

DESARROLLO DE PIGMENTOS CERÁMICOS A PARTIR DE CORRIENTES RESIDUALES RICAS EN CINC Y COBRE

M-M. Lorente-Ayza⁽¹⁾, M.J. Vicente⁽¹⁾, J. García-Ten⁽¹⁾, M. Ojeda⁽¹⁾, A. Palanques⁽¹⁾, S. Pocoví⁽²⁾, F. Bosch⁽²⁾, E. Añó⁽³⁾; J. Simorte⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾ Instituto Tecnológico Metalmecánico, mueble, madera, embalaje y afines (AIDIMME). Paterna. España.

⁽³⁾ Instituto Tecnológico del producto infantil y ocio. Ibi. España.

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se han desarrollado pigmentos con óxidos de cinc y cobre obtenidos a partir de productos residuales de procesos industriales de diversos sectores implantados en la Comunitat Valenciana, como son el producto infantil y ocio (juguete) y el metalmecánico. Aplicando tecnologías innovadoras sobre diversos aspectos ambientales (residuos y aguas residuales) de estos sectores, se han obtenido materias primas secundarias (óxidos de cinc y cobre), que se han utilizado en el desarrollo de pigmentos cerámicos.

Los sectores de producto infantil y ocio (juguete) y metalmecánico generan elevados volúmenes de corrientes residuales ricas en cobre y/o zinc, que actualmente se gestionan como residuos:

- Las corrientes ricas en cobre (>500 ppm) proceden de baños de tratamiento de textiles, superficies metálicas y plásticas (procesos de decapado), empleadas para modificar las características de las superficies y dotarlas de nuevas propiedades.
- Los productos que contienen zinc proceden tanto del proceso de obtención de zamak como de baños electrolíticos (procesos de decapado ácido).

Mediante el tratamiento de estas corrientes, se puede recuperar el material (Cu o Zn) contenido en los residuos, lo cual repercute directamente en el medio ambiente, reduciendo los vertidos (que en muchas ocasiones presentan acidez o basicidad elevada y la presencia de numerosos metales pesados), así como la obtención primaria de estos metales y sus derivados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos utilizados proceden del tratamiento de corrientes agotadas de una empresa del sector metalmeccánico que realiza recubrimientos electrolíticos. Tras el tratamiento de estas corrientes (tratamiento químico, filtración, electrodeposición, calcinación, etc.) se obtienen las dos materias primas secundarias (residuo Zn y residuo Cu) que se han utilizado en la obtención de los pigmentos cerámicos.

Los metales se han analizado utilizando fluorescencia de rayos X para comprobar su grado de pureza y los diferentes metales que pueden contener. Tras la calcinación, se ha realizado la difracción de los óxidos obtenidos. En base a estos resultados se han desarrollado pigmentos cerámicos con las materias primas secundarias obtenidas, que se han comparado con pigmentos de igual composición obtenidos a partir de óxidos puros. Finalmente, los pigmentos obtenidos se han utilizado en la preparación de esmaltes coloreados y se ha comparado la capacidad colorante de cada uno de ellos respecto al pigmento sintetizado con los óxidos puros.

3. RESULTADOS

El análisis de los residuos obtenidos previo a la calcinación se muestra en la Tabla 1. Asimismo, la Figura 1 muestra las fases cristalinas de ambos residuos, obtenidos tras la calcinación de éstos.

	Residuo Zn	Residuo Cu
Cu	2,2	100
Zn	96,8	-
Fe	0,9	-

Tabla 1. Análisis de las materias primas secundarias (residuos) obtenidos previamente a la calcinación mediante fluorescencia de rayos X.

