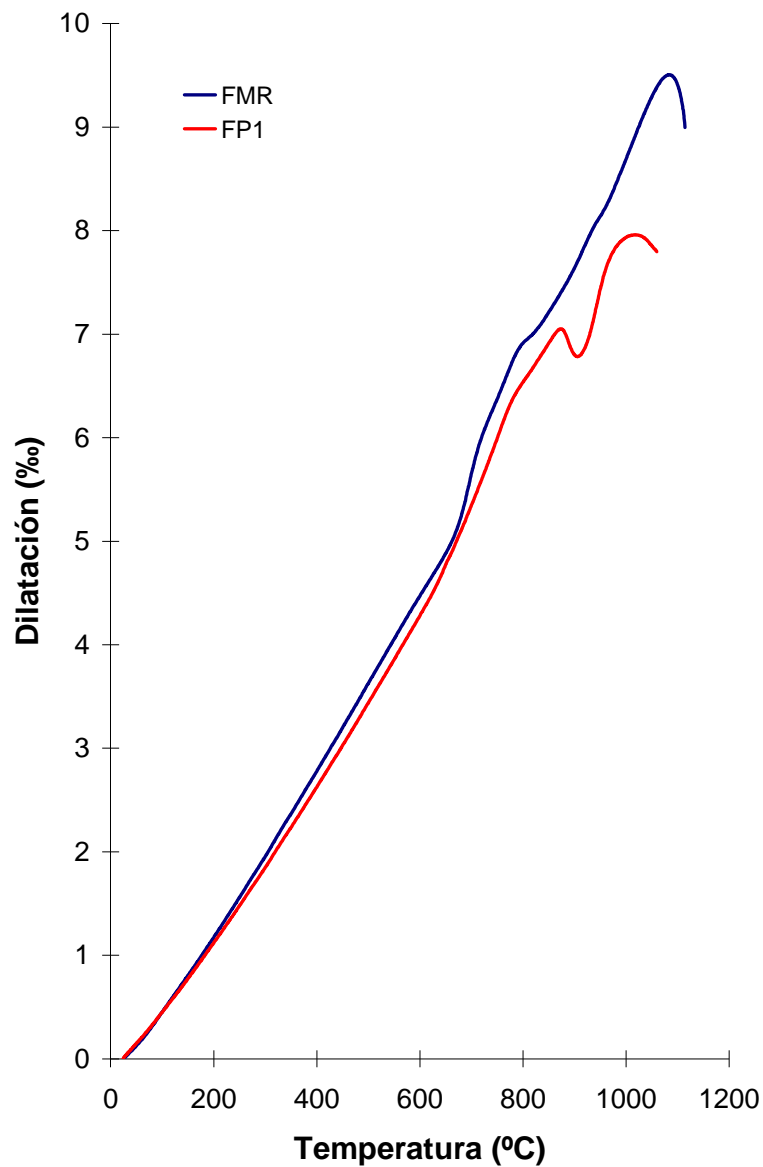


Figura 8. Curva de expansión térmica. Muestras FMR y FP1



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

3.1.3. Conclusiones

Es posible la obtención de esmaltes para gres porcelánico sin boro en su composición, habiéndose obtenido una frita a partir de la cual, combinada con distintas materias primas, se pueden obtener esmaltes que pueden ser utilizados como esmalte base o como esmalte de protección.

A continuación se indican los diferentes tipos de esmaltes que no contienen boro en su composición y que pueden ser obtenidos mediante la mezcla de diferentes materias primas con la frita desarrollada dentro del marco del proyecto.



3.2. Esmaltes en los que se reduce el boro a costa de introducir estroncio

La sustitución de boro en esmaltes compuestos principalmente por frita se ha abordado mediante el uso de estroncio, dado que es un elemento alcalinotérreo con un elevado poder fundente y que da lugar a elevados índices de refracción.

Como composición de referencia se ha seleccionado una frita que da lugar a un vidriado opaco y brillante, en ella se ha sustituido el boro por estroncio, realizando el cambio considerando la fórmula en moles. A partir de esta primera composición se ha llevado a cabo una reformulación con el objeto de ajustar sus propiedades a las requeridas por este tipo de fritas.

3.2.1. Experimental

Los ensayos realizados para caracterizar las composiciones fueron los siguientes:

- Obtención de fritas.
- Preparación de las suspensiones.
- Aplicación y cocción.
- Determinación de las coordenadas cromáticas de los vidriados.

A continuación se describen brevemente los métodos utilizados para la preparación de las composiciones y la realización de los ensayos anteriormente mencionados.

Obtención de fritas

Las diferentes materias primas que formaban parte de la composición de la frita a ensayar se mezclaron vía seca en la proporción indicada por la fórmula de carga.

La mezcla de materias primas se introdujo en un crisol de alúmina y se sometió a un ciclo térmico, en un horno eléctrico de laboratorio, que consistió en un calentamiento desde la temperatura de 500°C hasta la temperatura máxima de 1500 °C a una velocidad de 10°C/min. El crisol con la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante un tiempo de 30 minutos, transcurridos los cuales se procedió al enfriamiento de la masa fundida vertiéndola sobre agua fría, obteniéndose así la frita.

Preparación de las suspensiones.

Con las fritas obtenidas se procedió a la preparación de la suspensión de esmalte. La preparación se llevó a cabo molturando el sólido vía húmeda, a un contenido en sólidos del 70% en peso, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando como ligante carboximetilcelulosa sódica y como defloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido.

Aplicación de la suspensión de esmalte

La suspensión de esmalte se aplicó sobre soporte cocido de azulejo mediante un aplicador con una abertura de 600 µm aproximadamente. El aplicador es movido sobre la superficie del soporte utilizando un sistema que lo empuja a una velocidad constante. Las probetas esmaltadas se secaron en estufa a 110°C.

Cocción de probetas

Las probetas esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio. siendo el ciclo térmico empleado el indicado a continuación:

1. Subida rápida hasta 500°C.



2. Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima (1180°C).
3. Permanencia a la T_{máx} durante seis minutos.
4. Enfriamiento rápido desde T_{máx} hasta 590°C.
5. Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
6. Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

Coordenadas cromáticas de los vidriados

Las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa. Macbeth modelo Color-Eye 7000A. Las condiciones de medida del equipo fueron:

- Iluminante estándar CIE D65.
- Observador estándar CIE 10°.
- Componente ultravioleta incluida.
- Componente especular incluida.

Las medidas se realizaron utilizando el sistema de coordenadas cromáticas CIELab. cuyo significado es: L* : Eje de luminosidad (L* = 100 blanco. L* = 0 negro), a*: Eje rojo – verde (a* >0 rojo. a* <0 verde) y b*: Eje amarillo – azul (b* >0 amarillo. b* <0 azul).

Sobre cada muestra se realizaron varias medidas recorriendo su superficie. A partir de dichas medidas se determinó el valor medio de cada coordenada.

Análisis dilatométrico de la frita

La frita se molturó en molino planetario, secándose posteriormente bajo lámparas de infrarrojos. La muestra se humectó hasta una humedad de 0,06 kg agua/kg s.s. Con el polvo así obtenido se prensó una probeta prismática de dimensiones aproximadas 30mm x 5mm x 5 mm, la cual se secó en estufa de laboratorio a 110°C un mínimo de dos horas. Posteriormente, se coció en un horno eléctrico de laboratorio de ciclo rápido hasta que alcanzó la sinterización (se considera que esto sucede cuando los bordes de la probeta han redondeado). Finalmente se lijaron sus extremos hasta obtener caras planas y paralelas.

El equipo utilizado para la determinación fue un dilatómetro absoluto Netzsch, modelo 402-C, calibrado con un patrón de zafiro. El ciclo térmico empleado fue un calentamiento a 5°C/min que se mantuvo hasta la temperatura de reblandecimiento.

Ensayo de fusión. Determinación de la curva de contracción-temperatura y temperaturas características

El ensayo de fusión se ha llevado a cabo en un microscopio de calefacción MISURA. El microscopio de calefacción es un equipo que permite la visualización de una muestra cuando es sometida a un ciclo de calentamiento. Al mismo tiempo permite la grabación en soporte informático de la silueta de la muestra a lo largo del ensayo de fusión. A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura, mediante un equipo de análisis de imagen. Para la realización de este ensayo se utilizó la frita molturada obtenida para la realización del análisis dilatométrico. Con la muestra en polvo se ha conformado por prensado un botón cilíndrico de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, el cual se ha colocado sobre un soporte, que a su vez se ha alojado en el portamuestras del microscopio de calefacción, donde se ha sometido a un ciclo de calentamiento con una velocidad de 25°C/min.

A partir de las imágenes grabadas se ha determinado la curva contracción-temperatura, así como las siguientes temperaturas características:



- **Inicio de contracción (T_{IC})**, considerando como tal cuando el área de la silueta de la probeta es un 99% del área inicial de la misma.
- **Final de contracción (T_{FC})**, considerando como tal, cuando la probeta deja de contraer.
- **Reblandecimiento (T_R)**, considerando como tal, cuando los bordes de la probeta comienzan a redondear.
- **Esfera (T_E)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.
- **½ Esfera ($T_{1/2}$)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.
- **Fusión (T_F)**, considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a 1/3 del volumen de una esfera.

Observación mediante microscopía electrónica de barrido

Se cortaron probetas de las muestras recibidas. Una probeta de cada muestra se embutió, en sección transversal, en una resina tipo epoxi y posteriormente se pulieron con abrasivo de tamaño de grano progresivamente más fino hasta finalizar con diamante de 1 μ m.

Tanto las muestras preparadas en superficie como en sección transversal, se observaron y fotografiaron con la señal de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-ESEM Quanta 200F). La señal de electrones retrodispersados proporciona información sobre la topografía y composición. Es tanto más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición).

3.2.2. Resultados

En la tabla 18 se indica la fórmula en óxidos de la frita de partida junto a nueva formulada.

Tabla 18. *Fórmula en óxidos de la frita de referencia y la frita formulada con óxido de estroncio*

Óxidos	FO (Referencia)		FOSr	
	(% en peso)	(% en moles)	(% en moles)	(% en peso)
SiO ₂	56,1	61,3	61,3	55,0
Al ₂ O ₃	4,3	2,8	2,8	4,3
B ₂ O ₃	3,7	3,5	--	--
CaO	10,3	12,1	12,1	10,1
MgO	2,5	4,1	4,1	2,5
K ₂ O	3,9	2,7	2,7	3,8
SrO	--	--	3,5	5,4
ZrO ₂	7,1	3,8	3,8	7,0
ZnO	12,1	9,8	9,8	11,9

A partir de estas composiciones se ha procedido a calcular la fórmula de carga, empleando las materias primas utilizadas habitualmente industrialmente (tabla 19).



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 19. Fórmula de carga de la frita FOSr

Materias primas	(% en peso)
Cuarzo	29,9
Feldespato potásico	21,7
Carbonato cálcico	9,6
Dolomita	10,8
Carbonato potásico	1,7
Carbonato de estroncio	6,8
Harina de circonio	9,2
Óxido de cinc	10,3

En las tablas siguientes se indican los resultados de la determinación de las coordenadas cromáticas y el brillo de los vidriados obtenidos a partir de la frita FOSr y de la frita de referencia FO. Como puede comprobarse, la utilización del estroncio da lugar a vidriados con una opacidad inferior, menor valor de la coordenada cromática L* cuando se utiliza soporte sin engobe, y a vidriados con menor blancura (debido a menores valores de la coordenada cromática L* y mayores valores de la coordenada cromática b*, vidriados con tonalidad más amarillenta) y menor brillo, dado que presentaban una ligera matitud. También se pudo observar que a temperaturas superiores aparecía un pinchado acusado para la frita FOSr, que parecía estar ocasionado por una elevada fundencia.

Tabla 20. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con la composición FO. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	88,3	-0,03	-2,34
1100	87,9	-0,26	-2,53



1080°C

1100°C

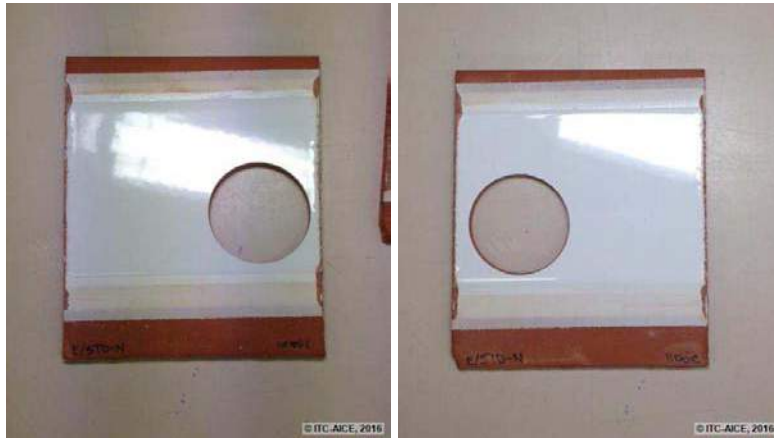
Figura 9. Fotografía de las piezas. FO. Soporte sin engobe.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 21. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados FO. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1080	94,7	0,14	2,27	76,6	4,4	90
1100	94,2	-0,02	1,94	76,8	3,7	94



1080°C

1100°C

Figura 10. Fotografía de las piezas. FO. Soporte con engobe.

Tabla 22. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con la composición FOSr. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	83,7	1,07	-0,99
1100	83,2	0,39	-1,36
1120	82,0	-0,02	-1,62
1140	81,8	-0,27	-1,65



1080°C

1100°C

1120°C

1140°C

Figura 11. Fotografía de las piezas. FOSr. Soporte sin engobe



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 23. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados FOSr. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1080	93,7	0,08	3,24	69,6	6,3	73
1100	93,0	-0,09	2,63	70,7	5,0	85
1120	91,9	-0,29	1,85	71,8	3,4	96
1140	90,9	-0,51	1,06	73,2	1,7	101

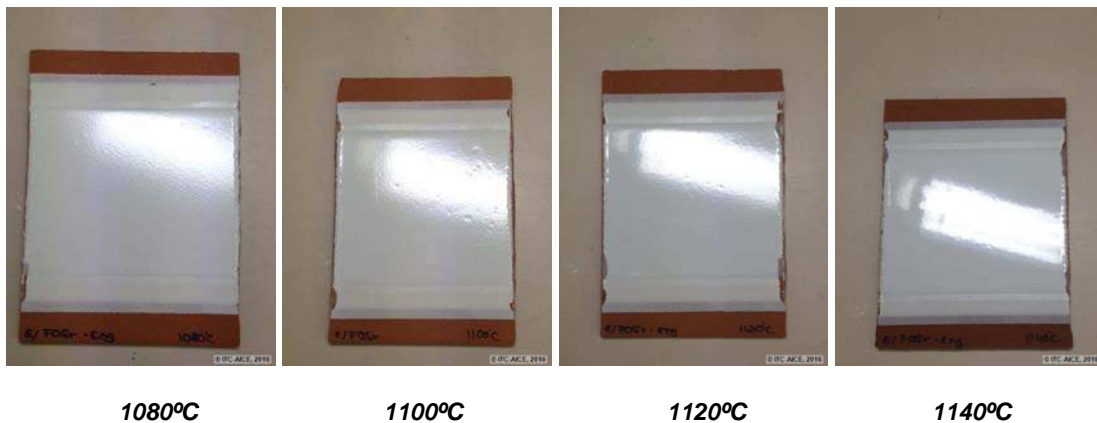


Figura 12. Fotografía de las piezas. FOSr. Soporte con engobe

Con el objeto de establecer las posibles causas que provocaban las diferencias entre ambos vidriados se ha procedido a llevar una caracterización de las fritas, que ha consistido en la determinación de su comportamiento frente a la temperatura, mediante la realización de un ensayo de fusión y de un análisis dilatométrico. En la tabla 24 se indican los parámetros característicos del ensayo de fusión realizado a las fritas FO y FOSr y en la figura 13, en ellas se puede comprobar que la frita FOSr presenta una fundencia más elevada a bajas temperaturas, lo cual hace que no tenga propiedades adecuadas para su utilización en la fabricación de esmaltes para azulejo cocidos por monococción. La frita FOSr presenta una cristalización tras el reblandecimiento, como puede comprobarse en la figura 13 (tramo en el que se detiene la contracción). El comportamiento a elevada temperatura (temperaturas de esfera, semiesfera y fusión) es muy similar. En la tabla 25 y la figura 14 se indican los resultados de la curva de expansión térmica. En ella se observa que ambas presentan un comportamiento similar, siendo el coeficiente de expansión térmica ligeramente superior para la frita con estroncio, lo cual era de esperar debido a que el boro prácticamente no modifica el coeficiente de dilatación de la frita. Otra diferencia es que la temperatura de reblandecimiento dilatométrico es superior para la FOSr posiblemente debido a la cristalización observada en la figura 14.



Tabla 24. Resultados del ensayo de fusión mediante microscopio de calefacción. Temperaturas características (°C)

Temperatura Característica	FO	FOSr
Inicio de contracción	815	795
Final de contracción	1020	910
Reblandecimiento	1025	955
Esfera	1065	1070
Semiesfera	1180	1200
Fusión	1230	1235

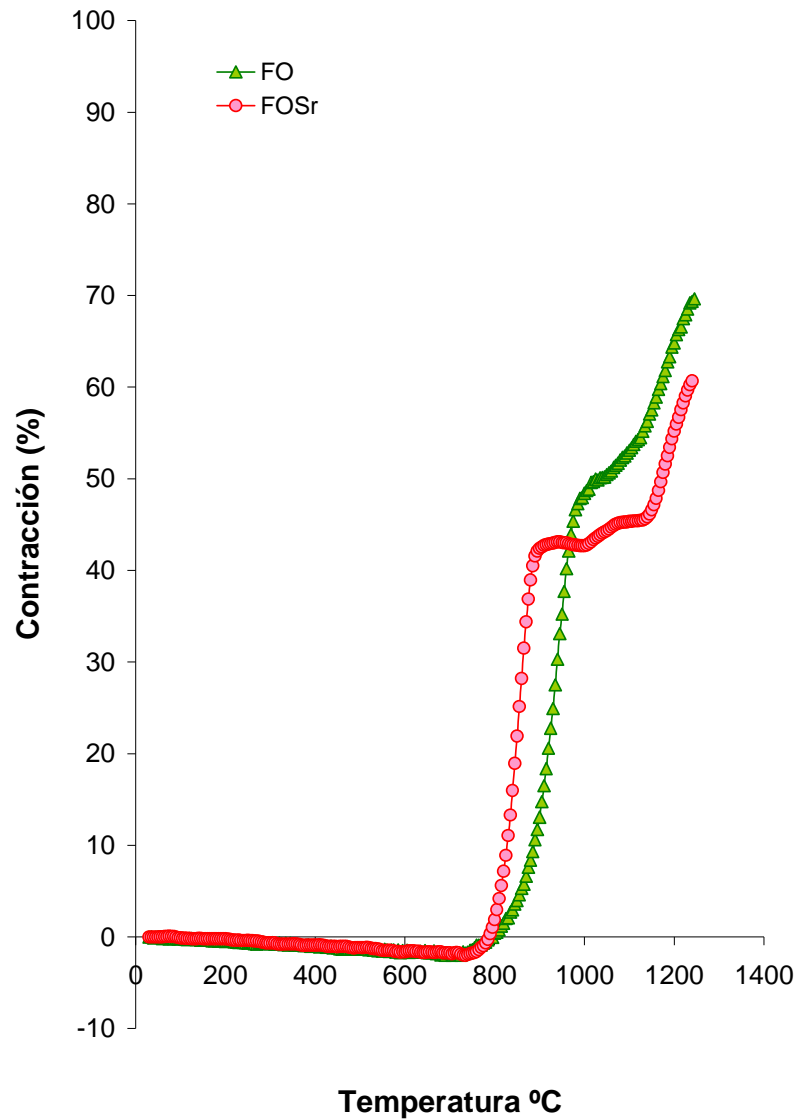


Figura 13. Curva de contracción-temperatura. Muestras FO y FOSr



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 25. Parámetros característicos de la curva de expansión térmica

Parámetros característicos	FO	FOSr
$\alpha_{50-300} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	58	62
$\tau_{50-300} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	174	186
$\alpha_{300-500} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	65	72
$\tau_{300-500} \times 10^7$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	195	216
Temperatura de transformación ($^{\circ}\text{C}$)	665	705
Temperatura de reblandecimiento ($^{\circ}\text{C}$)	766	778

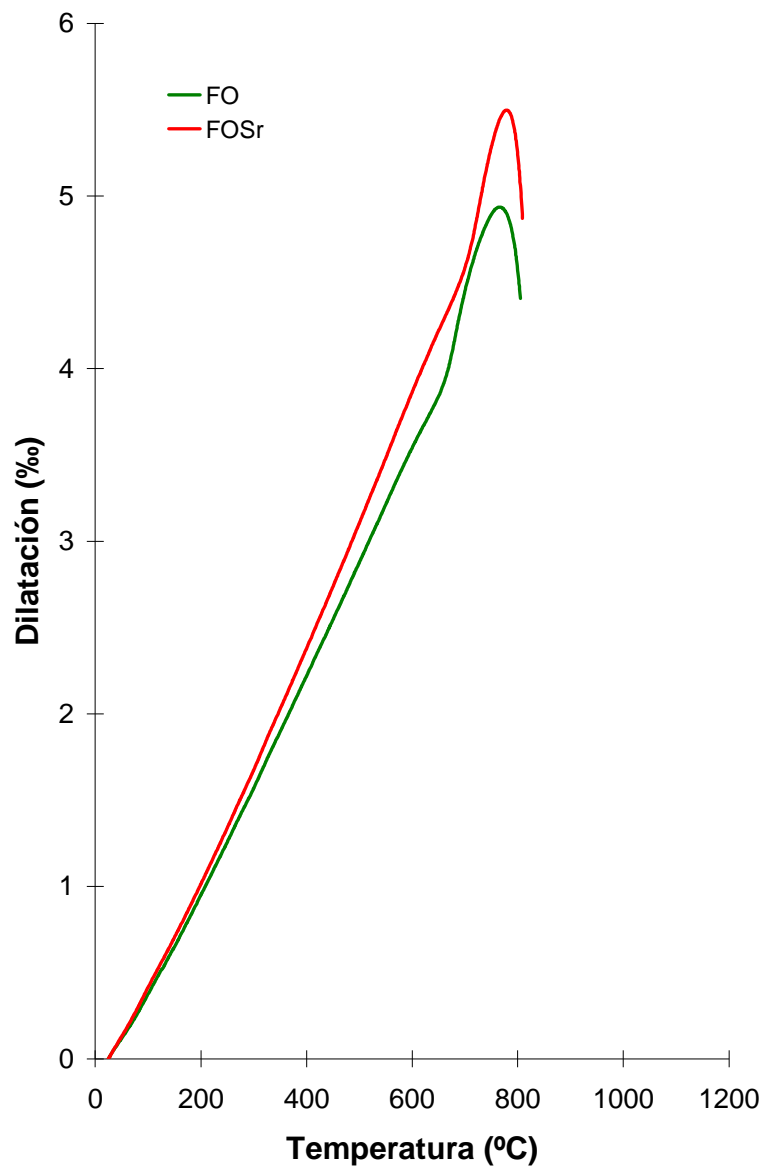


Figura 14. Curva de expansión térmica. Muestras FO y FOSr



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Con el objeto de establecer la causa del aspecto mate se procedió a realizar una difracción de rayos X de los vidriados obtenidos con las dos fritas a la temperatura de 1080°C. En ella se pudo comprobar que el causante del aspecto mate en el vidriado es la presencia de dióxido.