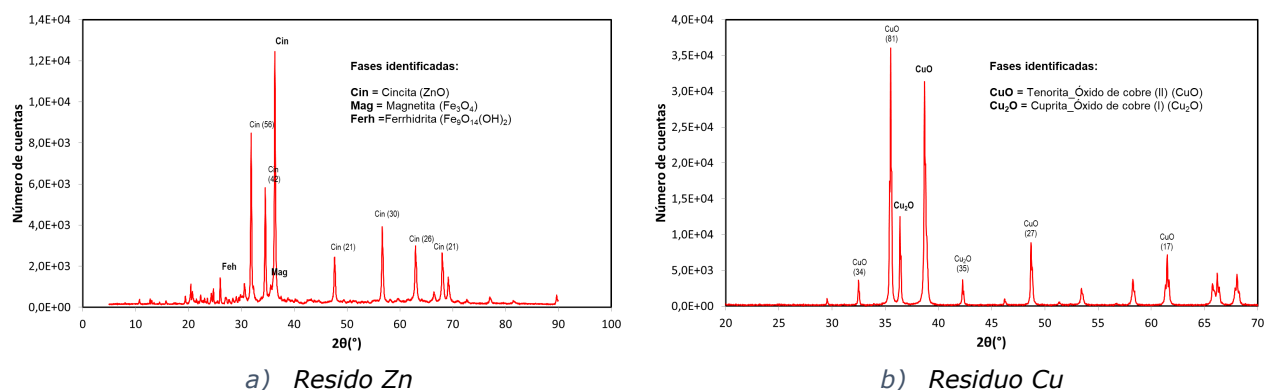


Figura 1. Fases cristalinas de ambos residuos tras la calcinación.

Los residuos caracterizados se han empleado en la obtención de dos pigmentos, que se han introducido en sendos esmaltes. Los resultados se han comparado con pigmentos análogos, obtenidos a partir de óxidos puros.

PIGMENTO MARRÓN DE ZN-FE-CR

Los pigmentos ME y MER se han formulado igualando la composición química y se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento y ciclo de calcinación. La Figura 2 muestra los difractogramas de los pigmentos calcinados, así como su aspecto. Se observa que el pigmento obtenido con óxidos puros (ME) presenta el pico de espinela más alto, además de aparecer el pico del óxido de cinc en su análisis.

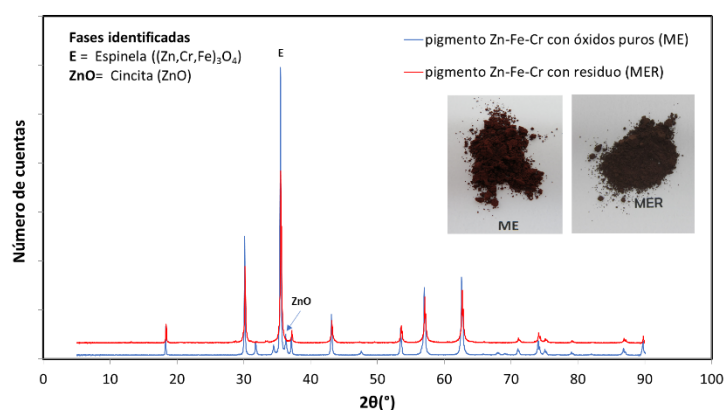


Figura 2. Difracción de rayos X de los pigmentos Zn-Fe-Cr obtenidos con óxidos puros (ME) y con el residuo Zn (MER).

A continuación, con ambos pigmentos se prepararon esmaltes de gres porcelánico con acabado mate. La Tabla 2 muestra los resultados de las coordenadas cromáticas y brillo de ambos esmaltes. Además, en la Figura 3 se muestra el aspecto de estos esmaltes a la temperatura de cocción de 1200°C.

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo 60°
ME	52,6	16,9	20,8	28
MER	51,1	14,3	15,7	30

Tabla 2. Coordenadas cromáticas y brillo de los esmaltes obtenidos con los diferentes pigmentos (1200°C).

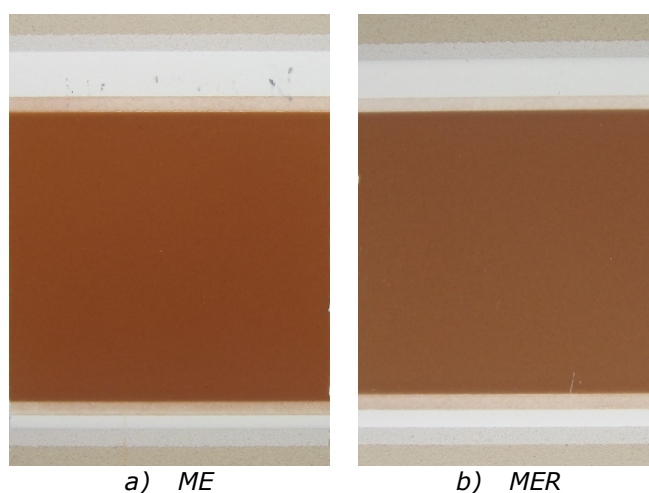


Figura 3. Aspecto de los esmaltes obtenidos con ambos pigmentos (Temperatura cocción esmalte: 1200°C).

PIGMENTO NEGRO DE CU-CR

Los pigmentos NE y NER se han formulado igualando la composición química y se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento y ciclo de calcinación. La Figura 3 muestra los difractogramas de los pigmentos calcinados, así como su aspecto. En primer lugar, se aprecia que el fondo del difractograma es más elevado que en los pigmentos del apartado anterior (marrón Zn-Fe-Cr) debido a que en la composición de los pigmentos negros hay cobre. Las fases cristalinas que aparecen en los dos pigmentos son iguales; no obstante, el pico de difracción en $2\theta=31,37^\circ$ correspondiente a la Mcconnellita es más intenso en el pigmento NER, probablemente porque tenga diferente cristalinidad o haya cristalizado en alguna orientación preferente. Además, en el pigmento NER aparece tenorita (CuO), que no se detectaba en el pigmento formulado con los óxidos puros (NE).

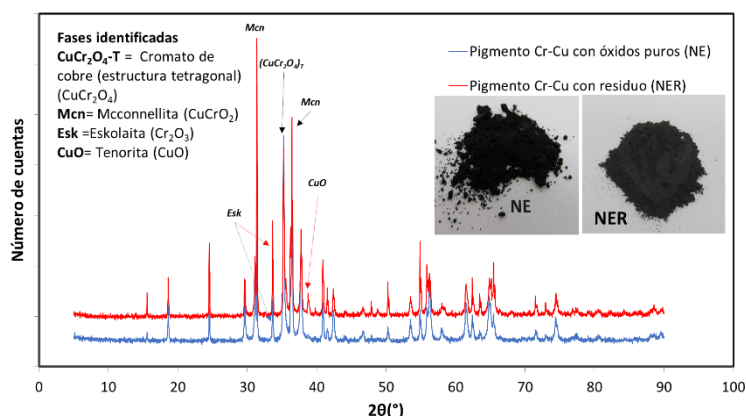


Figura 4. Resultados de la difracción de rayos X de los pigmentos Cu-Cr obtenidos con óxidos puros (NE) y con el producto Cu (NER).

A continuación, con ambos pigmentos se prepararon esmaltes que dan lugar a un acabado brillante. La Tabla 3 muestra los resultados de las coordenadas cromáticas y brillo de ambos esmaltes. Además, en la Figura 5 se muestra el aspecto de estos esmaltes a la temperatura de cocción de 980°C.

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo 60°
NE	30,9	-1,1	1,3	76
NER	30,8	-2,7	3,0	82

Tabla 3. Coordenadas cromáticas y brillo de los esmaltes obtenidos con los diferentes pigmentos (980°C).