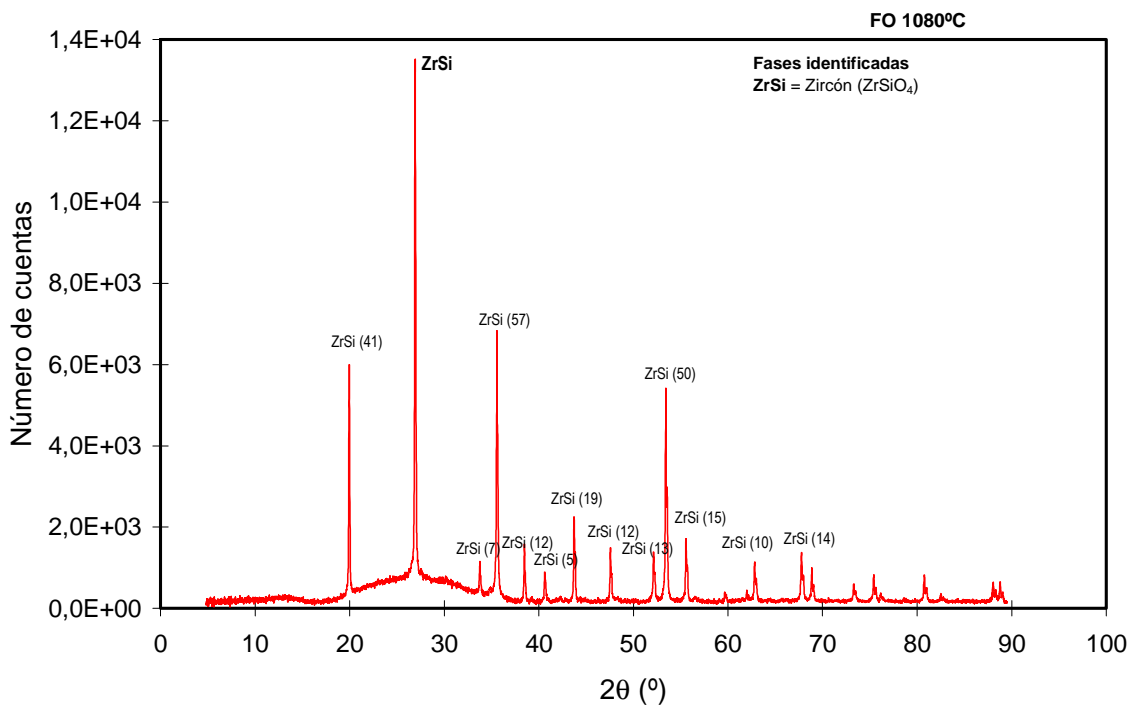


Figura 15. Difractograma del vidriado obtenido a partir de la frita FO a la temperatura de 1080°C

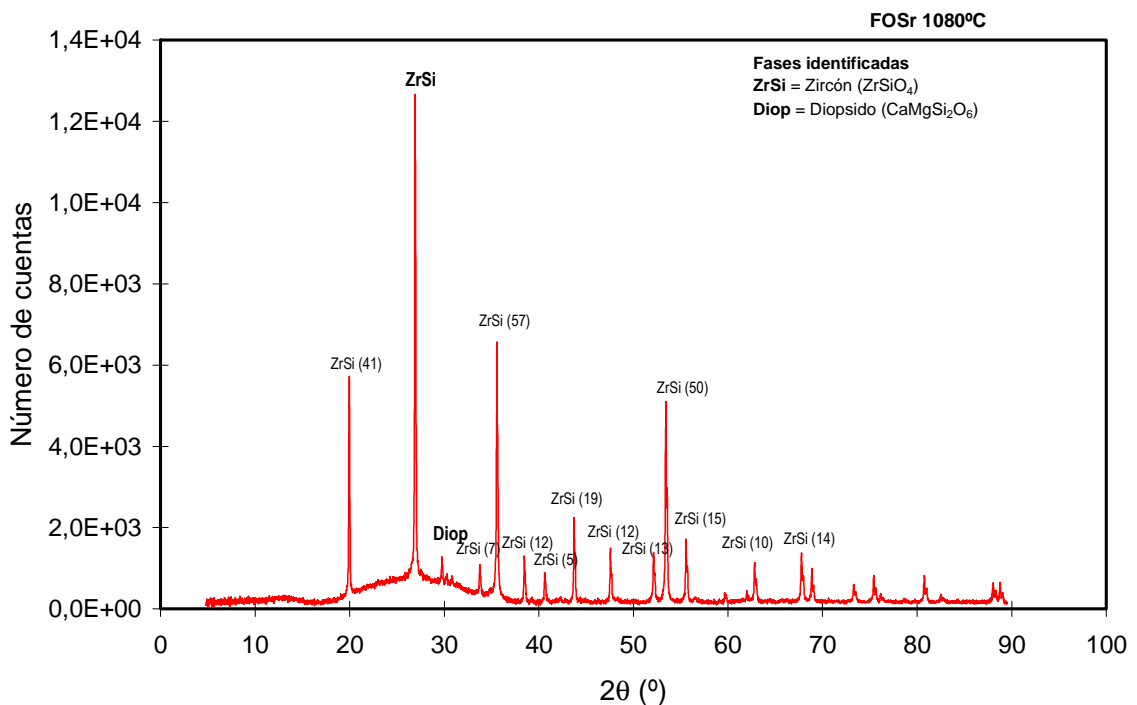


Figura 16. Difractograma del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr a la temperatura de 1080°C.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

A partir de estos resultados se decidió reformular la composición con el objeto de ajustar la fundencia y aumentar la blancura. En primer lugar eliminó el carbonato potásico como materia prima de la composición, dado que este óxido es un fundente de baja temperatura, su eliminación se realizó a costa de aumentar el contenido en cuarzo en la composición, de modo que el efecto era doble al ajustar la composición, obteniéndose de este modo la composición FOSr-1. Para mejorar la blancura se decidió fomentar la separación de fases mediante la introducción de fósforo en la composición de la frita, para ello se añadió un 2% de fosfato bicálcico a la mezcla de materias primas, obteniéndose la composición FOSr-2. Finalmente se ensayó la composición FOSr-3, en la cual se pretendía ajustar la fundencia disminuyendo la cantidad de estroncio en la composición, sustituyendo parte del carbonato de estroncio por harina de circonio y óxido de cinc que aportan blancura a los vidriados obtenidos a partir de las fritas. En la tabla 26 se indican las nuevas composiciones ensayadas, junto a las mostradas con anterioridad.

Tabla 26. Fórmula de carga de las fritas con carbonato de estroncio

Materias primas	FO	FOSr	FOSr-1	FOSr-2	FOSr-3
Cuarzo	30,6	29,9	31,6	31,6	31,6
Feldespato potásico	22,2	21,7	21,7	21,7	21,7
Carbonato cálcico	10,5	9,6	9,6	9,6	9,6
Dolomita	10,0	10,8	10,8	10,8	10,8
Carbonato potásico	1,4	1,7	--	--	--
Carbonato de estroncio	--	6,8	6,8	6,8	4,0
Harina de circonio	9,3	9,2	9,2	9,2	10,6
Óxido de cinc	10,4	10,3	10,3	10,3	11,7
Ácido bórico	5,6	--	--	--	--
Fosfato bicálcico	--	--	--	2(*)	--

(*) Adición

A partir de la fórmula de carga se ha procedido a calcular la fórmula en óxidos de estas composiciones, las cuales se indican a continuación (tabla 27).

Tabla 27. Fórmulas en óxidos de la frita de referencia y la frita formulada con óxido de estroncio

Óxidos	FO	FOSr	FOSr-1	FOSr-2	FOSr-3
SiO ₂	61,3	55,0	56,0	55,4	56,2
Al ₂ O ₃	2,8	4,3	4,5	4,3	4,2
B ₂ O ₃	3,5	--	--	--	--
CaO	12,1	10,1	9,9	10,7	10,0
MgO	4,1	2,5	2,6	2,5	2,5
K ₂ O	2,7	3,8	2,6	2,7	2,7
SrO	--	5,4	5,4	5,3	3,2
ZrO ₂	3,8	7,0	6,9	6,9	7,9
ZnO	9,8	11,9	11,6	11,6	13,3
P ₂ O ₅	--	--	--	0,7	--



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

Tabla 28. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con la composición FO. Soporte sin engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	88,3	-0,03	-2,34
1100	87,9	-0,26	-2,53

Tabla 29. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados FO. Soporte con engobe

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1080	94,7	0,14	2,27	76,6	4,4	90
1100	94,2	-0,02	1,94	76,8	3,7	94

Tabla 30. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con la composición FOSr-1

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	83,9	0,92	-1,00
1100	84,3	0,24	-1,33
1120	83,5	-0,20	-1,54
1140	82,5	-0,29	-1,48



1080°C

1100°C

1120°C

1140°C

Figura 17. Fotografía de las piezas. FOSr-1. Soporte sin engobe

Tabla 31. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados FOSr-1

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1080	93,8	0,06	3,07	70,7	6,0	95
1100	92,9	-0,13	2,33	72,1	4,4	98
1120	92,0	-0,31	1,64	73,1	3,0	100
1140	90,9	-0,53	0,81	74,5	1,2	101



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

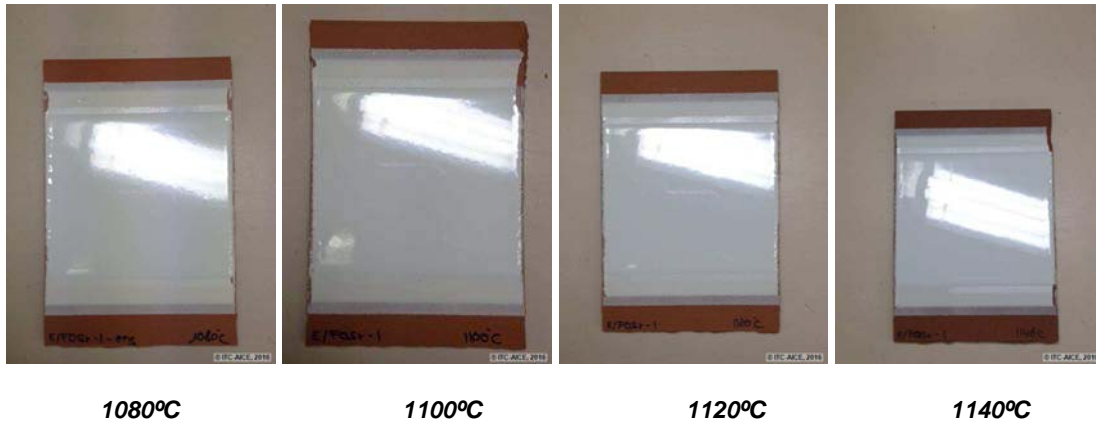


Figura 18. Fotografía de las piezas. FOSr-1. Soporte con engobe

Tabla 32. Coordenadas cromáticas del vidriado obtenido con la composición FOSr-2

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	84,5	0,77	-1,02
1100	84,4	0,29	-1,25
1120	83,2	-0,18	-1,56
1140	82,4	-0,30	-1,49

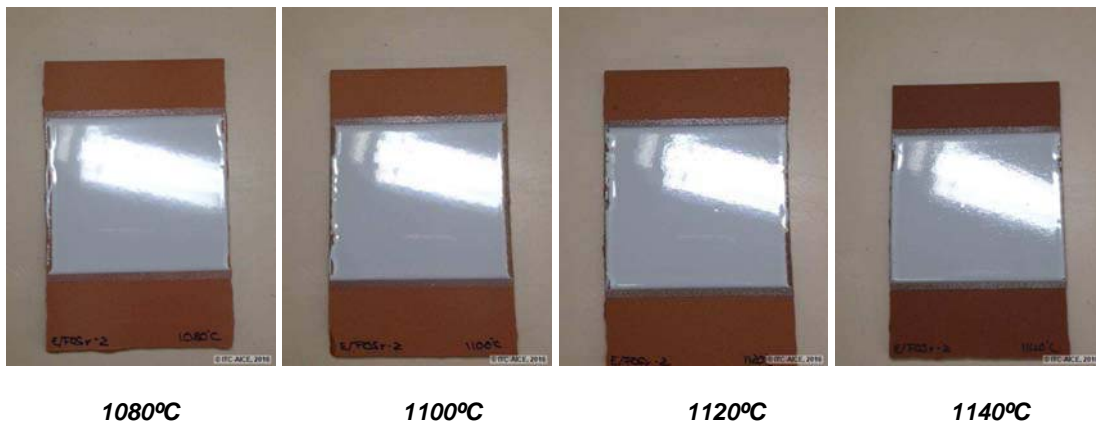


Figura 19. Fotografía de las piezas. FOSr-2. Soporte sin engobe

Tabla 33. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados FOSr-2

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1080	93,9	0,09	3,23	70,2	6,2	94
1100	93,0	-0,10	2,47	71,6	4,7	98
1120	92,1	-0,30	1,81	72,6	3,3	100
1140	91,0	-0,53	0,91	74,2	1,4	100



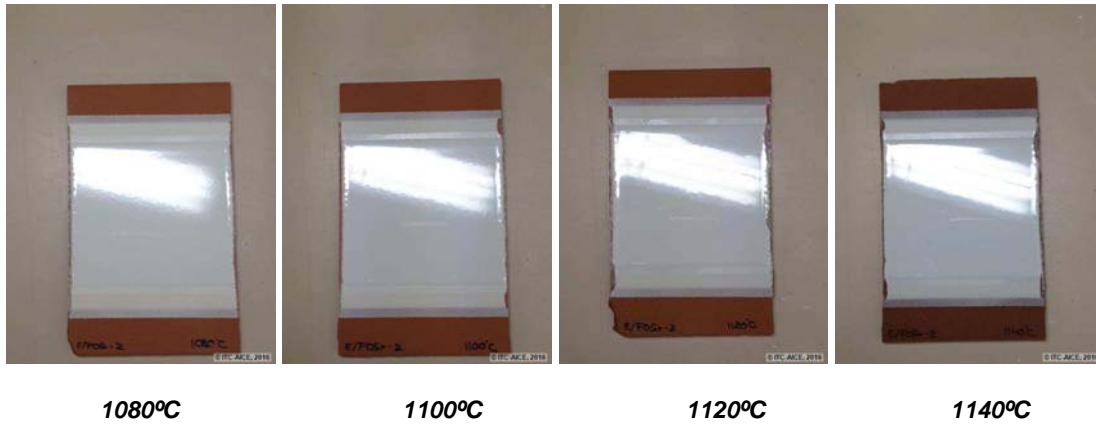


Figura 20. Fotografía de las piezas. FOSr-2. Soporte con engobe

Tabla 34. Coordenadas cromáticas del vidrioado obtenido con la composición FOSr-3

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
1080	86,9	0,39	-0,96
1100	86,3	0,13	-1,10
1120	85,4	-0,22	-1,28
1140	84,6	-0,32	-1,21

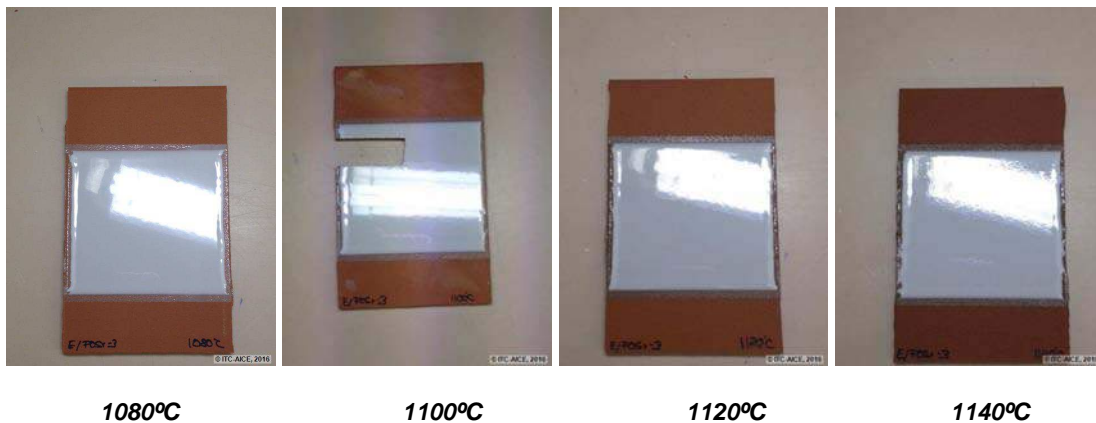


Figura 21. Fotografía de las piezas. FOSr-3. Soporte sin engobe

Tabla 35. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidrioados FOSr-3

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo
1080	94,2	0,05	2,86	72,8	5,5	95
1100	93,5	-0,12	2,33	73,4	4,4	98
1120	92,5	-0,31	1,58	74,4	2,8	99
1140	91,8	-0,54	0,91	75,9	1,4	100



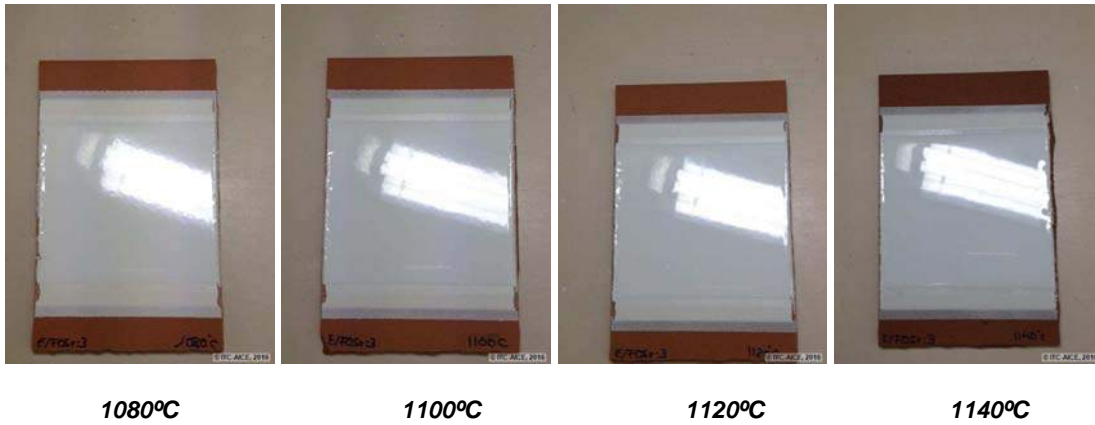


Figura 22. Fotografía de las piezas. FOSr-3. Soporte con engobe

A modo ilustrativo se ha construido la figura 23, donde se han indicado las tres características estéticas más representativas de las fritas ensayadas.

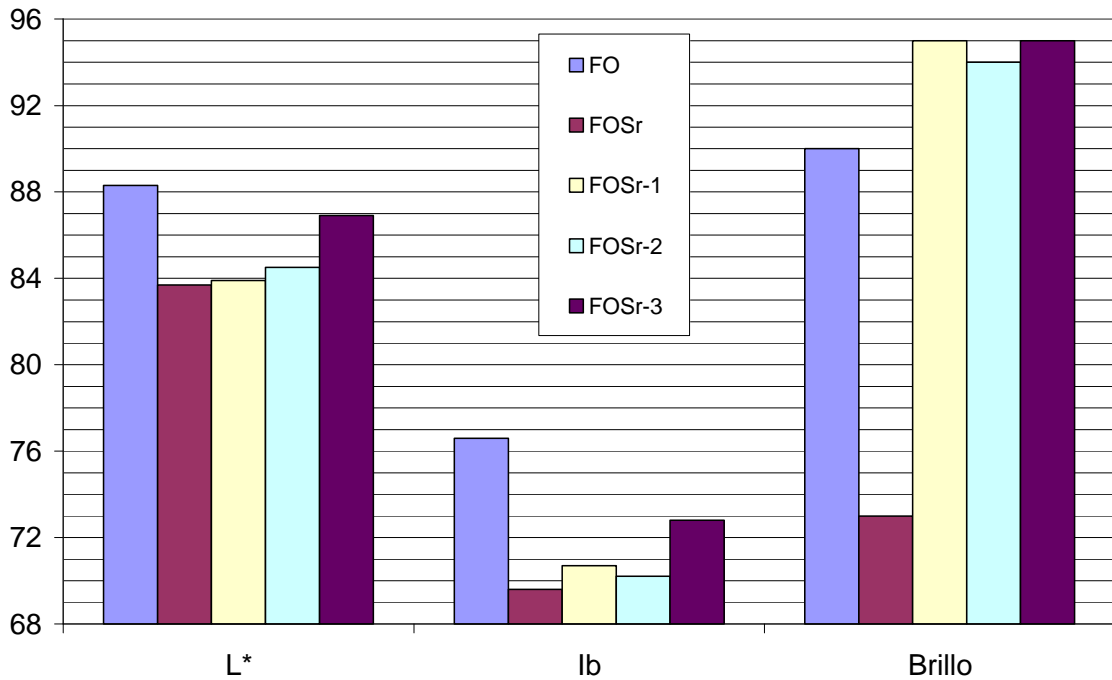


Figura 23. Valores de las propiedades más significativas de las fritas ensayadas. 1080°C. L*: valor de la coordenada cromática L* de pieza sin engobe, Ib: Índice de blancura de pieza con engobe y Brillo: Brillo de pieza con engobe.

En la figura 23 se comprueba que las composiciones desarrolladas se van acercando a las propiedades objetivo, presentando la composición de frita FOSr-3 propiedades similares a las presentadas por la composición de referencia.