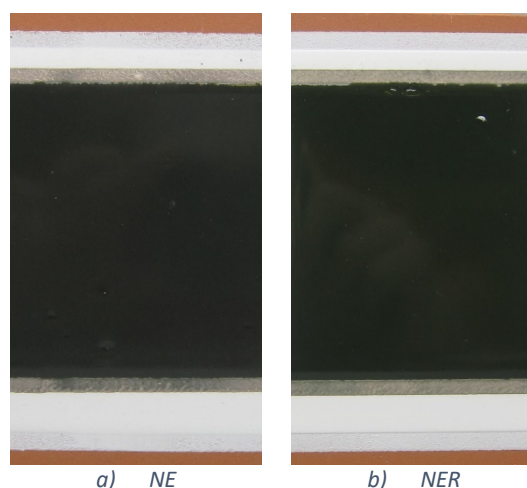


Figura 5. Aspecto de los esmaltes obtenidos con ambos pigmentos (Temperatura cocción esmalte: 980°C).

4. CONCLUSIONES

Los esmaltes obtenidos con los pigmentos preparados con óxidos puros (ME y NE) presentan tonalidades ligeramente diferentes a los esmaltes análogos obtenidos con los productos procedentes de los residuos. No obstante, el aspecto superficial de los vidriados obtenidos empleando residuos no presentan contaminaciones ni defectos. Estos resultados indican que, aunque deben ajustarse las condiciones de obtención de los pigmentos para igualar el color en cocido de los esmaltes, los residuos procedentes de corrientes residuales de otros sectores industriales son una valiosa alternativa al uso de óxidos puros en la fabricación de pigmentos cerámicos.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la viabilidad de uso de los productos residuales considerados en la fabricación de pigmentos sostenibles, que pueden ser empleados en la fabricación de baldosas, reduciendo el uso de materias primas convencionales y contribuyendo, de esta forma a la reducción del impacto ambiental asociado a estos procesos.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto "Desarrollo de productos de consumo sostenibles: Economía circular, Mercado ambiental y Simbiosis Industrial en sectores tructores de la Comunidad Valenciana (EcoMARSI)" en colaboración con AIDIMME y AIJU, cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y la Unión Europea a través del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. H. Harmsen et al. "The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios" Energy. 50 (2013) 62-73.
- [2] Società ceramica italiana. Colore, pigmenti e colorazione in ceramica (2003).
- [3] Stefanov, E. et al. Esmaltici ceramici. Editoriale Faenza Editrice (1991).

DESARROLLO DE PIGMENTOS CERÁMICOS A PARTIR DE CORRIENTES RESIDUALES RICAS EN CINC Y COBRE

M-M. LORENTE-AYZA^{(1)*}, M.J. VICENTE⁽¹⁾, J. GARCÍA-TEN⁽¹⁾, M. OJEDA⁽¹⁾, A. PALANQUES⁽¹⁾, S. POCOVÍ⁽²⁾, F. BOSCH⁽²⁾, E. AÑÓ⁽³⁾; J. SIMORTE⁽³⁾

(1) Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón (Spain). (2) Instituto Tecnológico Metalmeccánico, mueble, madera, embalaje y afines (AIDIMME). Paterna (Spain). (3) Instituto Tecnológico del producto infantil y ocio. Ibi (Spain)

*email: magda.lorente@itc.uji.es

1. Resumen

En este trabajo se han desarrollado pigmentos con óxidos de cinc y cobre obtenidos a partir de productos residuales de procesos industriales de diversos sectores implantados en la Comunitat Valenciana, como son el producto infantil y ocio (juguete) y el metalmeccánico.

2. Materiales y métodos

Tras el tratamiento de diferentes corrientes industriales (tratamiento químico, filtración, electrodeposición, calcinación, etc.) se han obtenido las dos materias primas secundarias (residuo Zn y residuo Cu) que se han utilizado en la obtención de los pigmentos cerámicos. Los metales se han analizado utilizando fluorescencia de rayos X para comprobar su grado de pureza y los diferentes metales que pueden contener. Tras la calcinación, se ha realizado la difracción de los óxidos obtenidos. Se han desarrollado pigmentos cerámicos con las materias primas secundarias obtenidas, que se han comparado con pigmentos de igual composición obtenidos a partir de óxidos puros. Finalmente, los pigmentos obtenidos se han utilizado en la preparación de esmaltes coloreados y se ha comparado la capacidad colorante de cada uno de ellos respecto al pigmento sintetizado con los óxidos puros.

3. Resultados

El análisis de los residuos obtenidos previo a su la calcinación se muestra en la tabla 1. Asimismo, las figuras 1 y 2 muestran las fases cristalinas identificadas tras la calcinación de ambos residuos.

Tabla 1. Análisis mediante fluorescencia de rayos X de las materias primas secundarias (residuos) obtenidos, previamente a la calcinación

	Residuo Zn	Residuo Cu
Cu	2,2	100
Zn	96,8	-
Fe	0,9	-

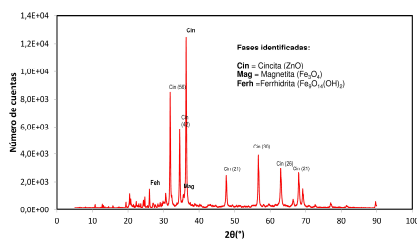


Figura 1. Fases cristalinas del residuo Zn tras la calcinación

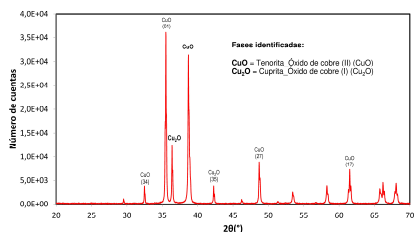


Figura 2. Fases cristalinas del residuo Cu tras la calcinación

Pigmento marrón de Zn-Fe-Cr

Los pigmentos ME y MER (obtenidos con óxidos puros y con el residuo de Zn respectivamente) se han formulado igualando la composición química y se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento y ciclo de calcinación. La figura 3 muestra los difractogramas de ambos pigmentos, así como su aspecto. Se observa que el pigmento ME presenta el pico de espinela más alto, además de aparecer el pico del óxido de cinc en su análisis.

A continuación, con ambos pigmentos se prepararon esmaltes de gres porcelánico con acabado mate. La tabla 2 muestra los resultados de las coordenadas cromáticas y brillo de ambos esmaltes. Además, en la figura 4 se muestra el aspecto de estos esmaltes a la temperatura de cocción de 1200°C.

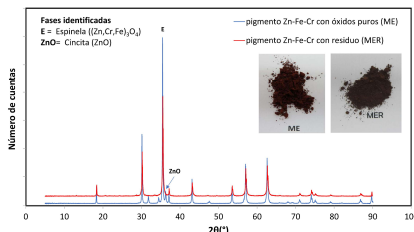


Figura 3. Difracción de rayos X de los pigmentos Zn-Fe-Cr obtenidos con óxidos puros (ME) y con el residuo Zn (MER).

Tabla 2. Coordenadas cromáticas y brillo de los esmaltes obtenidos con los diferentes pigmentos (1200°C)

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo 60°
ME	52,6	16,9	20,8	28
MER	51,1	14,3	15,7	30

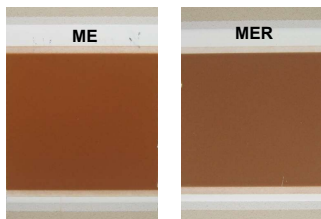


Figura 4. Aspecto de los esmaltes obtenidos con ambos pigmentos (Temperatura cocción esmalte: 1200°C).