Tabla 36. Resultados del ensayo de fusión mediante microscopio de calefacción. Temperaturas características (°C)

Temperatura Característica	FO	FOSr	FOSr-1	FOSr-3
Inicio de contracción	815	795	800	790
Final de contracción	1020	910	985	965
Reblandecimiento	1025	955	1015	980
Esfera	1065	1070	1065	1050
Semiesfera	1180	1200	1190	1160
Fusión	1230	1235	1235	1210

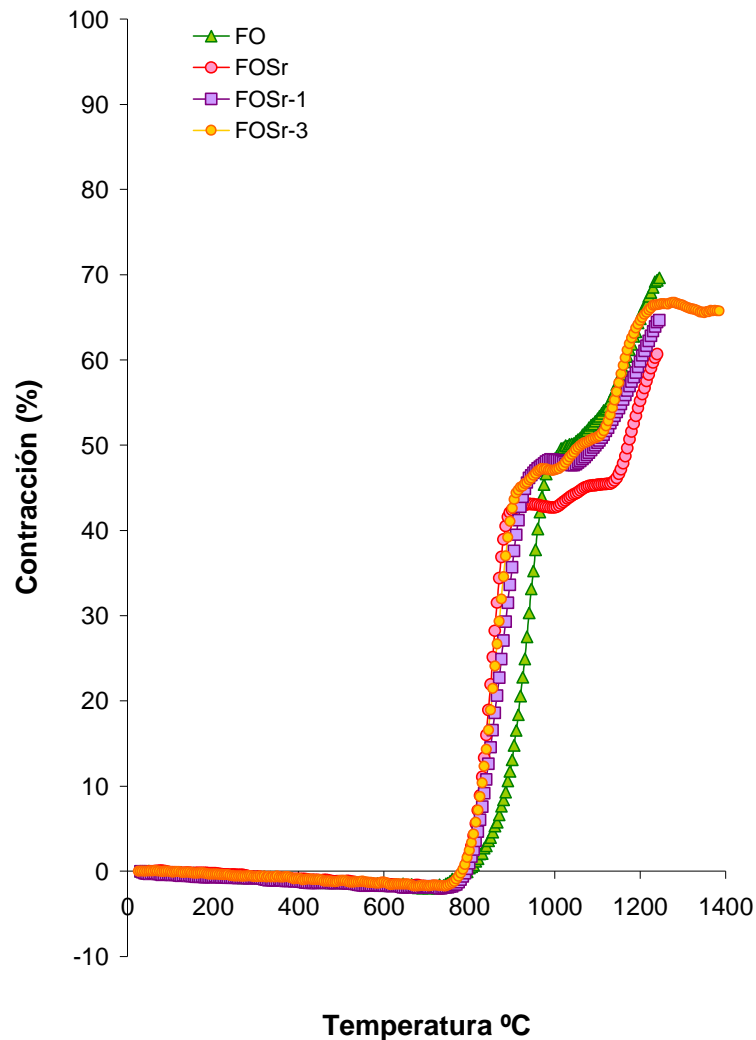


Figura 24. Curva contracción-temperatura. Muestras a partir de FO.

A continuación se muestra un detalle de la curva de contracción temperatura para las muestras ensayadas. En ellas se puede comprobar que los últimos cambios realizados inhiben la estabilización de la contracción, por eso los esmaltes son más brillantes. El comportamiento frente a la temperatura de la composición FOSr-1 es más adecuado, posiblemente debido a que el óxido



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

de cinc aumenta la fundencia y ha tenido un efecto muy acusado en la composición FOSr-3. Por lo tanto el ajuste de la fundencia de estos materiales vendrá dado por el ajuste en los óxidos fundentes K_2O y SrO y en el aumento del contenido en óxido de circonio para regular la fundencia.

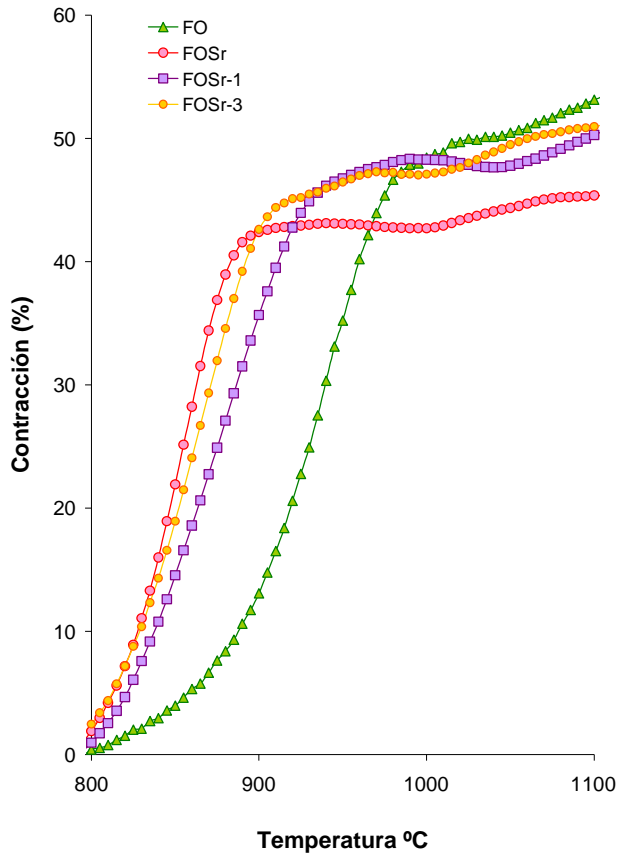


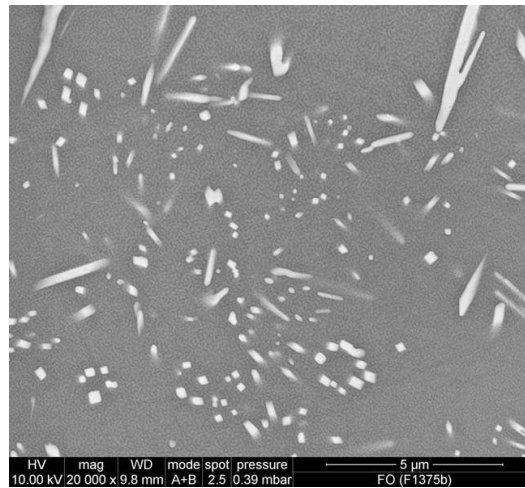
Figura 25. Detalle de las curvas de contracción-temperatura para las fritas desarrolladas.

Con el objeto de determinar las diferencias microestructurales que causaban las diferencias de blancura se llevó a cabo la observación mediante microscopía electrónica de las piezas obtenidas a 1080°C con las composiciones FO, FOSr-1 y FOSr-3. A continuación se muestran las fotografías obtenidas.

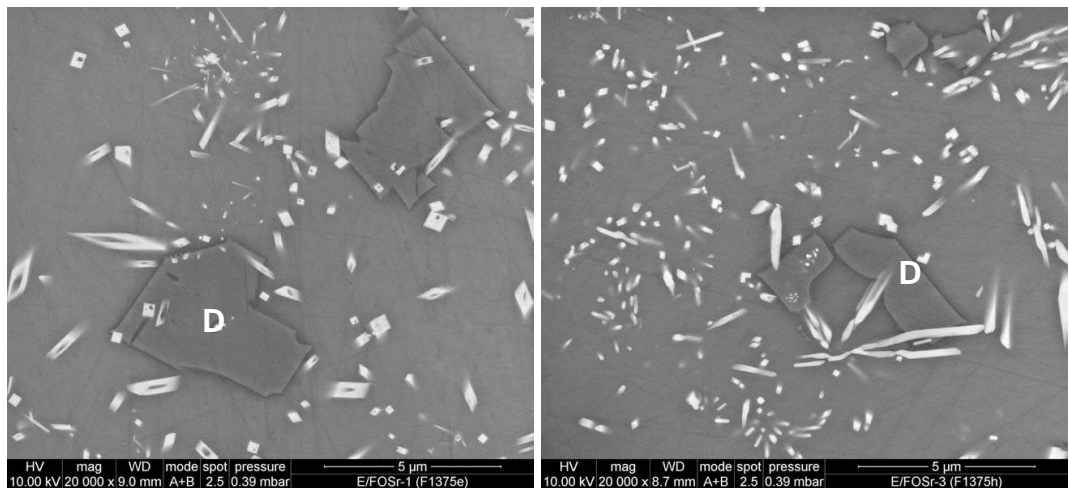
La muestra FO presentaba una acusada separación de fases, que se observa principalmente a las observaciones realizadas a mayores aumentos. Esta separación de fases es conocida que favorece las tonalidades azulada y, por lo tanto aumenta la blancura de los vidriados. La presencia de boro en las composiciones vítrea favorece la separación de fases.

En el caso de las fritas FOSr1 y FOSr3 no se observa una separación de fases tan acusada y la forma de los cristales de circonio también es diferente. Además, en la muestra FOSr1 se puede observar las partículas de dióxido, especie cristalina identificada por DRX en la muestra FOSr.





FO

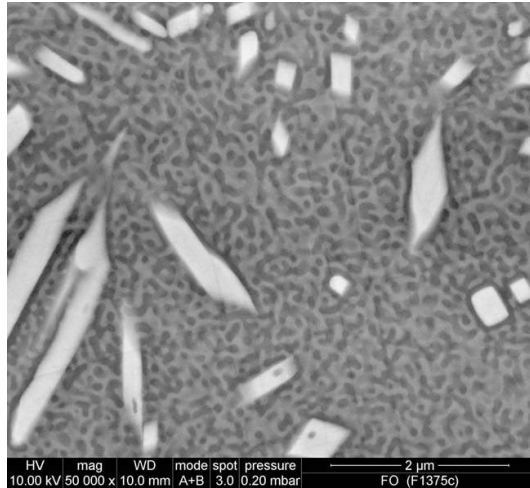


FOSr-1

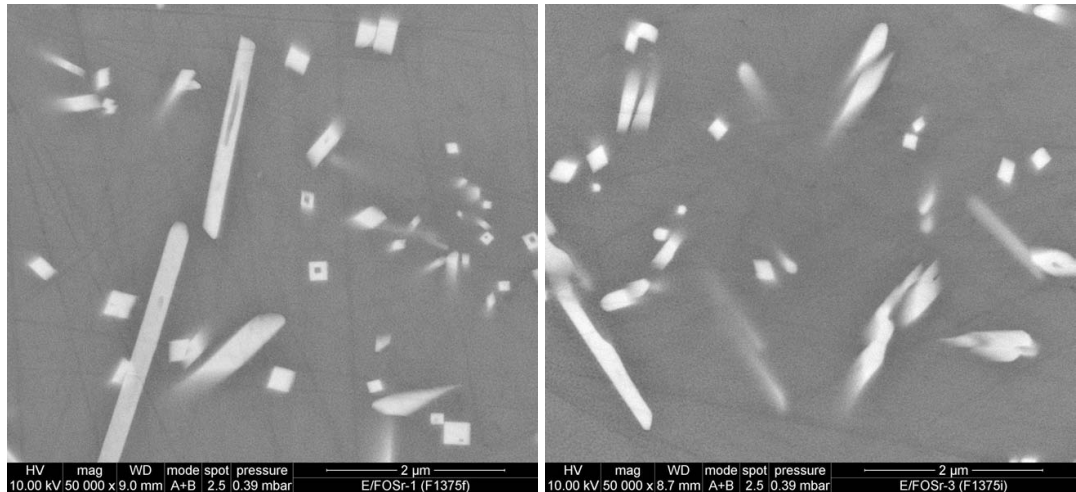
FOSr-3

Figura 26. Fotografía MEB de la sección de los vidriados obtenidos con las diferentes fritas. Partículas blancas silicato de circonio desvitrificado. Partículas tipo D: diópsido desvitrificado.





FO



FOSr-1

FOSr-3

Figura 27. Fotografía MEB de la sección de los vidriados obtenidos con las diferentes fritas. Partículas blancas silicato de circonio desvitrificado. Textura rugosa en FO que indica separación de fases.

3.2.3. Conclusiones

Se ha demostrado la viabilidad de sustitución del boro por estroncio en una composición de frita empleada en la fabricación de azulejos por monococción. El cambio de boro por estroncio produce una disminución de la tendencia a la separación de fases del vidriado lo que parece afectar a la desvitrificación del circón, haciendo necesario un ajuste de la composición teniendo en cuenta el opacificante utilizado (circón).



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”



3.3. Conclusiones

Mediante la realización del presente trabajo se han conseguido obtener esmaltes sin boro en su composición, se han preparado esmaltes de dos tipos:

Esmaltes para gres porcelánico: Compuestos por una frita que no contiene boro en su composición y otras materias primas.



Esmaltes para azulejo: obtenidos utilizando una frita sin boro en su composición como materia prima mayoritaria. En este caso se ha utilizado el estroncio en lugar del boro como elemento fundentes. Los vidriados obtenidos en este caso dan lugar a vidriados con brillos más elevados y opacidades ligeramente inferiores, por lo tanto, será necesario ajustar la composición del esmalte a las necesidades de cada empresa.

Se aconseja que el ajuste de la composición se realice con los elementos: potasio, estroncio y circonio, de este modo se puede ajustar fundencia y blancura.



Figura 28 Fotografías de las piezas obtenidas con la frita FO (izquierda) y la frita FOSr-3 (derecha) a la temperatura de 1080°C.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

4. Utilización del residuo PAVAL como materia prima

A continuación se muestra (Figura 29) el análisis químico de la muestra de PAVAL suministrada por la empresa BEFESA. En ella se puede comprobar que se trata de un residuo con alto contenido en alúmina, que podría sustituir a los materiales que contienen alúmina en la composición del esmalte.

BEFESA ALUMINIO, S.L. CTRA. LUCHANA ASUA, 13 48950 ERANDIO Attn. D./D ^a . JESSICA MONTERO		Informe nº: 1502806 Orden/Pedido: Muestra: Paval				Fecha de recepción: 8/4/15								
Muestra: 310315	Al2O3	SiO2	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5	Cl	...	F	C	Ppc
Seca	70,12	6,76	2,28	0,98	1,69	5,90	1,6	0,37	<0,1	1,4	...	1,4	1,00	8,85
s	0,14	0,01	0,04	0,01	0,02	0,06	...	0,01	0,01	0,03
Calcinada	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ITL	38	38	42	42	42	40	---	42	42	---	---	---	---	---

Fecha de realización: 23/04/2015

Figura 29. Análisis químico de la muestra de residuo de PAVAL recibida.

Con este residuo se ha llevado a cabo una serie de ensayos:

1. Introducción como materia prima de un esmalte
 - 1.1. Introducción en una composición de esmalte directamente
 - 1.2. Establecimiento de posibles tratamientos del residuo
2. Introducción como materia prima de una frita

4.1. Introducción como materia prima de un esmalte

4.1.1. Empleo del residuo directamente

Se ha preparado un esmalte compuesto por un 50% de una frita opaca empleada en la fabricación de esmaltes para azulejo (F124/75) y un 50% del residuo

Preparación de la suspensión de esmalte

Con la muestra ensayada se procedió a la preparación de la suspensión de esmalte, cuyo sólido estaba compuesto por el residuo ensayado y por una frita que da lugar a un vidriado blanco, opaco y brillante y un 8% de caolín. La preparación se llevó a cabo molturando el sólido vía húmeda, a un contenido en sólidos del 70% en peso, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando como ligante carboximetilcelulosa sódica y como desfloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido.

Aplicación de la suspensión de esmalte

La suspensión de esmalte se aplicó sobre soporte cocido no engobado de azulejo de cocción roja mediante un aplicador con una abertura de 600 μm aproximadamente. El aplicador es movido sobre la superficie del soporte utilizando un sistema que lo empuja a una velocidad constante.

Cabe destacar que la suspensión obtenida tras la molienda presentaba un aspecto y un comportamiento inadecuado para su aplicación directa, debiéndose adecuar su viscosidad con un desfloculante (DOLAPIX) para poder descargarla del molino. Además presentaba multitud de burbujas muy pequeñas que haban lugar a defectos ya visibles con la pieza cruda. En la figura siguiente se muestra el aspecto que presentan las piezas cocidas a 1100 y 1140°C.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



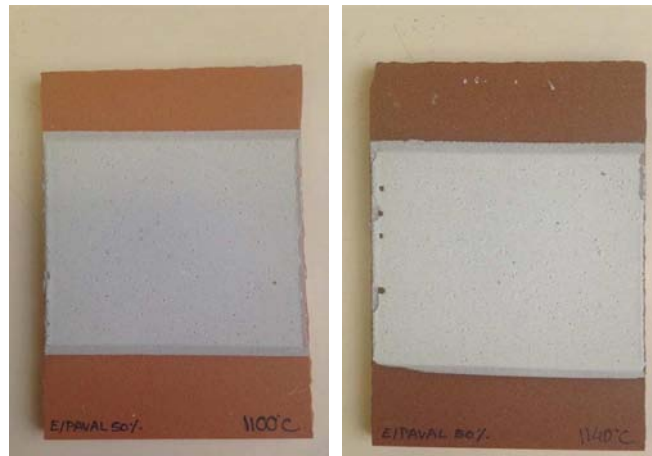


Figura 30 Piezas obtenidas a partir del esmalte con un 50% de PAVAL en su composición.

Como se puede observar, no se han obtenido buenos resultados del empleo del residuo directamente, por tanto se pasa a realizar diferentes tratamientos con el fin de obtener un acabado más adecuado.

4.1.2. Establecimiento de posibles tratamientos del residuo

4.1.2.1. Tratamiento del residuo mediante separación magnética

Con el objeto de mejorar las propiedades del residuos se ha sometido a una separación magnética vía húmeda y el residuo obtenido ha sido empleado, al igual que en el apartado 2.3.1.1, en la preparación de un esmalte cerámico.

Determinación de partículas magnéticas

Para la determinación de partículas magnéticas, se realizó un tratamiento magnético al objeto de proceder a su separación. La separación magnética se realizó vía húmeda mediante un imán permanente de alta intensidad (12000 GAUSS).

Cabe destacar que ha sido imposible realizar una limpieza completa del material original, dada la elevada cantidad de material imantable que ha presentado durante el ensayo.

En la siguiente figura se muestra el aspecto de las piezas obtenidas.

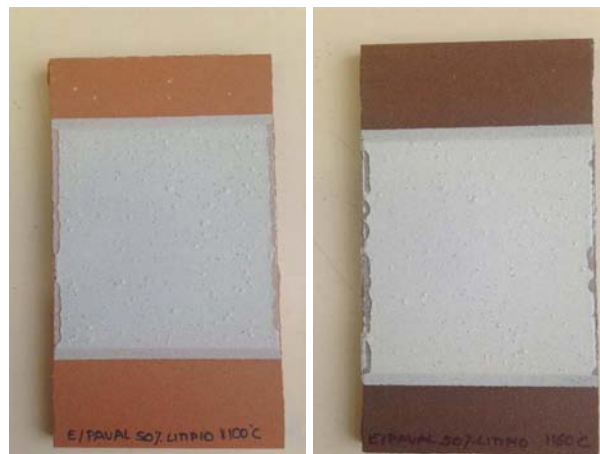


Figura 31 Piezas obtenidas a partir del residuo limpio de material magnético (Fe).



Al observar los resultados obtenidos se decidió realizar una cocción más lenta (palier de 1 hora desde 900 a 1000°C) con el fin de permitir la correcta desgasificación (si la hubiera) y fusión de los materiales causantes de los defectos que presentaban. En la figura siguiente se muestra el aspecto que presenta, el cual sigue siendo inadecuado.



Figura 32 Pieza obtenida a partir del residuo limpio de material magnético (Fe). Cocción lenta.

4.1.2.2. Tratamiento del residuo mediante tamizado vía seca

Dado que el residuo presentaba una amplia distribución granulométrica se procedió a la realización de una distribución granulométrica vía seca, con el fin de obtener fracciones del material original las cuales se someterían a una separación magnética vía húmeda, intentando de este modo determinar si alguna de las fracciones presentaba en mayor medida la presencia de hierro, lo cual permitiría separar el material imantable mediante un tamizado.

Distribución granulométrica vía seca

La distribución de tamaños por tamizado vía seca se efectuó con un vibrotamiz mecánico, utilizando una serie de tamices de diferente luz de malla y un colector de fondo. El ensayo se realizó tamizando 50 g de muestra durante 7 minutos, a una amplitud de vibración intermitente media del equipo.

Los tamices empleados fueron los que tienen la siguiente luz de malla: 75 μm , 125 μm y 500 μm .

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la distribución granulométrica.

Tabla 37. Distribución granulométrica vía seca. Muestra: PAVAL

Luz de malla (μm)	Porcentaje diferencial (%)	Porcentaje acumulado (%)
>500	58,6	100
500-125	19,9	41,4
125-75	13,3	21,5
<75	8,2	8,2

Se observa la presencia de material imantable en todas las fracciones ensayadas, por lo que no se realizan esmaltes a partir de estas fracciones.



4.1.3. Tratamiento del residuo mediante calcinación

A partir de los resultados obtenidos, se decide realizar un tratamiento térmico previo, al material original. También se realiza la determinación de la pérdida por calcinación, siendo el resultado de ésta de 10,9%, algo superior al indicado por el análisis químico entregado.

A partir del material calcinado se preparó una suspensión de esmalte, según se ha descrito anteriormente, pero además se preparó una nueva barbotina con una proporción del 10% de Paval calcinado. Cabe destacar la mejora de las propiedades de la barbotina con un 10% de residuo durante su descarga y su aplicación, no siendo necesaria la adición de ningún desfloculante.

En la figura siguiente se muestra el aspecto de las piezas obtenidas. Como puede observarse, el tratamiento por calcinación no permite obtener un esmalte con unas características adecuadas.



Figura 33 Piezas obtenidas a partir de una suspensión obtenida con un 50% de Paval calcinado

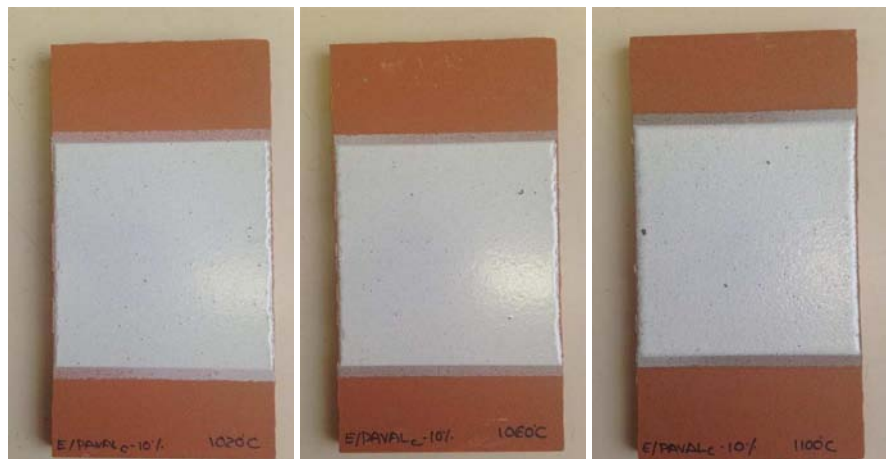


Figura 34 Piezas obtenidas a partir de una suspensión obtenida con un 10% de Paval calcinado

4.2. Introducción como materia prima de una frita

A partir de una composición estándar de esmalte de porcelánico que se ha empleado con anterioridad, se formuló una nueva composición empleando el residuo Paval como fuente de alúmina. A continuación se muestra la fórmula de carga ensayada.

Tabla 38. Fórmula de carga de las fritas (% en peso)

Materias primas	FMR	FMR-Paval
-----------------	-----	-----------



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Cuarzo	16,2	16,2
Feldespato sódico	23,8	23,8
Feldespato potásico	16,8	16,8
Carbonato cálcico	29,2	29,2
Borax	5,2	5,2
Alúmina	8,8	--
PAVAL	--	8,8

Estas fritas se emplearon en la preparación, aplicación y cocción de esmaltes, según se ha descrito anteriormente.

En la figura siguiente se muestra el aspecto de los vidriados obtenidos a partir de estas dos composiciones, pudiéndose comprobar que la frita preparada con el residuo PAVAL daba lugar a gran cantidad de defectos.



Figura 35 Vidriados obtenidos a partir de las dos composiciones ensayadas.

Debido a ello se procedió a desestimar el uso de este residuo como materia prima de esmaltes y fritas cerámicas

4.3. Conclusiones

El residuo de PAVAL analizado no es adecuado para su uso en la fabricación de esmaltes y fritas cerámicas debido a la elevada cantidad de impurezas magnéticas que contiene. Aunque la composición química es interesante para ser utilizada en la fabricación de esmaltes cerámicos su uso no es viable debido al elevado contenido en impurezas magnéticas.



5. Anexo



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



5.1. Análisis dilatométrico de un esmalte. Curva de expansión-contracción

MUESTRA: FMR

Temperatura (°C)	Dilatación ($\Delta l/l_0(\%)$)	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T}(x10^7$ °C ⁻¹)
100	0,5	65
200	1,2	70
300	2,0	73
400	2,8	76
500	3,6	78
550	4,1	79
600	4,5	79
650	4,9	79
700	5,6	85
750	6,4	89
800	6,9	90
850	7,2	89
900	7,6	88
950	8,1	89
1000	8,7	90
1050	9,3	92
1100	9,4	88

$$\alpha_{50-300} = 73 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{50-300} = 219 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 84 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{300-500} = 252 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Temperatura de transformación: --

Temperatura de reblandecimiento: 1084 °C



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

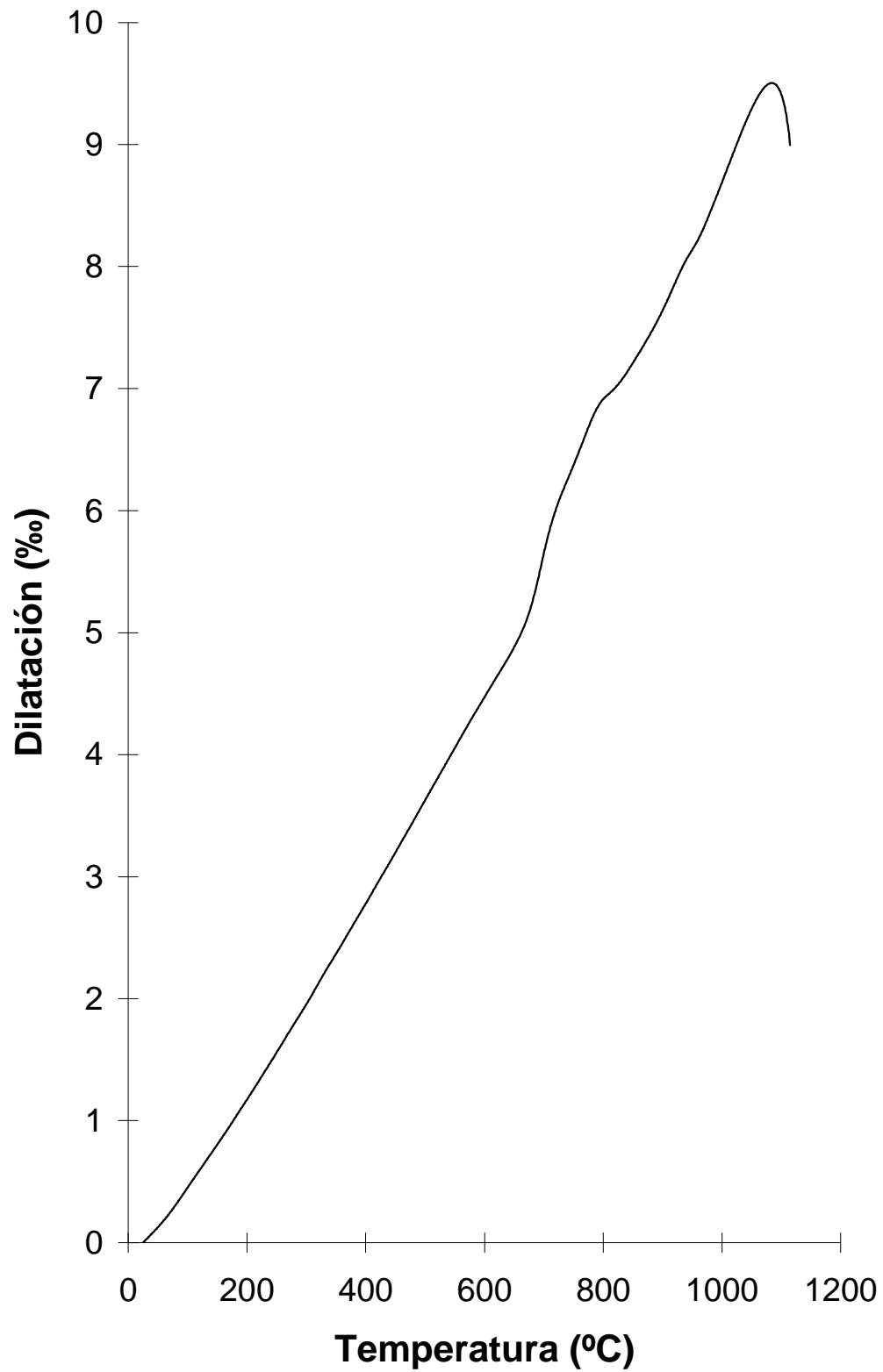


Figura 36 Análisis dilatométrico. MUESTRA: FMR



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

MUESTRA 4: FP-1

Temperatura (°C)	Dilatación ($\Delta l/l_0$ (‰))	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T}(x10^7$ °C ⁻¹)
100	0,5	60
200	1,1	65
300	1,8	68
400	2,6	71
500	3,4	73
550	3,9	74
600	4,3	75
650	4,8	77
700	5,3	80
750	6,0	83
800	6,5	85
850	6,9	85
900	6,8	78
950	7,4	81
1000	7,9	82

$$\alpha_{50-300} = 68 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{50-300} = 204 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 80 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{300-500} = 240 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Temperatura de transformación: -- °C

Temperatura de reblandecimiento: 1018 °C



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

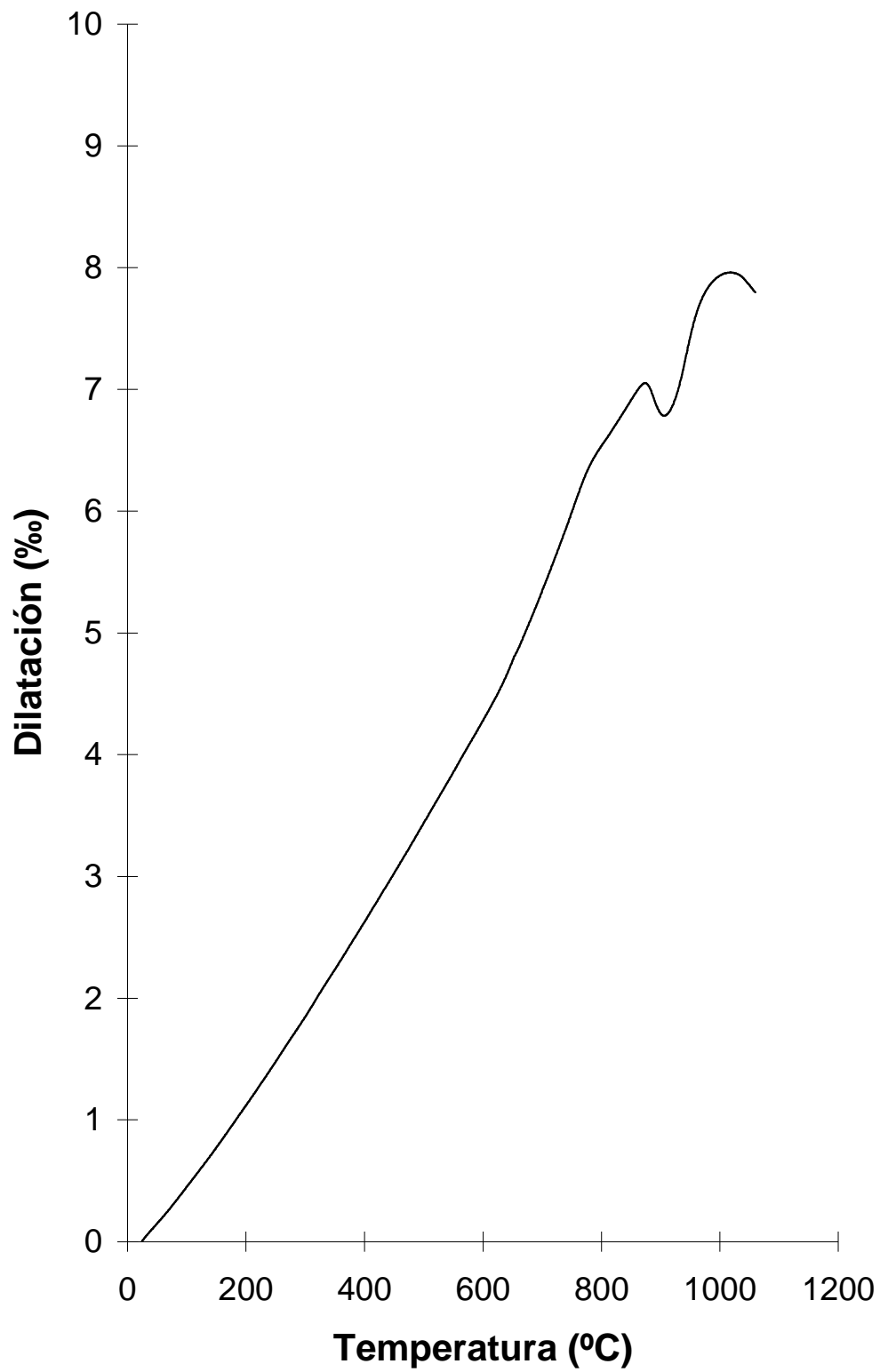


Figura 37 Análisis dilatométrico. MUESTRA: FP-1



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

MUESTRA: FO

Temperatura (°C)	Dilatación ($\Delta l/l_0$ (‰))	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T}(x10^7$ °C ⁻¹)
100	0,4	51
200	1,0	55
300	1,6	58
400	2,3	60
500	2,9	61
550	3,2	62
600	3,6	62
650	3,9	62
700	4,5	67
750	4,9	68
800	4,6	59

$$\alpha_{50-300} = 58 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{50-300} = 174 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 65 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{300-500} = 195 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Temperatura de transformación: 665 °C

Temperatura de reblandecimiento: 766 °C



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

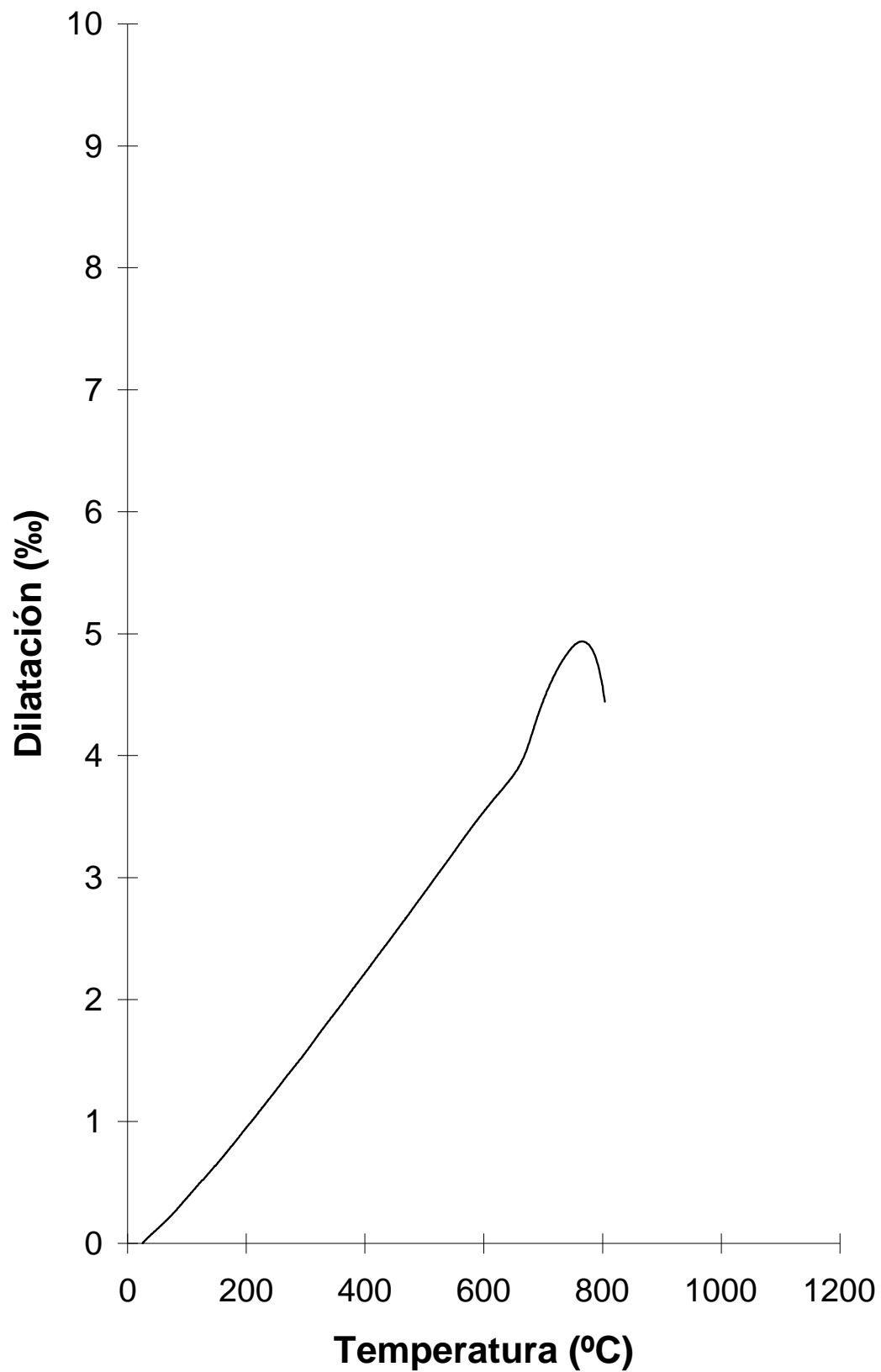


Figura 38 Análisis dilatométrico. MUESTRA: FO



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

MUESTRA: FOSr

Temperatura (°C)	Dilatación ($\Delta l/l_0$ (‰))	Coefficiente de dilatación $\alpha_{50-T}(x10^7$ °C ⁻¹)
100	0,4	57
200	1,0	59
300	1,7	62
400	2,4	64
500	3,1	66
550	3,5	67
600	3,9	68
650	4,2	68
700	4,6	69
750	5,3	74
800	5,2	68

$$\alpha_{50-300} = 62 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{50-300} = 186 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{300-500} = 72 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\tau_{300-500} = 216 * 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Temperatura de transformación: 705 °C

Temperatura de reblandecimiento: 778 °C



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

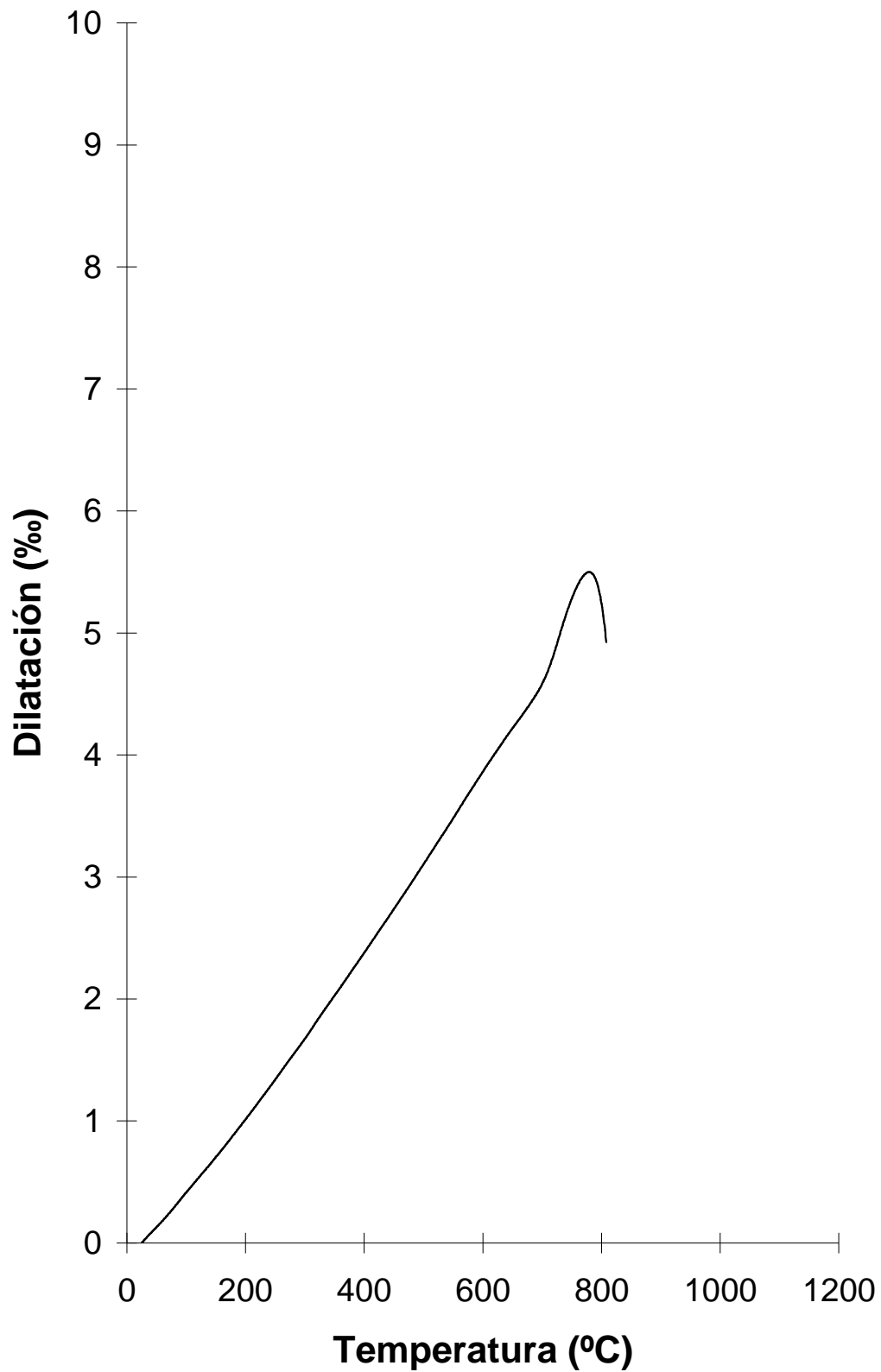


Figura 39 Análisis dilatométrico. MUESTRA: FOSr



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

5.2. Observación MEB

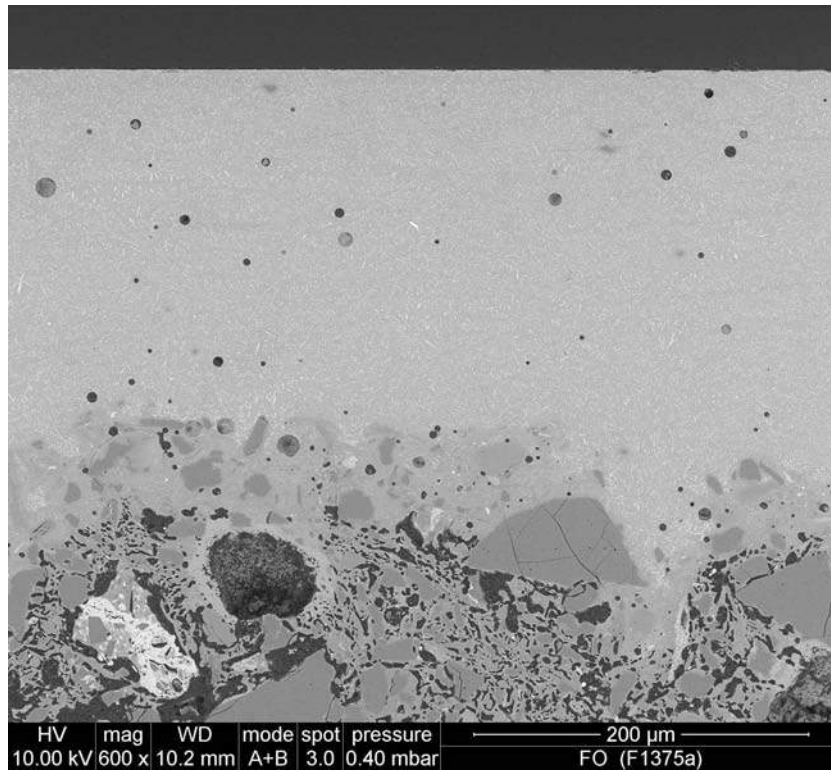


Figura 40. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FO. 600 aumentos

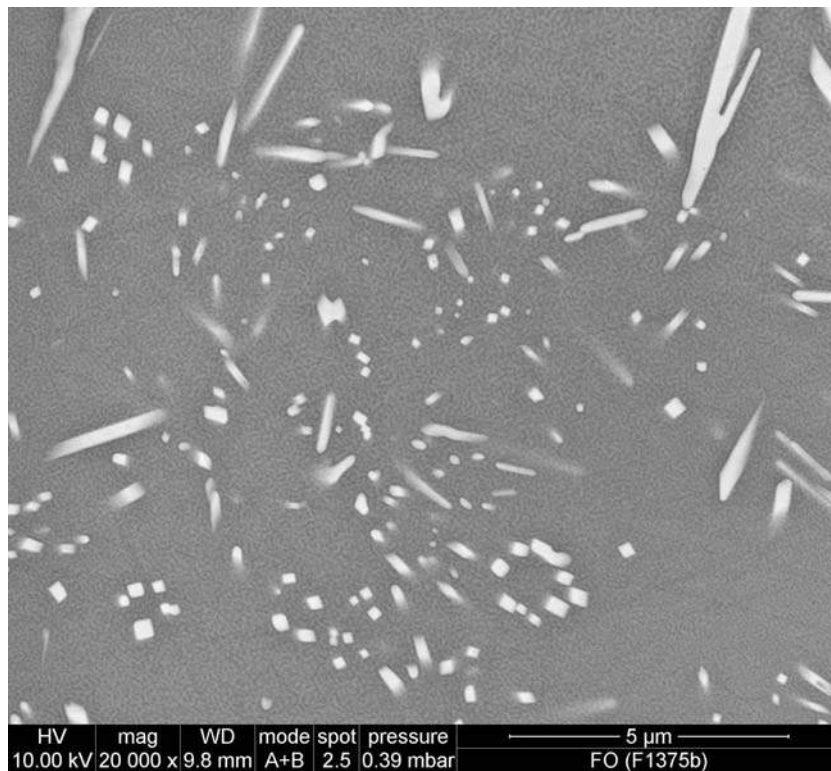


Figura 41. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FO. 20000 aumentos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

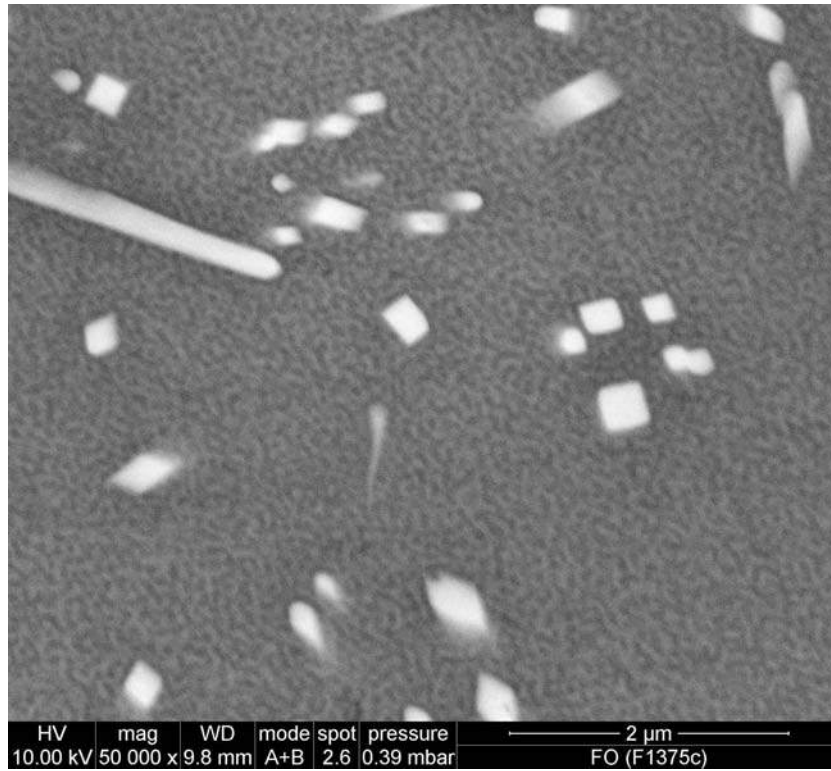


Figura 42. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FO. 50000 aumentos

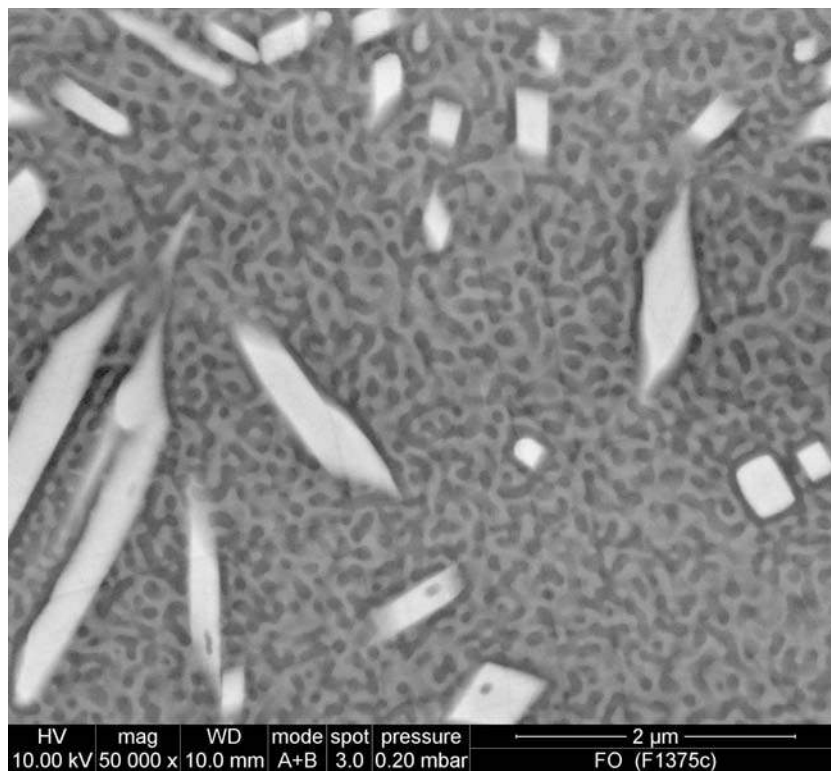


Figura 43. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FO. 50000 aumentos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

ivACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

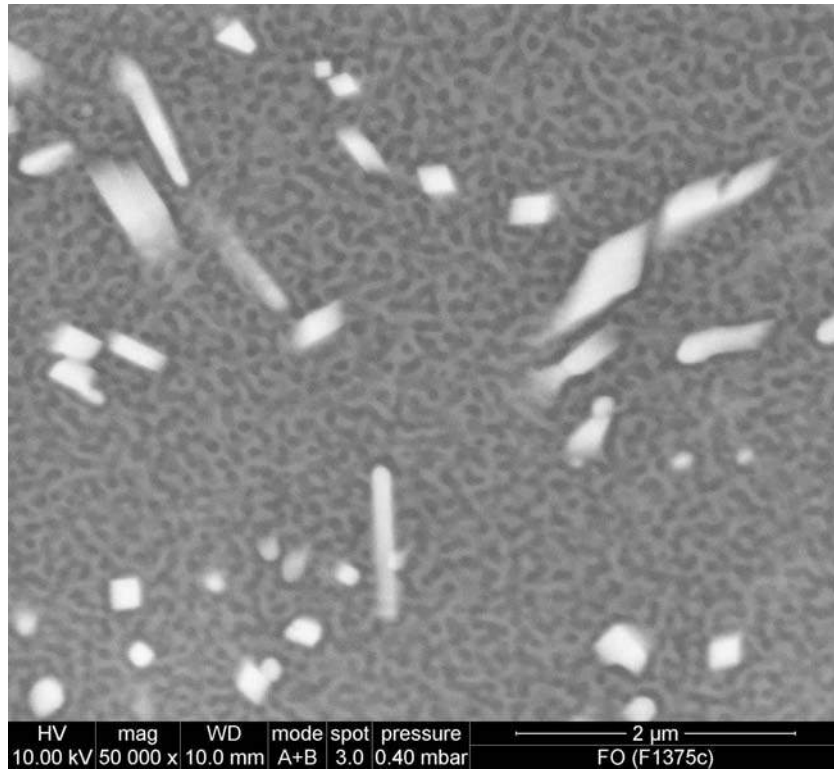


Figura 44. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FO. 50000 aumentos



FOSr-1

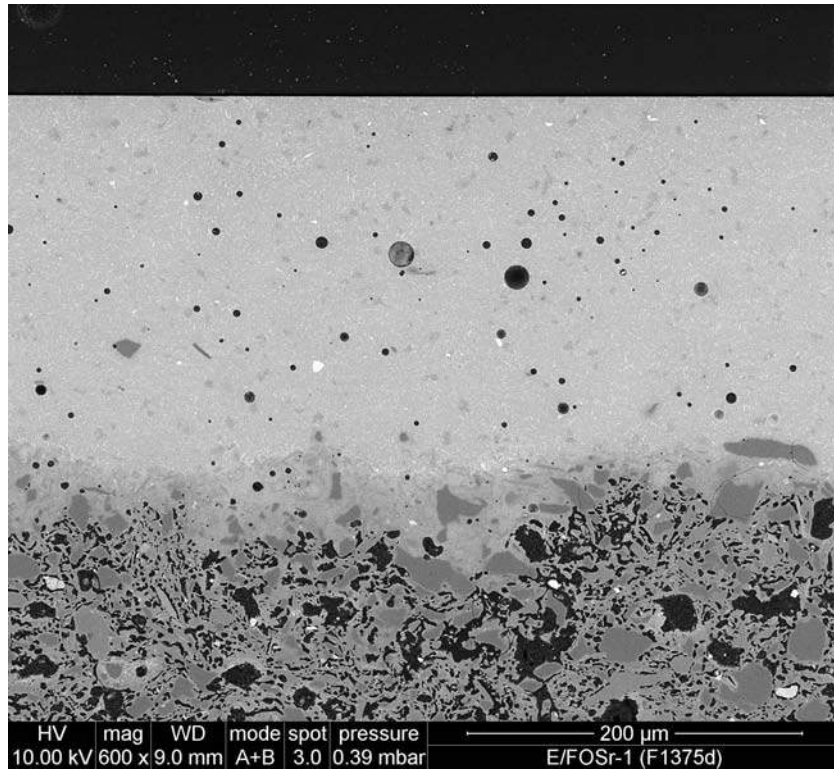


Figura 45. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr1. 600 aumentos

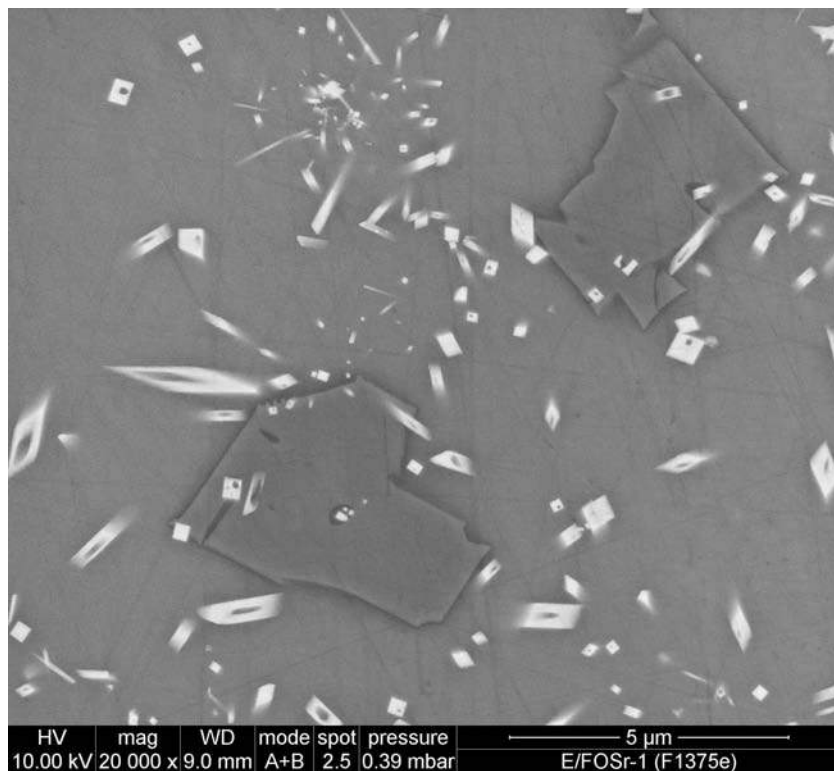


Figura 46. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr1. 20000 aumentos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

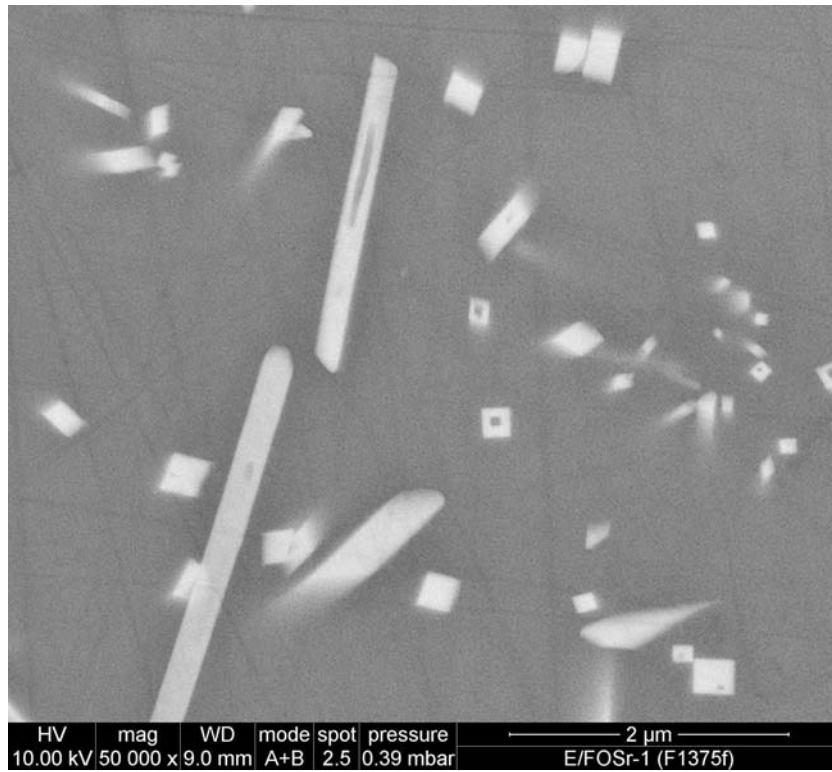


Figura 47. Observación MEB del vidrioado obtenido a partir de la frita FOSr1. 50000 aumentos

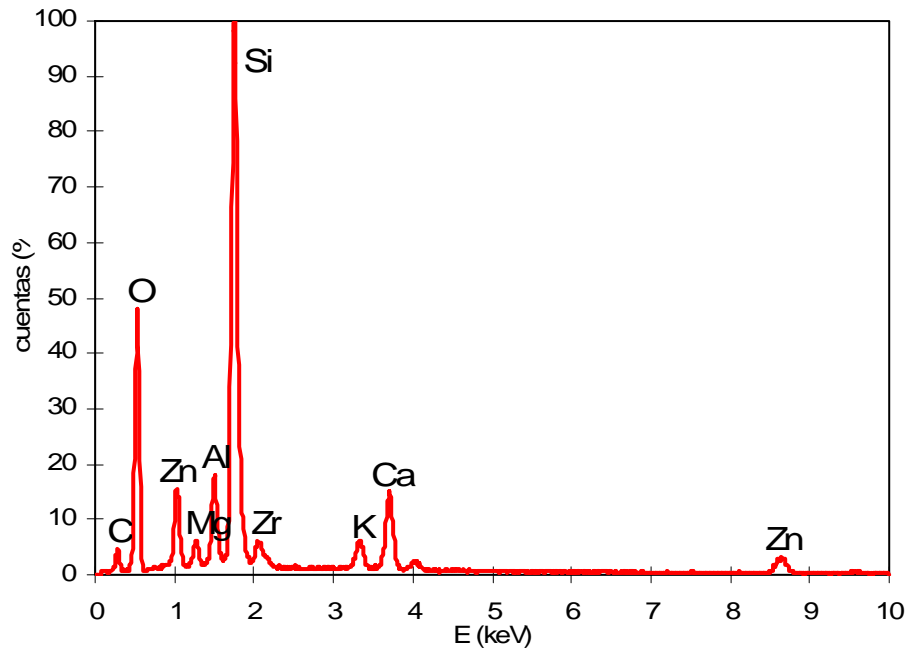


Figura 48. Análisis EDX global de la muestra FOSr1



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



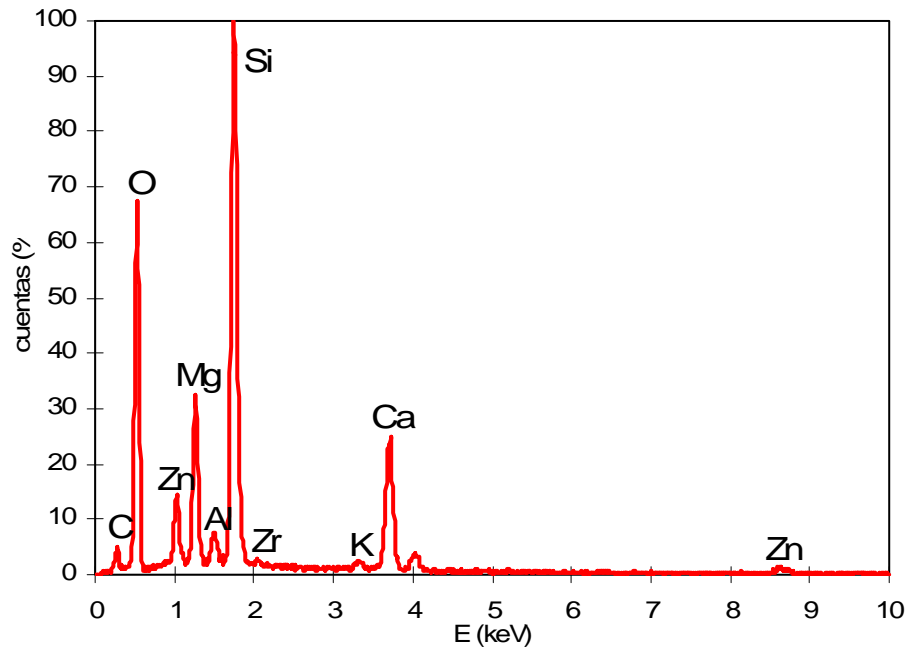


Figura 49. Análisis de las partículas tipo cuadrado en la Figura 46.



FOSr3

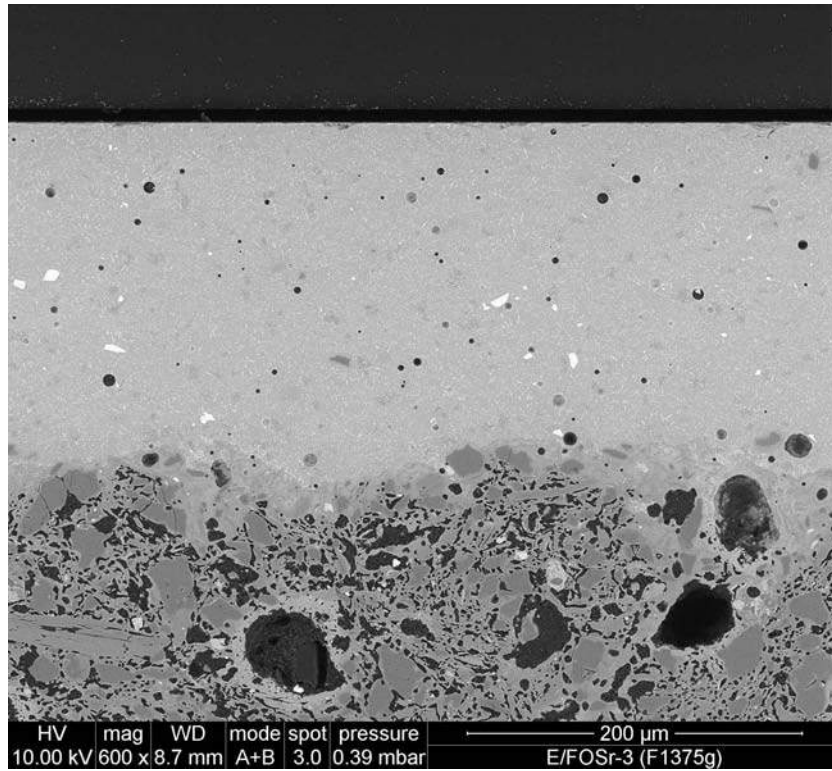


Figura 50. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr3. 600 aumentos

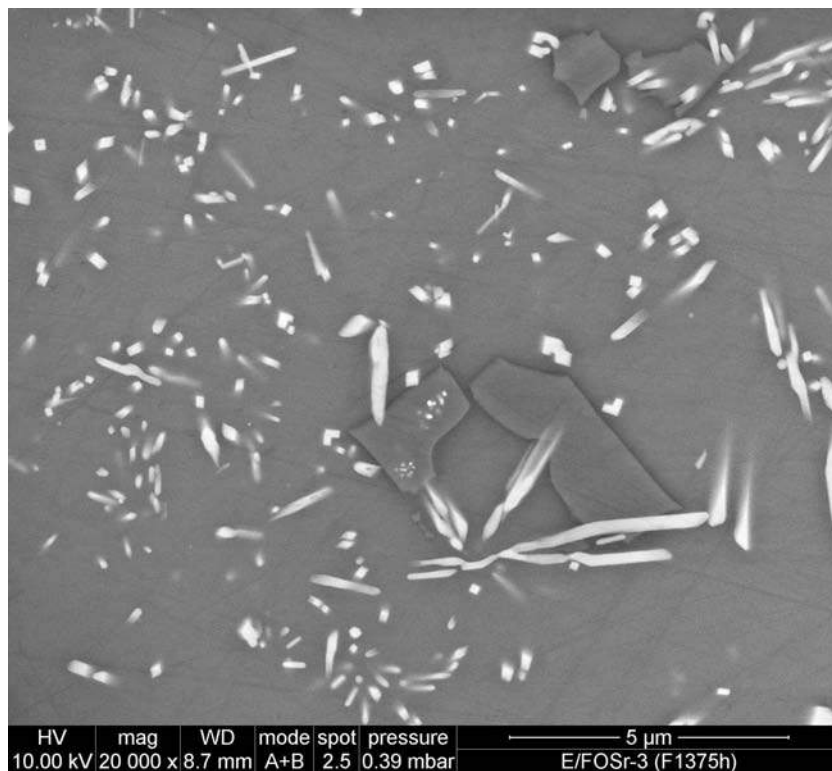


Figura 51. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr3. 20000 aumentos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL

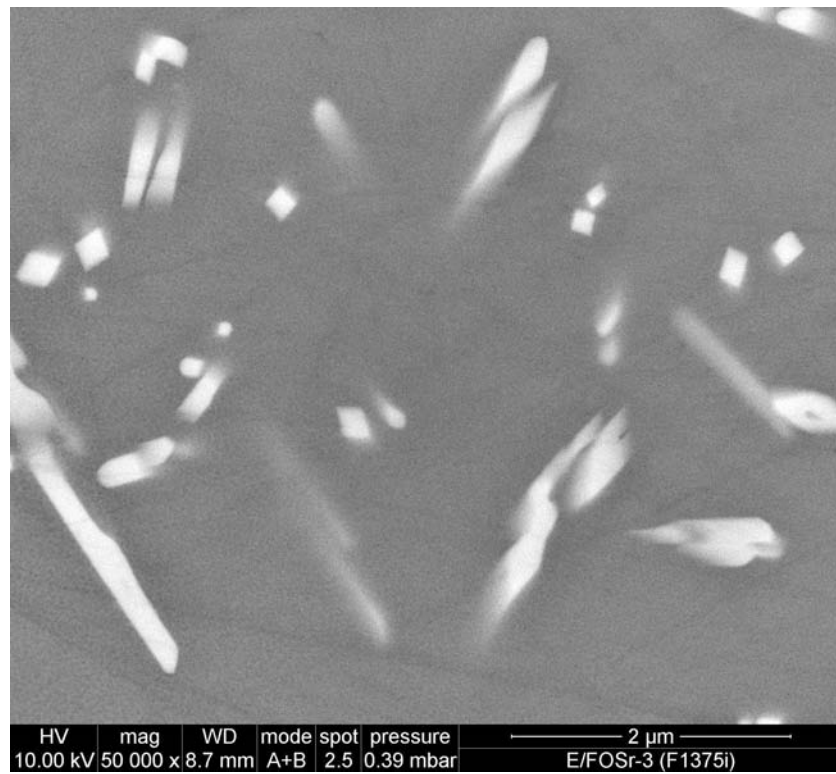


Figura 52. Observación MEB del vidriado obtenido a partir de la frita FOSr3. 50000 aumentos



E3.1 Recuperación de materias primas críticas de las corrientes residuales de los procesos cerámicos

Expediente: IMAMCA/2015/1

Título: Materias primas críticas en el sector cerámico.
Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de corrientes residuales- CRM Cerámica



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



Índice

1. Antecedentes	2
2. Identificar elementos en las corrientes residuales de interés por formar parte de las materias primas críticas (Tarea 3.1)	2
2.1. Emisiones de flúor.....	2
2.1.1. Caracterización del residuo de la depuración de gases.....	3
2.2. Efluentes líquidos.....	8
2.2.1. Caracterización de los residuos de las máquinas inkjet.....	9
2.3. Conclusiones.....	13
3. Establecer procedimientos para la extracción del elemento de la corriente residual (Tarea 3.2)	14
3.1. Flúor.....	14
3.1.1. Posibilidades de purificación del residuo con fluorita.....	14
3.2. Pigmentos.....	14
3.2.1. Acondicionamiento del residuo mediante calcinación.....	15
3.2.2. Utilización del residuo calcinado para colorear esmaltes cerámicos.....	16
3.2.3. Conclusiones.....	20
3.3. Conclusiones.....	20
4. Viabilidad de utilización en procesos productivos de los materiales recuperados (Tarea 3.3)	20
4.1. Residuo con fluorita.....	20
4.1.1. Estimación de la cantidad de fluorita que podría ser generada en el sector.....	20
4.1.2. Posibilidades de uso del residuo con fluorita.....	23
4.1.3. Estimación de la cantidad de fluorita que podría suministrar el sector.....	24
4.2. Residuo que contiene pigmentos.....	25
4.3. Conclusiones.....	25



1. Antecedentes

Este entregable corresponde a la Actividad 2.3 “Materias primas críticas en el sector cerámico. Establecimiento de alternativas y viabilidad de la recuperación de corrientes residuales”, de la línea de I+D nº2 Procesos Industriales sostenibles del PROMECE de 2015.

Concretamente el informe corresponde al entregable 3.1: “Recuperación de materias primas críticas de las corrientes residuales de los procesos cerámicos”. En él se exponen los resultados de los ensayos realizados con el objeto de recuperar elementos contenidos en las materias primas, consideradas por la Unión Europea como críticas, de las corrientes residuales de la fabricación cerámica.

Dado que se utilizan materias primas críticas en la fabricación cerámica, las corrientes residuales van a incorporar en su composición parte de dichas materias primas críticas, por lo que el objetivo de esta actividad es identificar en las corrientes residuales de los procesos de fabricación de baldosas cerámicas aquellos elementos que podrían ser recuperados por estar incluidos dentro de las materias primas críticas establecidas por la “EIP on Raw Materials”. Además, existen materias primas consideradas como críticas, que no se emplean en la fabricación cerámica, como es la fluorita, pero que se producen durante el procesado cerámico, debido a la presencia de flúor como impureza en las materias primas y su fácil eliminación en las corrientes gaseosas.

Esta actividad consistirá en la caracterización de las corrientes residuales, establecimiento de métodos de recuperación de los materiales de interés y posibilidades de uso en la industria cerámica o en otra industria, como es el caso de la fluorita.

2. Identificar elementos en las corrientes residuales de interés por formar parte de las materias primas críticas (Tarea 3.1)

Teniendo en cuenta las materias primas críticas establecidas por la Unión Europea, se han establecido diferentes corrientes residuales que podrían ser de interés, una de ellas son las emisiones ácidas de flúor, dado que la depuración de este elemento conlleva la generación de fluorita y otro es los residuos generados por las máquinas de decoración digital, las cuales contienen pigmentos cerámicos que a su vez contienen elementos de materias primas críticas que se han identificado con anterioridad en este proyecto.

2.1. Emisiones de flúor

Uno de los elementos que se emite por las corrientes gaseosas es el flúor, tal y como se pone de manifiesto en distintas publicaciones¹. Los métodos establecidos para la depuración de estos gases es la captura del flúor mediante óxido de calcio, generando de este modo un residuo considerado como tóxico y peligroso que contiene fluoruro cálcico, o fluorita, considerado por la Unión Europea como materia prima crítica.

Bionatur dispone de una solución específica que permite eliminar por completo (100%) la presencia del HF en las corrientes de gases contaminados. Es una solución práctica y efectiva, basada en el empleo de filtros móviles renovables, provistos del adsorbente de la familia HCA-W desarrollado y patentado por Bionatur.

Se trata de una solución que se aplica con éxito en diversas industrias y cuyos resultados han sido certificados por organismos de prestigio como el Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón (ITC) o el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)².

¹ E. Monfort, I. Celades, S. Gomar, F. Rueda, J. Martínez. Characterisation of acid pollutant emissions in ceramic tile manufacture. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol 50, 4, 179-184, Julio-Agosto 2011.

² <http://bionaturbiotech.com/depuracion-gases/hf>



2.1.1. Caracterización del residuo de la depuración de gases

Con el objeto de determinar las posibilidades de utilización del residuo procedente de las emisiones ácidas en la industria cerámica, se ha llevado a cabo una caracterización de un residuo. Para ello ha sido necesario identificar y contactar con empresas que disponen del sistema de depuración de contaminantes ácidos. La caracterización del residuo ha consistido en la realización de los siguientes ensayos:

Análisis Químico

La determinación del boro se ha llevado a cabo mediante una valoración potenciométrica utilizando NaOH 0.1N como valorante. La determinación del litio se ha realizado por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un espectrofotómetro. Para la determinación del flúor se ha disgregado la muestra mediante una fusión alcalina y se ha determinado el flúor por potenciometría con un electrodo selectivo de flúor. El resto de elementos se ha determinando mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas.

Determinación de sales solubles

Para la determinación de la solubilidad se realizó la extracción tomando 10 g. de muestra y 150 ml de agua en un matraz Erlenmeyer, y manteniéndolos en ebullición, a reflujo, durante una hora. A continuación, se dejó enfriar y se filtró. Sobre el filtrado se realizó la determinación de sodio, potasio, calcio y magnesio por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro. Los cloruros y los sulfatos se determinaron mediante cromatografía iónica, utilizando un cromatógrafo.

Identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas suministradas por el ICDD para fases cristalinas puras.

Observación de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDXA

La muestra se observó, fotografió y analizaron con la señal de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-ESEM Quanta 200 de FEI).

2.1.1.1. Resultados

A continuación en la figura 1 se muestra una fotografía del residuo caracterizado y los resultados de los diferentes ensayos realizados.



Figura 1. Residuo de los filtros de depuración de los hornos



Análisis Químico

En la siguiente tabla se indica el análisis químico del residuo obtenido de la depuración de los contaminantes ácidos

Muestra: ANÁLISIS RESIDUO FILTROS HORNO

CaO	62	%
SiO ₂	1,0	%
Al ₂ O ₃	0,3	%
Fe ₂ O ₃	0,22	%
B ₂ O ₃	<0,15	%
MgO	0,44	%
Na ₂ O	0,25	%
K ₂ O	0,46	%
TiO ₂	0,01	%
ZrO ₂	0,01%	
BaO	0,01	%
Li ₂ O	<0,01	%
PbO	0,20	%
ZnO	0,12	%
HfO ₂	<0,01	%
P ₂ O ₅	0,02	%
SrO	<0,01	%
MnO	<0,01	%
SeO ₂	0,07	%
Pérdida por calcinación a 900°C	7,63	%
S ⁽¹⁾	2,53	%
Cl	1,41	%
F	32,0	%

NOTA⁽¹⁾: El azufre expresado en forma de SO₃=6,3%



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Determinación de sales solubles

Los resultados de La determinación de las sales solubles se indican a continuación.

Fluoruros (F ⁻)	84 mg·Kg ⁻¹
Cloruros (Cl ⁻)	1,33 %
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	3,38 %
Calcio (Ca(II))	1,14 %
Magnesio (Mg(II))	344 mg·Kg ⁻¹
Sodio (Na(I))	0,13 %
Potasio (K(I)).....	0,35 %

Identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X

En la figura 2 se indica el difractograma obtenido para la muestra correspondiente al residuo de los filtros de horno. Como puede comprobarse, se han identificado diferentes fases cristalinas:

Fl= Fluorita (CaF₂)

Port = Portlandita (Ca(OH)₂)

An = Anhidrita (CaSO₄)

Ca = Calcita (CaCO₃)

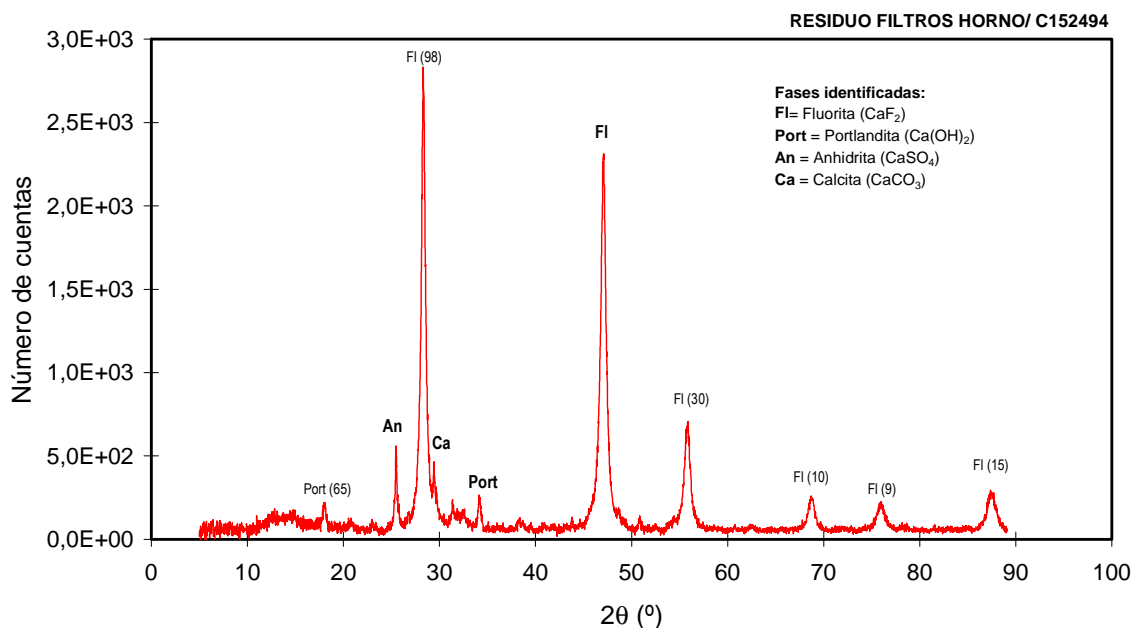


Figura 2. Difractograma obtenido para la muestra: Residuo filtro hornos.

Análisis racional para determinación del contenido en fases cristalinas

A partir del análisis químico y de la identificación de fases cristalinas se ha procedido a realizar un análisis racional, para ello se ha procedido del siguiente modo:



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

El flúor de la muestra se ha asignado a fluoruro cálcico, obteniéndose un contenido en fluorita de 65,8%. El azufre se ha asignado a sulfato cálcico, obteniéndose un 10,7% de sulfato cálcico, por lo tanto el análisis racional quedaría del siguiente modo:

CaF ₂	65,8	%
CaSO ₄	10,7	%
CaO (CaCO ₃ , Ca(OH) ₂)	10,28	%
Impurezas	4,52%	

Observación de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDXA

En la figura 3 se muestra una fotografía del polvo donde se pueden observar partículas de diferentes tamaño. El análisis de las partículas indica que se trata mayoritariamente de fluoruro cálcico, siendo muy difícil distinguir entre el fluoruro cálcico y el sulfato cálcico. Se podían observar partículas de diferente tamaño y morfología. En las figuras 4 y 5 se muestran micrografías realizadas a mayores aumentos. En la figura 5 se observa claramente dos tipos de partículas, la de la derecha, con cantos más vivos cuyo análisis (figura 6) indica que presenta menor cantidad de flúor, lo cual indica que ha reaccionado menos y posiblemente se trate de carbonato o hidróxido de calcio. La partícula de la izquierda presenta un aspecto diferente, parece recubierta de pequeñas partículas en su superficie, el análisis de esta partícula (figura 7) indica un mayor contenido en flúor, lo cual pone de manifiesto que se trata de una partícula de óxido de calcio reaccionada en mayor proporción.

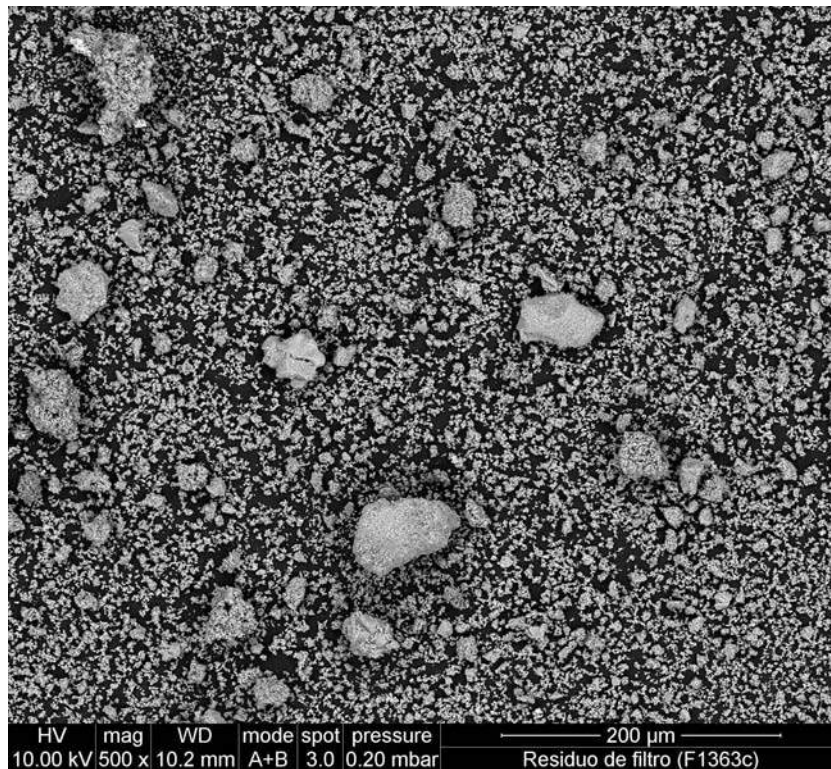


Figura 3. Observación mediante MEB del polvo correspondiente al residuo del filtro de los hornos



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

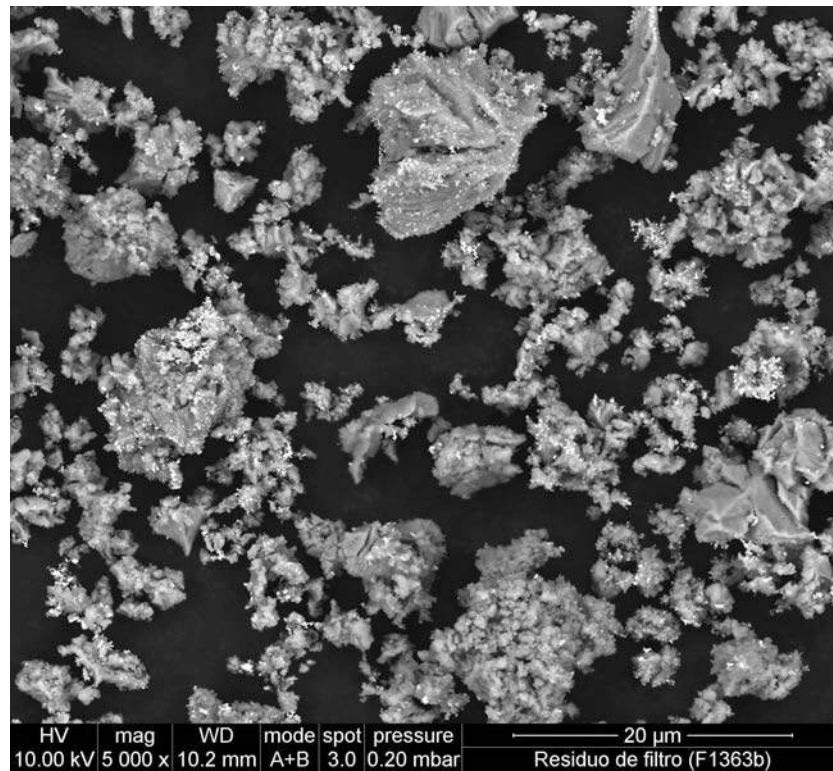


Figura 4. Micrografía del polvo de filtro de hornos realizada a mayores aumentos

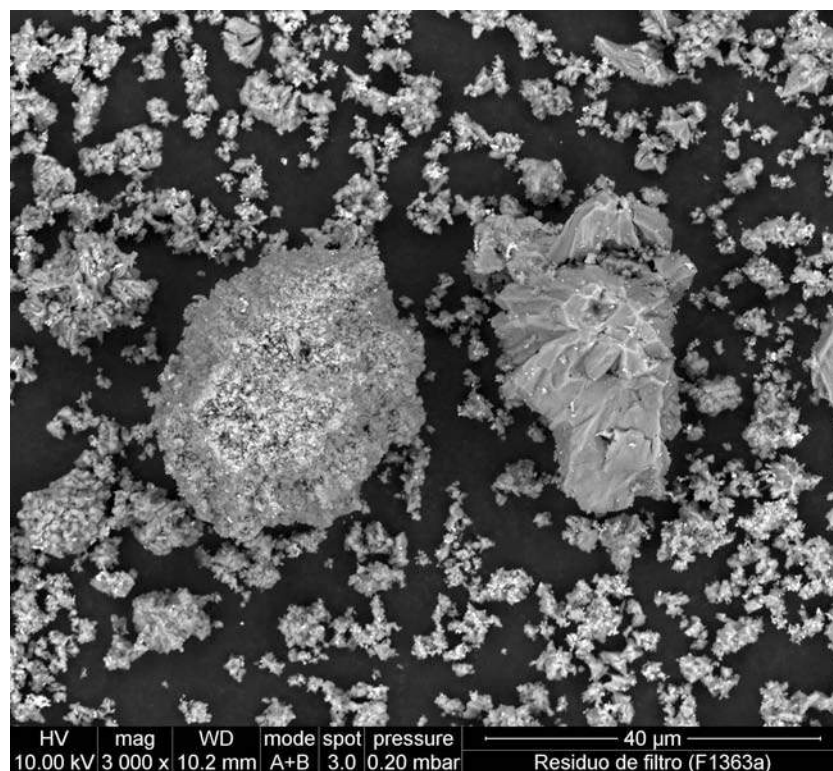


Figura 5. Micrografía del polvo de filtro de hornos realizada a mayores aumentos, donde se observan dos partículas, la de la izquierda reaccionada en mayor proporción que la de la derecha.



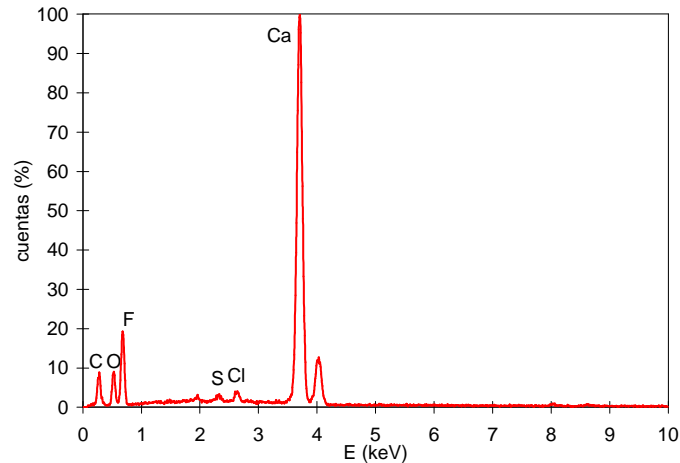


Figura 6. Análisis de la partícula situada a la derecha de la micrografía en la figura 5.

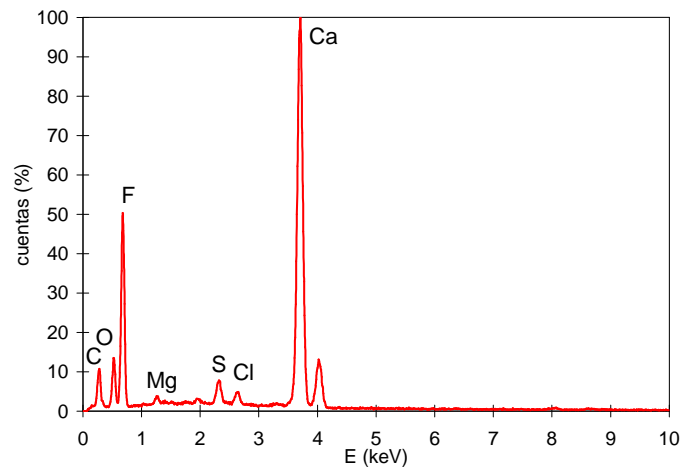


Figura 7. Análisis de la partícula situada a la izquierda de la micrografía en la figura 5.

2.2. Efluentes líquidos

Se han identificado como focos importantes de residuos que contienen materias primas críticas los residuos procedentes de las máquinas de decoración inkjet. Dado que esta tecnología es muy novedosa, dependiendo del tipo de empresa, los sistemas de tratamiento de dichos residuos son diferentes, en algunos casos se recogen por separado del resto de residuos y se eliminan del proceso dado a su alta carga orgánica. En otros casos se vierten a los residuos procedentes de la etapa de esmaltado.

Tras realizar un análisis de las diferentes posibilidades se tomaron muestras de tres empresas que gestionaba de forma diferente el residuo.

Empresa A: vertía el residuo directamente a las canaletas procedentes de la sección de esmaltado. En este caso se tomó una muestra del residuo en la canaleta.

Empresa B: debido a que la presencia del residuo en las aguas que luego utilizan en el atomizador eran causa de defectos, esta empresa almacenaba los residuos de limpieza de la inkjet en tanques que luego eran gestionados como residuos peligrosos. Esta empresa suministró agua de dos plantas diferentes.

Empresa C: en este caso se tomó una muestra del material residual de la limpieza de los cabezales.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

La **empresa A** suministró una muestra tomada de una pequeña balsa de la línea de esmaltado, de modo que su concentración era máxima, no había dilución, a la muestra se le denominó:

- **Muestra A.1. Línea de esmaltado.**

La **empresa B** suministró dos muestras de dos plantas diferentes, estas muestras fueron recogidas de las balsas de almacenamiento de este tipo de residuos.

- **Muestra B.1:** AGUA PLANTA PAVIMENTO
- **Muestra B.2:** AGUA PLANTA REVESTIMIENTO

La **empresa C** suministró una muestra correspondiente a un residuo procedente de la limpieza de los cabezales. En este caso a la muestra se le denominó:

- **Muestra C.1: Inkjet**

Las muestras eran muestras líquidas que presentaban sólidos en suspensión. A continuación se muestran los ensayos de caracterización de cada una de las muestras.

2.2.1. Caracterización de los residuos de las máquinas inkjet

Muestra A.1: LÍNEA ESMALTADO

Para la caracterización de la muestra, en primer lugar, se determinó el contenido en sólidos:

Contenido en sólidos.....	16,6	%
---------------------------	------	---

Posteriormente se separaron la fracción sólida y la fracción líquida mediante centrifugación y filtración a vacío. En la fracción líquida se determinó el boro y en la fracción sólida se llevó a cabo el análisis químico.

La determinación de boro se llevó a cabo mediante espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) utilizando un espectrómetro modelo "Direct Reading Echelle" de la firma Leeman Labs, Inc.

Determinación de boro en la fracción líquida de la muestra **A.1 LÍNEA ESMALTADO**

B (Fracción líquida)	10,0	mg·L ⁻¹
----------------------------	------	--------------------

La determinación de la composición química de la fracción sólida se llevó a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas.

En este caso la única materia prima crítica que contiene es el boro. La cantidad de pigmento que se purga de las máquinas inkjet debe ser tan baja que no lleguen a detectarse los componentes del pigmento en la toma de muestra de la línea de esmaltado.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Análisis químico de la fracción sólida de la muestra **A.1 LÍNEA ESMALTADO**

SiO ₂	47,6	%
Al ₂ O ₃	16,1	%
B ₂ O ₃	2,39	%
Fe ₂ O ₃	0,29	%
CaO	6,56	%
MgO	1,36	%
Na ₂ O	2,55	%
K ₂ O	2,86	%
TiO ₂	0,35	%
ZrO ₂	5,92	%
BaO	3,89	%
Li ₂ O	<0,01	%
PbO	0,40	%
ZnO	5,26	%
HfO ₂	0,12	%
P ₂ O ₅	0,33	%
SrO	0,08	%
MnO	0,03	%
Pérdida por calcinación a 900°C	3,71	%
Cl	0,33	%
SO ₃	0,07	%

Muestra B.1: AGUA PLANTA PAVIMENTO

Para la caracterización de la muestra, en primer lugar se procedió a realizar la separación de la fracción sólida mediante centrifugación y posterior filtración a vacío, pero debido a las características de la muestra no se pudo realizar la separación de las fracciones, por lo que, para obtener la fracción sólida de la muestra, se procedió a la calcinación de la misma para poder realizar el análisis de dicha fracción. La calcinación se llevó a cabo en un horno de laboratorio sometiendo la muestra a una temperatura máxima de 600°C. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Pérdida por calcinación a 600°C.....	81,4	%
--------------------------------------	------	---

Por lo que el residuo obtenido de la calcinación es un 18,6%, que es sobre el que se realizó el análisis químico.

El residuo obtenido se recogió y se procedió a la determinación de su composición química, que se llevó a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

onda, utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Análisis químico de la **muestra B.1 AGUA PLANTA PAVIMENTO** calcinada a **600°C**

SiO ₂	15,8	%
Al ₂ O ₃	7,2	%
Fe ₂ O ₃	10,7	%
CaO	0,06	%
MgO	0,01	%
Na ₂ O	1,51	%
K ₂ O	0,04	%
TiO ₂	0,06	%
ZrO ₂	16,0	%
BaO	0,05	%
PbO	0,01	%
ZnO	12,2	%
HfO ₂	0,32	%
P ₂ O ₅	0,06	%
SrO	<0,01	%
V ₂ O ₅	<0,01	%
Cr ₂ O ₃	21,6	%
Co ₃ O ₄	10,0	%
NiO	3,0	%
CuO	<0,01	%
SnO ₂	<0,01	%
Bi ₂ O ₃	<0,01	%
SO ₃	0,05	%
Pérdida por calcinación a 900°C	0,90	%
Cl	<0,01	%

NOTA: Debido a que el análisis se ha realizado sobre la muestra calcinada, para conocer la concentración de cada elemento en la muestra original, hay que tener en cuenta el valor del residuo obtenido en el proceso de tratamiento.

Muestra B.2: AGUA PLANTA REVESTIMIENTO

Para la caracterización de la muestra, en primer lugar se determinó el contenido en sólidos de la misma. Para ello, se tomó una porción de muestra homogénea y se sometió a secado hasta peso constante. El ensayo se realizó por duplicado y a continuación se muestra el resultado obtenido:



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



Contenido en sólidos..... <0,5 %

Debido al bajo contenido en sólidos obtenido, no se pudo realizar la caracterización de la fracción sólida porque no se disponía de suficiente cantidad de muestra para realizar el análisis de forma adecuada, y además, los valores respecto a la concentración total no serían relevantes, por ello, únicamente se caracterizó la fracción líquida.

Para la obtención de la fracción líquida, la muestra se sometió a centrifugación y posterior filtración a vacío utilizando un filtro con un tamaño de poro de 0,45 µm. En la fracción líquida obtenida se determinaron los siguientes elementos: Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, V, Zn y Zr.

La determinación de Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama, utilizando un espectrómetro modelo Analyst de la firma Perkin-Elmer.

Los elementos Sn, V y Zr se determinaron por espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando un espectrómetro modelo Direct Reading Echelle de la firma Leeman Labs, Inc.

A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Caracterización de la fracción líquida de la muestra **B.2 AGUA PLANTA REVESTIMIENTO**.

Co.....	3,4	mg·L ⁻¹
Cr	<0,2	mg·L ⁻¹
Cu	<0,2	mg·L ⁻¹
Fe	<0,2	mg·L ⁻¹
Mn	<0,2	mg·L ⁻¹
Ni.....	<0,2	mg·L ⁻¹
Sn.....	1,7	mg·L ⁻¹
V	0,4	mg·L ⁻¹
Zn.....	2,8	mg·L ⁻¹
Zr.....	<0,3	mg·L ⁻¹

Muestra C.1: INKJET

Para la caracterización de la muestra, debido a las características de la muestra, no se pudo realizar la separación de la fracción líquida y de la sólida mediante centrifugación y filtración a vacío, por lo que, se procedió a la calcinación de la muestra para poder realizar el análisis de la fracción sólida. La calcinación se llevó a cabo en un horno de laboratorio sometiendo la muestra a una temperatura máxima de 500°C. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Pérdida por calcinación a 500°C..... 99,2 %

Por lo que el residuo obtenido de la calcinación es un 0,8%, y sobre dicho residuo se realizó el análisis químico.

La determinación de la composición química del residuo se llevó a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando materiales de referencia



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



que garantizan la trazabilidad de las medidas. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Análisis químico de la muestra **C.1 INKJET** calcinada a **500°C**

SiO ₂	10,7	%
Al ₂ O ₃	3,57	%
Fe ₂ O ₃	3,87	%
CaO	14,6	%
MgO	4,17	%
Na ₂ O	1,61	%
K ₂ O	0,42	%
TiO ₂	0,10	%
ZrO ₂	4,17	%
BaO	1,37	%
PbO	0,18	%
ZnO	4,57	%
HfO ₂	0,08	%
P ₂ O ₅	0,64	%
SrO	0,12	%
MnO	<0,01	%
SO ₃	18,2	%
V ₂ O ₅	3,77	%
Cr ₂ O ₃	4,47	%
Co ₃ O ₄	2,38	%
CuO	0,04	%
MoO ₃	0,10	%
SnO ₂	2,02	%
Bi ₂ O ₃	8,14	%
Pr ₆ O ₁₁	0,40	%
Y ₂ O ₃	0,01	%
Pérdida por calcinación a 900°C	10,3	%

2.3. Conclusiones

Se han establecido dos tipos de residuos susceptibles de ser utilizados para recuperar los elementos contenidos en las materias primas críticas que se indican a continuación

El flúor, que forma parte de las corrientes gaseosas del proceso de cocción de productos cerámicos

Pigmentos cerámicos, que contienen elementos de las materias primas consideradas como críticas.



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



3. Establecer procedimientos para la extracción del elemento de la corriente residual (Tarea 3.2)

Se llevarán a cabo ensayos para determinar los procedimientos necesarios para la extracción de los elementos identificados de las corrientes residuales, estableciendo aquellos que sean técnicamente viables.

3.1. Flúor

La extracción del flúor de las corrientes gaseosas ha sido tratada por diferentes investigadores, habiendo equipos en el sector capaces de recuperar el flúor en forma de fluorita de la corriente residual³. Sin embargo, no existen estudios sobre la optimización de las condiciones de trabajo de estos equipos con el objeto de mejorar la captura del flúor, de modo que se obtengan residuos con mayor contenido en fluorita. Uno de los posibles estudios es el desarrollo de óxidos de calcio con elevada reactividad, los cuales deberán presentar pequeño tamaño de partícula, poco hidratados y carbonatados.

3.1.1. Posibilidades de purificación del residuo con fluorita

Como ya se ha podido comprobar, el residuo con fluorita contiene cantidades importantes de sulfato que deberían ser eliminadas, además el contenido en fluorita es demasiado bajo para ser utilizada en otros sectores. Una posibilidad sería el lavado de la muestra, dado que los sulfatos son más solubles que la propia fluorita. Considerando que se eliminaran todos los sulfatos, el contenido en fluorita ascendería únicamente el 74,3% de CaF_2 , por lo que se considera necesario eliminar también los materiales que contienen calcio sin reaccionar, como el carbonato cálcico y el hidróxido de calcio. Una posibilidad sería tratar el residuo como se trata en la industria de extracción de la fluorita.

La fluorita que se utiliza en procesos industriales debe ser sometida a un proceso de beneficiación, dado que se presenta acompañada de silicatos, carbonatos y óxidos. Para la obtención de concentrados comerciales, más de 95 % de CaF_2 , el mineral se procesa en plantas de flotación donde se usa ácido oleico como colector de la fluorita. Para que el ácido oleico actúe selectivamente es común el uso de reactivos depresores: silicato de sodio, tanino y carbonato de sodio. Estos agentes tienen un efecto dispersante que se evidencia en la separación de sólido-líquido sobre las colas de las plantas⁴.

3.2. Pigmentos

De los diferentes residuos ensayados, aquellos que pudieron ser separados mediante filtración se estableció como método de separación las membranas y se ensayarán en el proyecto PROMECE-Sostenibilidad.

Los residuos con alta carga de orgánicos que no podían ser separados, se investigó la posibilidad de sacar los elementos metálicos mediante procesos electroquímicos⁵, habiendo establecido contacto con una universidad⁶ que estaría interesada en hacer ensayos con estos residuos. Sin

³ MALLOL GASCH, G.; MONFORT GIMENO, E.; BUSANI, G.; LEZAUN NAVARRO, F.J. Depuración de los gases de combustión en la industria cerámica. 2ª. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2001.

⁴ P. E. Sarquís, M. González, A. Moyano y V. Bazán. Coagulación de finos en la flotación de la fluorita *Revista de Metalurgia*. 47 (3), Mayo-Junio, 205-211, 2011. ISSN: 0034-8570, eISSN: 1988-4222.

⁵ K. Ju" ttner, U. Galla, H. Schmieder. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2575–2594

⁶ Célia Ferreira, Pernille Jensen, Lisbeth Ottosen, Alexandra Ribeiro. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electrochemical process. *Engineering Geology* 77 (2005) 339–347



embargo, las experiencias realizadas en este tema hacen pensar que el proceso será muy complicado debido a que hay gran variedad de elementos metálicos juntos, lo cual dificulta el proceso de separación.

Otras de las vías investigadas fue la calcinación del pigmento y la utilización de este material para colorear esmaltes, a continuación se indica el trabajo realizado.

3.2.1. Acondicionamiento del residuo mediante calcinación

Para la realización de esta parte del trabajo se utilizó la **muestra B.1 AGUA PLANTA PAVIMENTO**, debido, únicamente al mayor contenido en sólidos que presentaba.

El residuo, una vez homogeneizado, se secó durante un mínimo de 24 horas en una estufa de laboratorio a 110°C.

Posteriormente se procedió a su calcinación en un horno eléctrico de laboratorio según el siguiente ciclo:

- Calentamiento a una velocidad de 5°C/min desde la temperatura ambiente hasta 500°C.
- Permanencia a 500°C durante 30 minutos.
- Calentamiento a una velocidad de 15°C/min desde 500°C hasta 1000°C.
- Permanencia a 1000°C durante 30 minutos.
- Enfriamiento lento desde 1000°C hasta la temperatura ambiente.

En la figura 8 se muestra el aspecto del residuo tras la calcinación.

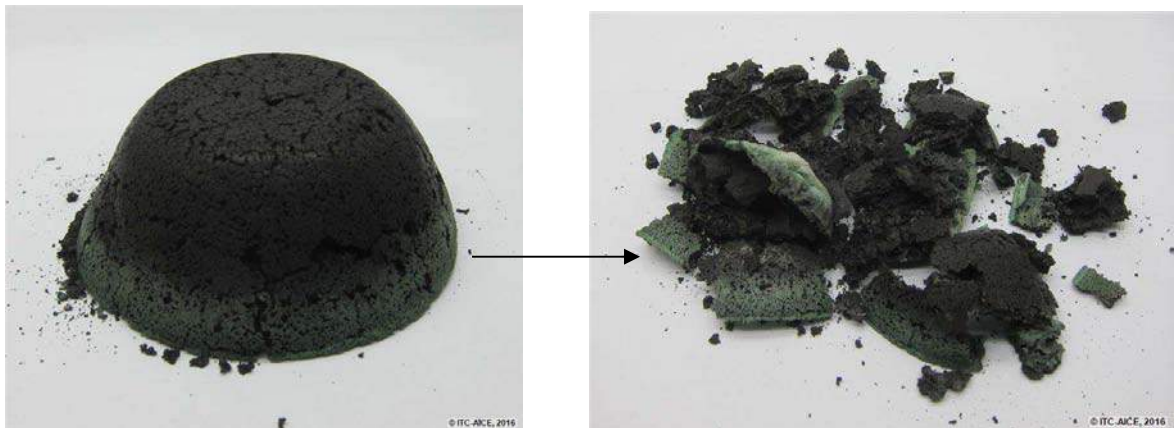


Figura 8. Aspecto de la muestra a ensayar tras su calcinación a 1000°C

Como puede apreciarse en las fotos anteriores, la muestra obtenida tras la calcinación no presentaba un aspecto homogéneo. En consecuencia se decidió desmenuzar la muestra obtenida y someterla de nuevo al ciclo de cocción descrito previamente, asegurando de este modo la completa calcinación de la muestra a ensayar. En la figura 9 se muestra el aspecto final del residuo calcinado.





Figura 9. Aspecto de la muestra tras una segunda calcinación a 1000°C

3.2.2. Utilización del residuo calcinado para colorear esmaltes cerámicos

Se ensayaron dos tipos de composiciones de esmalte:

- Esmaltes para la fabricación de revestimiento por monococción
- Esmaltes para la fabricación de pavimento

3.2.2.1. Esmaltes para la fabricación de revestimiento por monococción

La muestra de residuo calcinado se introdujo en dos composiciones de esmalte que daban lugar a vidriados con diferente acabado: un vidriado opaco y brillante, y un vidriado transparente y brillante.

Las composiciones ensayadas se muestran en la tabla 1. Cada preparación se llevó a cabo molturando el sólido vía húmeda, a un contenido en sólidos del 70% en peso, en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, empleando como ligante carboximetilcelulosa sódica y como desfloculante tripolifosfato sódico, ambos en una proporción del 0,3% en peso respecto al sólido.

Tabla 1. Composición de los esmaltes ensayados

Materias primas	E/B-5RT	E/C-5RT
Frita opaca	87	--
Frita transparente	--	87
Residuo calcinado	5	5
Caolín	8	8

Las suspensiones de esmalte se aplicaron sobre soporte cocido azulejo de cocción roja engobado mediante un aplicador con una abertura de 600 μm aproximadamente. El aplicador es movido sobre la superficie del soporte utilizando un sistema que lo empuja a una velocidad constante.

Las probetas esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio, siendo el ciclo térmico empleado el indicado a continuación:

1. Subida rápida hasta 500°C.
2. Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima (T_{máx}).



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

3. Permanencia a la $T_{\text{máx}}$ durante seis minutos.
4. Enfriamiento rápido desde $T_{\text{máx}}$ hasta 590°C.
5. Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
6. Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

Se ensayaron diferentes temperaturas máximas: 1060, 1080 y 1100°C .

Las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa, Macbeth modelo Color-Eye 7000A. Las condiciones de medida del equipo fueron:

- Iluminante estándar CIE D65.
- Observador estándar CIE 10°.
- Componente ultravioleta incluida.
- Componente especular incluida.

Las medidas se realizaron utilizando el sistema de coordenadas cromáticas CIELab, cuyo significado es:

- L^* : Eje de luminosidad ($L^* = 100$ blanco, $L^* = 0$ negro).
- a^* : Eje rojo – verde ($a^* > 0$ rojo, $a^* < 0$ verde).
- b^* : Eje amarillo – azul ($b^* > 0$ amarillo, $b^* < 0$ azul).

Asimismo, se determinó el brillo de las superficies vidriadas, utilizando un reflectómetro, y realizando las medidas con un ángulo de 60°.

En la tablas 2 y 3 se muestran las coordenadas cromáticas correspondientes a los vidriados obtenidos con cada uno de estos esmaltes. En dichas tablas se han incluido también los valores de índice de blancura y amarillez correspondientes, así como el brillo de los vidriados.

Los dos esmaltes ensayados dan lugar a vidriados de aspecto homogéneo y estable para un rango de cocción bastante ancho, apreciándose únicamente pequeños pinchados a la temperatura más alta de cocción.

Tabla 2. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos con el esmalte E/B-5RT

Temperatura (°C)	L^*	a^*	b^*	Brillo
1060	51,1	1,93	2,70	95
1080	50,3	1,66	2,13	98
1100	50,6	1,52	2,04	100



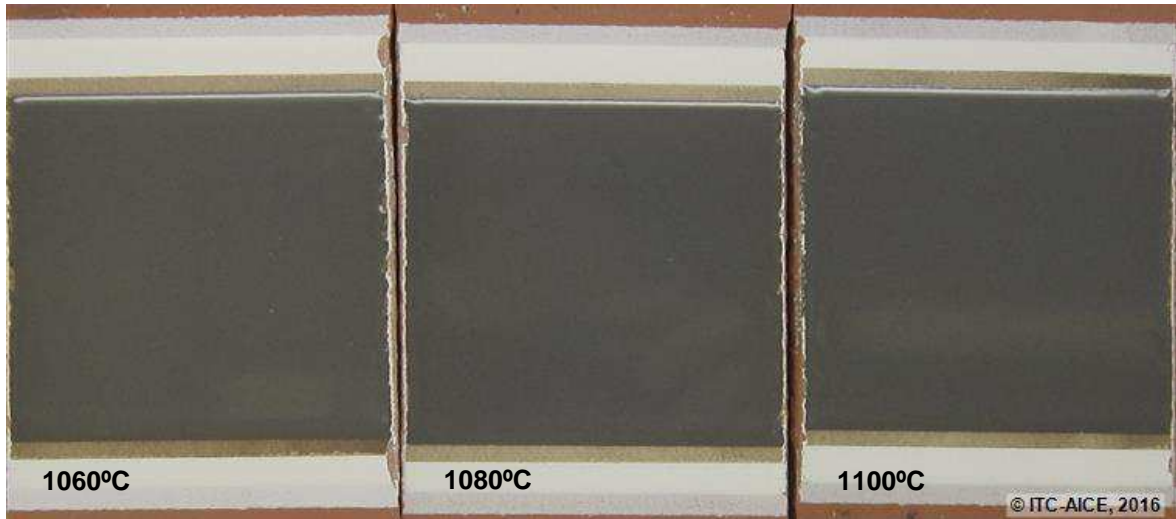


Figura 10. Aspecto del vidriado obtenido con el esmalte E/B-5RT para diferentes temperaturas de cocción

Tabla 3. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos con el esmalte E/C-5RT

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	Brillo
1060	33,2	1,37	3,43	96
1080	33,3	1,36	3,54	97
1100	33,4	1,28	3,59	97

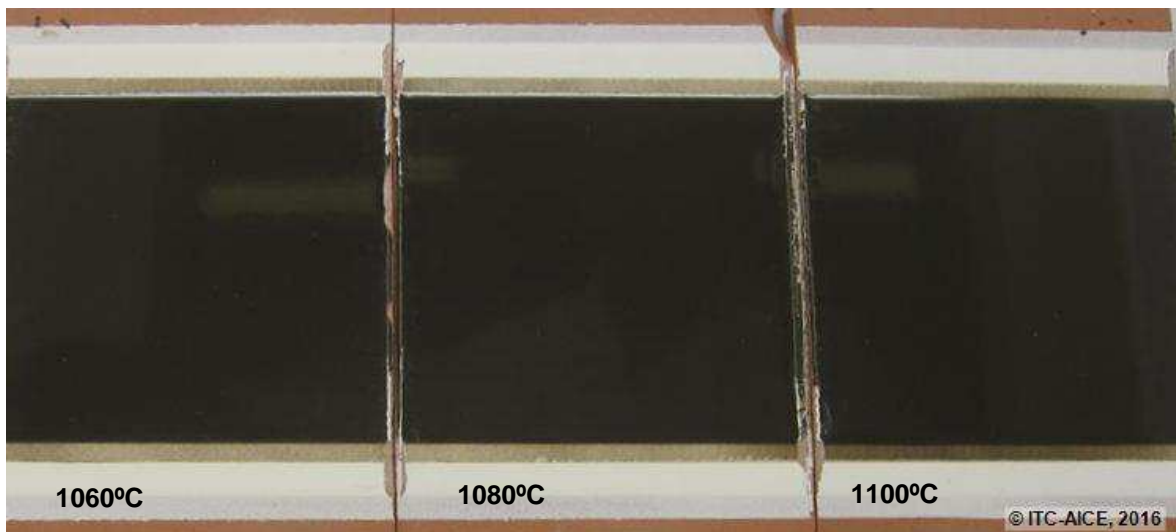


Figura 11. Aspecto del vidriado obtenido con el esmalte E/C-5RT para diferentes temperaturas de cocción

3.2.2.2. Esmalte para la fabricación de pavimento

En este caso la muestra de residuo calcinada se introdujo en la composición de un esmalte para la obtención de gres porcelánico que da lugar a un vidriado satinado y blanquecino (tabla 4).



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

Tabla 4. Composición del esmalte de pavimento ensayado

Materias primas	E/B-5RT
Frita mate Ca-Zn	28,4
Wollastonita	18,9
Nefelina	24,6
Corindón	4,8
Cuarzo	4,8
Silicato de circonio	5,7
Residuo calcinado	5
Caolín	8

El esmalte se preparó del modo descrito anteriormente y se aplicó sobre soporte crudo de gres porcelánico mediante un aplicador con una abertura de 400 μm aproximadamente. Las probetas esmaltadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio según el ciclo térmico descrito en el apartado anterior. Las temperaturas máximas ensayadas en este caso fueron: 1180, 1200 y 1120°C .

Los vidriados obtenidos se caracterizaron de nuevo mediante la determinación de sus coordenadas cromáticas, los índices de color y blancura y el brillo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5. En la figura 3 se muestra el aspecto de los vidriados obtenidos. De nuevo se concluye que el residuo ensayado puede utilizarse para la obtención de vidriados para la fabricación de gres porcelánico

Tabla 5. Coordenadas cromáticas, índices de blancura y amarillez y brillo de los vidriados obtenidos con el esmalte E/B-5RT

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo
1180	35,8	-2,03	-0,67	15,3	-6,1	12
1200	36,4	-2,49	-1,37	22,3	-9,7	14
1220	36,4	-2,89	-1,70	25,5	-11,8	14

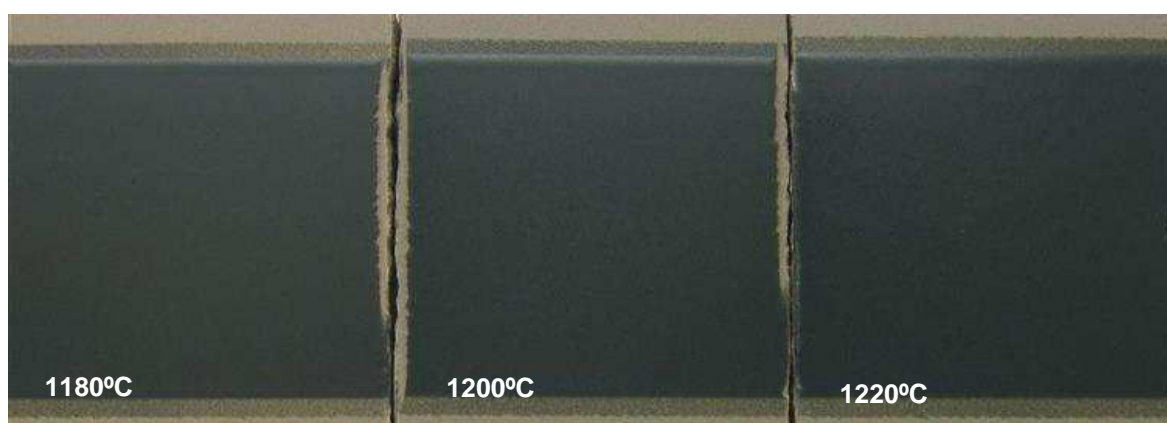


Figura 12. Aspecto del vidriado obtenido con el esmalte E/B-5RT para diferentes temperaturas de cocción



3.2.3. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que es posible utilizar un residuo procedente de la etapa de esmaltado y decoración para la obtención de esmaltes para la fabricación de revestimiento por monococción y para la fabricación de gres porcelánico.

Los esmaltes obtenidos, además de presentar un comportamiento reológico adecuado para su correcta aplicación, dan lugar a vidriados homogéneos con un amplio rango de cocción.

3.3. Conclusiones

Los sistemas de depuración de flúor permiten la obtención directa de la fluorita que podría ser utilizada en otros procesos productivos.

En cuanto a los pigmentos, aquellos residuos de tintas con mayor cantidad de carga orgánica deberían ser calcinados, obteniéndose de este modo un material con una tonalidad negra que puede ser utilizado como pigmento en productos de bajo valor añadido.

Los residuos de la decoración inkjet que son mayoritariamente agua, procedente del lavado de la cinta transportadora, contienen los elementos de los pigmentos en disolución, en este caso se plante la posibilidad de separar los elementos mediante membranas.

4. Viabilidad de utilización en procesos productivos de los materiales recuperados (Tarea 3.3)

Teniendo en cuenta la información obtenida en la tarea 3.2, elemento recuperado, compuesto del que forma parte, pureza, estimación de cantidades que podrían llegar a producirse, etc. y la necesidad de esos materiales en otros procesos productivos, se ha establecido la viabilidad técnica de la recuperación de los elementos considerados.

4.1. Residuo con fluorita

4.1.1. Estimación de la cantidad de fluorita que podría ser generada en el sector

4.1.1.1. Determinación de la cantidad de flúor emitido por los soportes cerámicos

Experimental

Con el objeto de determinar la cantidad de flúor emitida por los soportes cerámicos se procedió a realizar un estudio de las emisiones, comprobándose que los soportes emiten flúor principalmente a partir de los 900°C, siendo la cantidad emitida función del tipo de composición y de la temperatura a la cual se realice la cocción. Dado que las emisiones de flúor van a depender en gran medida de la temperatura de cocción de otros factores, como conformado de la pieza, etc., se utilizó para cuantificar las emisiones la determinación del flúor en baldosas crudas y tras ser sometidas a la cocción, considerándose este método el más adecuado. Se realizaron ensayos sobre diferentes composiciones, tomándose como dato para el cálculo un valor medio de todos los ensayos realizados

Estudio de las emisiones

El estudio de emisiones se llevó a cabo mediante la técnica analítica TG-DSC-QMS-FTIR o Evolved Gas Analysis. Dicha técnica consta de un equipo termogravimétrico con señal de Calorimetría de Análisis Diferencial (DSC) al que se han acoplado un infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) y un espectrómetro de masas (QMS).

Los ensayos se realizaron utilizando un equipo TG-DSC de la firma Netzsch modelo STA 449 C JUPITER. Este equipo, que permite alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 1400°C, está



acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolo modelo QMS 403 Aëolos® y a un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo TGA-IR (BRUKER).

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Crisol de alúmina para grandes cantidades de muestra.
- Masa de muestra utilizada: 0,5 gramos para las muestras pulverulentas (M-1, M-2 y M-3) y entre 100-300 microgramos en el caso de los aditivos (muestras M-4 y M-5).
- Atmósfera dinámica de aire con un caudal de 50 ml/min y utilizando como gas de protección Helio con un caudal de 25 ml/min.
- Velocidad de calentamiento 10°C/min hasta temperatura máxima de 1300°C

Determinación de emisiones de flúor

A partir de un atomizado se procedió a la realización de los siguientes ensayos:

- Prensado de probetas
- Cocción de probetas
- Determinación del contenido de flúor en las probetas crudas y cocidas

Prensado y cocción de probetas

El polvo atomizado se utilizó para conformar probetas cilíndricas (de 4 cm de diámetro y aproximadamente 7 mm de espesor) por prensado unidireccional, a una humedad de prensado del 5,5% (base seca) y a una presión de 250 Kg/cm².

Las probetas se secaron a 110°C en una estufa eléctrica de laboratorio, con recirculación de aire. Posteriormente, se pesaron, y se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio con un ciclo rápido de cocción y un tiempo de permanencia a la máxima temperatura de 6 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 25°C/min.

El atomizado de azulejo se coció a la temperatura máxima de 1110°C, el atomizado de gres a la temperatura máxima de 1130°C, y el atomizado de gres porcelánico a 1180°C.

Se tuvo la precaución de cocer las probetas en el horno en posición vertical.

Determinación de flúor

Para la determinación de flúor se ha disgregado la muestra mediante una fusión alcalina y se ha determinado el flúor por potenciometría con un electrodo selectivo de flúor.

Resultados

En la figura 13 se indica las emisiones de HF observadas en tres atomizados analizados. En ella se observa que las emisiones se producen mayoritariamente y de forma más significativa a temperaturas elevadas, a partir de los 900°C. Por otra parte, estas emisiones no han finalizado cuando termina el ciclo de cocción a 1200°C. No obstante, si que se han observado diferencias en cuanto a la intensidad de las emisiones.

No parece existir una relación clara entre las emisiones de flúor y el tipo de composición, debido a ello se decidió tomar un valor medio de **emisión del 35 %**, y un contenido en flúor en las composiciones de **500 mg de flúor/Kg** para realizar los cálculos.



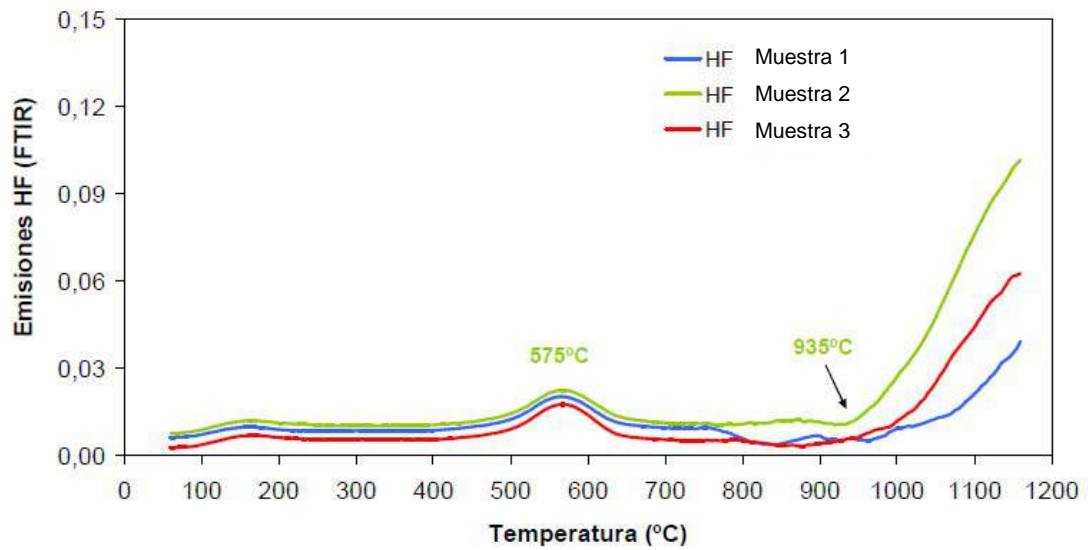


Figura 13. Comparación de las emisiones en diferentes muestras de atomizado.

Tabla 6. Resultados de la emisión de flúor en diferentes composiciones de polvo atomizado

Referencia		F_{medio} (mg·Kg ⁻¹)	Ppc (%)	$F_{\text{Recalculado}}$ (mg·Kg ⁻¹)	Emisión (%)
Muestra P1 Atomizado de porosa	Crudo	718	9,51	--	48
	Cocido	409	--	370	
Muestra P2 Atomizado de porosa	Crudo	462	10,26	--	37
	Cocido	326	--	293	
Muestra P3 Atomizado de porosa	Crudo	471	9,97	--	36
	Cocido	336	--	303	
Muestra P4 Atomizado de porosa	Crudo	597	10,2	--	32
	Cocido	450	--	404	
Muestra P5 Atomizado de porosa	Crudo	543	10,0	--	34
	Cocido	400	--	358	
Muestra G1 Atomizado de gres	Crudo	567	5,76	--	37
	Cocido	379	--	357	
Muestra G2 Atomizado de gres	Crudo	542	5,23	--	34
	Cocido	379	--	359	
Muestra G3 Atomizado de gres	Crudo	532	4,64	--	31
	Cocido	387	--	369	
Muestra G4 Atomizado de gres	Crudo	614	5,15	--	38
	Cocido	403	--	382	



Referencia		F _{medio} (mg·Kg ⁻¹)	Ppc (%)	F _{Recalculado} (mg·Kg ⁻¹)	Emisión (%)
Muestra GP1 Atomizado de grés porcelánico	Crudo	317	3,61	--	20
	Cocido	262	--	253	

4.1.2. Posibilidades de uso del residuo con fluorita

Existe amplia información sobre el flúor en la publicación del Instituto Geológico y Minero de España, en su última publicación sobre el panorama minero en 2014⁷. La información que se indica a continuación se ha extraído de dicho documento.

La fluorita es un mineral cuyo uso principal es la producción de ácido fluorhídrico, esencial para desarrollar criolita sintética, y fluoruro de aluminio, empleado tanto en las aplicaciones de la industria química, como en el proceso de fundición de bauxitas para la obtención de aluminio. Por otro lado, la fluorita también se utiliza en la fundición de acero, fabricación de abrasivos, artículos de soldaduras y objetivos ópticos de gran calidad. La fluorita comercial es clasificada de acuerdo a la calidad y especificación en grados ácido, metalúrgico y cerámico, por lo tanto, el grado determina su uso final. A continuación se indican algunas características de los diferentes grados.

Tabla 7. Especificaciones de los diferentes grados de fluoruro cálcico utilizado industrialmente.

VARIETADES	ESPECIFICACIONES
Grado Ácido	Concentrado muy fino, con un contenido mínimo de 97.1% de fluoruro de calcio (CaF ₂). Las impurezas incluidas son: <1.5% de SiO ₂ , 0.03-0.1% de azufre como sulfuro y/o libre. Otras limitaciones incluyen: <10-12 ppm de arsénico, fósforo promedio entre 100 y 550 ppm. Restricción total para plomo, cadmio, berilo, carbonato de calcio y mezclas. El tamaño de partícula es de - malla 100 (producto de la flotación).
Grado Cerámico	Existen tres tipos de grado cerámico, variando éste desde 85 hasta 96% de CaF ₂ , con las siguientes limitantes para impurezas, las cuales se deben mantener menores a 2.5-3.0% de SiO ₂ , óxido férrico 0.12%, caliza muy limitada, plomo y sulfato de zinc, únicamente trazas.
Grado Metalúrgico	Contiene un mínimo efectivo de 60% de fluorita, como impurezas: <0.3% de sulfuro, <0.5% de plomo. El contenido de fluoruro de calcio puede oscilar desde un 70% hasta un 93% con un máximo de 15% de SiO ₂ , usualmente se requiere que pase por una malla de 1-1.5 pulgadas (puede ser hasta de -8 pulgadas dependiendo de los requerimientos del cliente), conteniendo menos del 15% de material menor a 1/16 de pulgada.

Asimismo, en la tabla 8 se muestran algunos datos sobre la producción minera de fluorita.

⁷ Panorama minero 2014. Instituto Geológico y Minero de España.
<http://www.igme.es/PanoramaMinero/Panorama%20minero%202014.pdf>



Tabla 8. Evolución de la producción de fluorita en los últimos años.

	2008	2009	2010	2011	2012
<u>Espato ácido:</u>					
Mineral (t)	127 300	111 810	126 730	109 284	101 000
<i>F₂Ca contenido</i>	<i>123 390</i>	<i>108 456</i>	<i>123 562</i>	<i>106 294</i>	<i>98 374</i>
<u>Espato metalúrgico:</u>					
Mineral (t)	5 506	4 113	3 787	5 410	3 000
<i>F₂Ca contenido</i>	<i>4 330</i>	<i>3 157</i>	<i>2 873</i>	<i>4 275</i>	<i>2 250</i>
<u>Espato cerámico:</u>					
Mineral (t)	15 930	6 485	1 824	2 639	9 570
<i>F₂Ca contenido</i>	<i>8 805</i>	<i>4 277</i>	<i>1 213</i>	<i>1 599</i>	<i>6 699</i>
TOTAL Mineral (t)	148 736	122 408	132 341	117 333	113 570
<i>F₂Ca contenido</i>	<i>136 525</i>	<i>115 890</i>	<i>127 648</i>	<i>112 168</i>	<i>107 323</i>

Fuente: Estadística Minera de España

En España existen dos productores:

Minerales y Productos Derivados, SA (MINERSA) (<http://www.minersa.com/>), es el mayor productor en Europa con una capacidad de producción de 150.000 t de concentrados de espato flúor, principalmente grado ácido (siendo el segundo mundial en este), así como grados cerámico y metalúrgico. Las operaciones de fluorita están localizadas cerca del puerto de Avilés a través del cual puede exportar mineral. Cuenta con las concesiones Moscona, en Corvera; Cucona, en Llanera; Emilio, en Loroño, Colunga, y Ana, Agustina y otras en Berbes y Caravia (Jaimina). El mineral se concentra en la planta de flotación de Berbes. La empresa produce también pequeñas cantidades de fluorita de grado cerámico.

Minera de Órgiva, SL (<http://www.mineradeorgiva.com/index.php/es/fluorita.html>), en Lújar, Granada, explota un yacimiento de plomo-zinc-espato flúor. Tras algunos años en que la mina ha obtenido algunas toneladas anuales de plomo además de fluorita, en 2012 se han obtenido sólo 3 000 t de espato flúor de calidad metalúrgica, con un contenido del 75% en CaF₂.

Esta última empresa incluye un nuevo grado, denominado grado cementero, incluyendo una publicación⁸ en la que indica que la adición de fluorita puede llegar a reducir 100°C la temperatura de clinkerización.

4.1.3. Estimación de la cantidad de fluorita que podría suministrar el sector

Las empresas que en la actualidad depuran contaminantes ácidos son poco en comparación con el número total de empresas que generan este tipo de contaminantes dentro del cluster cerámico (fabricantes de baldosas cerámicas y fabricantes de fritas). La perspectiva es que el número aumente en el momento que se aplique la legislación sobre este tipo de contaminantes.

Además, la depuración, según los fabricantes de equipos tiene un rendimiento del 100% por lo que se puede hacer la siguiente estimación teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

Flúor emitido por Kg de baldosa cerámica: **175 mg de flúor/Kg**

Peso de las baldosas cerámicas: **20Kg/m²**

⁸ Rubén Gilvonio Alegría y Fernando Domínguez Linares. Ahorro de energía en el proceso de fabricación de clinker de cemento empleando mineral fluorita (CaF₂). *Rev Soc Quím Perú*. 75 (3) 2009.



Producción española de baldosas cerámicas: **420 millones m²**

Eficacia del proceso de depuración del flúor: **100%**

Producción de flúor: **1470 t/año**

Producción de fluorita: **3020 t/año**

Teniendo en cuenta estos datos, si se pudiera alcanzar el grado metalúrgico, la fluorita aportada por el sector cerámico podría cubrir las necesidades anuales de este sector.

4.2. Residuo que contiene pigmentos

No se ha podido llevar a cabo una valoración de la cantidad de residuos que se generan en las máquinas inkjet, ya que la forma de generación depende del tipo de máquina. En algunos casos se hacen purgas que se recogen directamente, dichas purgas contienen mayoritariamente compuestos orgánicos, como dos de las muestras analizadas (B.1 y C.1), mientras que en otros casos las purgas se realizan sobre las cintas transportadoras, pasando a formar parte del agua de limpieza de la cinta transportadora, como en el caso de la muestra B.2. Los fabricantes de maquinarias indican que la cantidad de tinta que se desecha en este proceso es muy baja, dado que las tintas es un consumible muy caro y el funcionamiento de las máquinas está pensado para que las pérdidas sean las mínimas.

Los piezoeléctricos⁹ de los cabezales son muy sensibles a la humedad por lo cual no se deben limpiar con agua ni elementos húmedos, motivo por el cual las tintas no se pueden mezclar con agua, por lo que siempre que haya purgas éstas contendrán materia orgánica, si la purga se hace en un sistema en el que se diluye mucho el material, como en el caso de la empresa A, pasan al proceso de gestión de residuos, los cuales se envían al atomizador.

Algunos fabricantes de máquina inkjet (Durst) han desarrollado máquinas con un nuevo sistema de limpieza de los cabezales de impresión¹⁰, que garantiza un comportamiento de impresión estable y la durabilidad de los cabezales de impresión, con intervalos largos, sin pérdidas de tinta y sin purgar la tinta sobre la cinta transportadora.

Estos mismos suministradores de máquinas están desarrollando sistemas que minimicen las purgas¹¹ Con las Gammas 98 XD y 148 XD, Durst. Además, el nuevo sistema de limpieza de los cabezales garantiza su durabilidad, con intervalos entre mantenimientos más largos y sin pérdidas de tinta, debido a purgas.

No parece que la cantidad de residuos generados por la inkjet se vaya a incrementar con el tiempo, por lo que la viabilidad de su recuperación va a depender en gran medida de un estudio económico

4.3. Conclusiones

Se ha establecido los procedimientos y viabilidad de recuperación de los residuos de depuración de flúor (**Hito 3.1**) y de los residuos de pigmentos generados en el proceso de decoración con inkjet, los resultados obtenidos han puesto que la recuperación de fluorita parece un proceso muy viable, mientras que la recuperación de los residuos de inkjet va a depender del tipo de maquina que se utilice y configuración de la recogida de dichos vertidos.

⁹ <http://ceramicainkjet.blogspot.com.es/2012/06/tecnologia.html>

¹⁰ http://www.durst.it/es/index.php/ceramic_printing/product_ceramic/Gamma-148-XD

¹¹ <https://www.interempresas.net/Graficas/Articulos/145856-Portobello-adquiere-otros-7-sistemas-de-impresion-para-decoracion-ceramica-Durst-Gamma-XD.html>