Pigmento negro de Cu-Cr

Los pigmentos NE y NER (obtenidos con óxidos puros y con el residuo de Cu respectivamente) se han formulado igualando la composición química y se han obtenido siguiendo el mismo procedimiento y ciclo de calcinación. La figura 5 muestra los difractogramas de los pigmentos calcinados, así como su aspecto. En primer lugar, se aprecia que el fondo del difractograma es más elevado que en los pigmentos del apartado anterior (marrón Zn-Fe-Cr) debido a que en la composición de los pigmentos negros hay cobre. Las fases cristalinas que aparecen en los dos pigmentos son iguales; no obstante, el pico de difracción en 2θ=31,37° correspondiente a la Mcconnellita es más intenso en el pigmento NER, probablemente porque tenga diferente cristalinidad o haya cristalizado en alguna orientación preferente. Además, en el pigmento NER aparece tenorita (CuO), que no se detectaba en el pigmento formulado con los óxidos puros (NE).

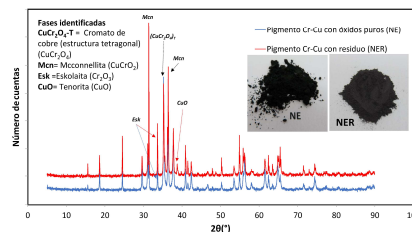


Figura 5. Resultados de la difracción de rayos X de los pigmentos Cu-Cr obtenidos con óxidos puros (NE) y con el producto Cu (NER).

A continuación, con ambos pigmentos se prepararon esmaltes que dan lugar a un acabado brillante. La tabla 3 muestra los resultados de las coordenadas cromáticas y brillo de ambos esmaltes. Además, en la figura 6 se muestra el aspecto de estos esmaltes a la temperatura de cocción de 980°C.

Tabla 3. Coordenadas cromáticas y brillo de los esmaltes obtenidos con los diferentes pigmentos (980°C)

Esmalte	L*	a*	b*	Brillo 60°
NE	30,9	-1,1	1,3	76
NER	30,8	-2,7	3,0	82

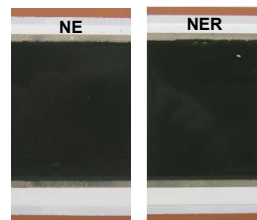


Figura 6. Aspecto de los esmaltes obtenidos con ambos pigmentos (Temperatura cocción esmalte: 980°C).

4. Conclusiones

Los esmaltes obtenidos con los pigmentos preparados con óxidos puros (ME y NE) presentan tonalidades ligeramente diferentes a los esmaltes análogos obtenidos con los productos procedentes de los residuos. No obstante, el aspecto superficial de los vidriados obtenidos empleando residuos no presentan contaminaciones ni defectos. Estos resultados indican que, aunque deben ajustarse las condiciones de obtención de los pigmentos para igualar el color en cocción de los esmaltes, los residuos procedentes de corrientes residuales de otros sectores industriales son una valiosa alternativa al uso de óxidos puros en la fabricación de pigmentos cerámicos.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la viabilidad de uso de los productos residuales considerados en la fabricación de pigmentos sostenibles, que pueden ser empleados en la fabricación de baldosas, reduciendo el uso de materias primas convencionales y contribuyendo, de esta forma a la reducción del impacto ambiental asociado a estos procesos.

5. Bibliografía

- [1] J. H. Harmsen et al. "The impact of copper scarcity on the efficiency of 2050 global renewable energy scenarios" Energy. 50 (2013) 62-73
- [2] Società ceramica italiana. Colore, pigmenti e colorazione in ceramica (2003)
- [3] Stefanov, E. et al. Esmaltici ceramici. Editoriale Faenza Editrice (1991)

Agradecimientos: "Desarrollo de productos de consumo sostenibles: Economía circular, Mercado ambiental y Simbiosis Industrial en sectores tructores de la Comunidad Valenciana (EcoMarsi)" proyecto cofinanciado por la Generalitat Valenciana, a través del IVACE y por los fondos FEDER, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020

Financiado por: