

Nueva materia prima borácica como componente de esmaltes cerámicos. Estudio de su solubilidad en suspensiones acuosas concentradas

M^a P GÓMEZ-TENA¹, E BOU¹, A MORENO¹, S. COOK², M. GALINDO²

¹Instituto de Tecnología Cerámica - Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón. España.

² Rio Tinto Minerals

En el presente trabajo se presenta una alternativa a la utilización de fritas cerámicas convencionales como materias primas que aportan boro a las composiciones de esmalte: un nuevo borato sintético (patente pendiente WO2007/148101). Se ha estudiado y comparado la solubilidad de esta nueva materia prima con la que exhiben las fritas cerámicas convencionales y otros boratos, tanto naturales como sintéticos. Para ello, se ha determinado el porcentaje de boro presente en la fase líquida de varios esmaltes preparados con cada una de dichas materias primas, modificando el tipo de defloculante utilizado y el tiempo de contacto sólido/líquido. El resultado de este trabajo ha puesto de manifiesto la baja solubilidad que presenta el nuevo borato sintético y su aptitud para ser usado en la formulación de esmaltes cerámicos.

Palabras clave: Materias primas, Boro, Esmaltes, Solubilidad, Formulación

New borate raw material as a ceramic glaze constituent. Study of its solubility in concentrated aqueous suspensions

This paper presents an alternative to the use of conventional ceramic frits as raw materials that contribute boron to glaze compositions: a new semi-processed borate (patent pending (WO 2007/148101)). The solubility of this new raw material is analysed and compared with that exhibited by conventional ceramic frits and other, natural and processed borates. This comparative analysis has been performed by determining the boron percentage present in the liquid phase of several glaze compositions prepared with each of these raw materials, modifying the type of deflocculant used and the solid/liquid contact time. The results of this study demonstrate the low solubility of the new semi-processed borate and its suitability for use in ceramic glaze formulation.

Keywords: Raw materials, Boron, Glaze, Solubility, Glaze Formulation

1. INTRODUCCIÓN

Como es bien sabido, los esmaltes cerámicos, dependiendo de los requerimientos técnicos y estéticos que se les soliciten, presentan composiciones químicas muy variadas, que se alcanzan mezclando minerales, óxidos y materias primas semielaboradas. Estas mezclas, puestas en forma de suspensión acuosa, son depositadas sobre los soportes cerámicos para ser ambos tratados térmicamente a elevadas temperaturas, dando lugar a recubrimientos vítreos o vitrocrystalinos.

Son diversas las razones que llevan a seleccionar o rechazar una materia prima como ingrediente de los esmaltes cerámicos. A grandes rasgos, puede afirmarse que se suelen escoger aquellas materias primas que tengan un coste competitivo y que sean consistentes con los requerimientos del proceso cerámico, tanto técnicos como medioambientales.

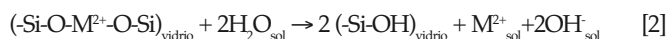
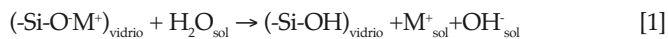
Más en concreto, los principales factores a tener en cuenta a la hora de introducir una nueva materia prima como componente de un esmalte son: la homogeneidad y continuidad de las sucesivas partidas, la proporción de impurezas (mínima), su comportamiento durante las etapas de transporte y almacenado, la distribución de tamaño de partícula, su comportamiento al ser puesta en forma de

suspensión acuosa y sus propiedades térmicas (fundencia y expansión térmica). (1)

Puesto que para aplicar los esmaltes cerámicos, estos se ponen en forma de suspensiones acuosas muy concentradas, una de las propiedades que más condicionan su comportamiento es la viscosidad aparente, la cual, dado el carácter no newtoniano de este tipo de fluidos, depende del tiempo y del gradiente de velocidades aplicado. El comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte se suele ajustar mediante el uso de aditivos tales como defloculantes, ligantes y agentes de suspensión. Sin embargo, uno de los problemas más importantes de estas suspensiones es la inestabilidad de sus propiedades reológicas, cuyo origen se halla precisamente en la interacción que se produce entre los mencionados aditivos y los cationes disueltos en el agua, muchos de los cuáles proceden de la solubilización de las materias primas con que se ha preparado el esmalte. Por consiguiente, conocer la solubilidad de los componentes de los esmaltes resulta de vital importancia para conocer la estabilidad de las suspensiones correspondientes.

En este orden de cosas, es sabido que determinadas materias primas minerales y sintéticas no pueden ser utilizadas en forma de suspensión, dado que su solubilidad, aun siendo baja, puede provocar graves problemas reológicos. Este es el caso precisamente de las materias primas borácicas. En el caso de los minerales de boro, son los defectos de la estructura cristalina, o la inestabilidad de ésta en suspensiones acuosas, las que provocan la solubilización de cationes. Una de los procedimientos de insolubilización de ciertos elementos comunes en los esmaltes cerámicos, entre ellos el boro, es su incorporación a las fritas, materiales de naturaleza vítrea y, por tanto, poco solubles, empleados habitualmente como componentes de los esmaltes.

El estudio del efecto de la solubilización de determinados cationes sobre el comportamiento reológico de suspensiones es la base de numerosos trabajos sobre solubilidad de vidrios y fritas (2-6) La Course y Mason proponen que los fenómenos que tienen lugar en el proceso de disolución de una frita son: desarrollo de cargas en la superficie, disolución de iones contenidos en la frita mediante un mecanismo de intercambio iónico (óxidos alcalinos y alcalinotérreos), y posterior disolución selectiva de los formadores de red (silicio y boro). El mecanismo global de disolución se resume en las ecuaciones 1 y 2.



2. OBJETIVO

En el presente trabajo, se estudia la solubilidad de una nueva materia prima de boro, desarrollada por la empresa Rio Tinto Minerals (7) (patente pendiente (WO 2007/148101)), como primer paso para evaluar su viabilidad de uso como componente de esmaltes cerámicos. Para ello, se ha determinado de forma comparativa la solubilidad de esta nueva materia prima y la que exhiben las fritas cerámicas convencionales y otros boratos, tanto naturales como sintéticos.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Para estudiar comparativamente la solubilidad intrínseca en agua de la nueva materia prima de boro, se escogieron como referencia otros tres materiales con diferentes proporciones de

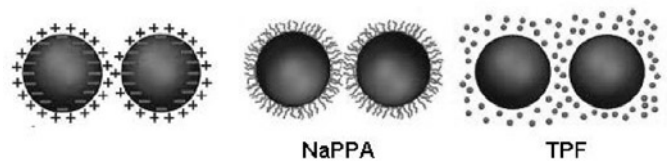


Figura I Mecanismo de actuación de los desfloculantes utilizados

este elemento. De ellos, uno fue una frita cerámica de idéntica composición a la del nuevo borato, y los otros, dos sendas materias primas borácicas consideradas insolubles o de baja solubilidad: un borato natural, colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) (Colemanita Kestelek), y un borato cálcico sintético denominado comercialmente Vitribor[®]. En la tabla I se muestra la composición química (8) de los cuatro materiales ensayados.

Para que los resultados obtenidos en el ensayo de solubilidad fueran comparables, era necesario que la composición química de los cuatro materiales de partida fuera la misma. Para lograrlo fue necesario mezclar la colemanita y el Vitribor[®] con otros materiales insolubles utilizados habitualmente en la preparación de esmaltes. Así, se empleó cuarzo de referencia "Sibelco SE-12", corindón "Aluminium PECHINEY", wollastonita "Wollastonita GM 325 M" y nefelina "Nepheline Syenite A-270", y feldespato potásico "Feldespato FV016"

Se utilizó también, como agente de suspensión, caolín "Caolín D'ARVOR", como agentes desfloculantes, tripolifosfato sódico (TPF) "TPF FI alta humectado" y poliácido acrílico sódico (NaPAA) "REOTÁN L", y como ligante, una celulosa soluble, carboximetilcelulosa sódica (NaCMC) "Resicol C-30". Se seleccionaron dos desfloculantes diferentes porque se pretendía averiguar si sus respectivos mecanismos de actuación, electrostático en el caso del TPF y estérico en el del NaPAA, (9-10) (Figura I) (11) afectaban a la solubilidad de las distintas materias primas ensayadas.

Por otro lado, para estudiar la solubilidad del nuevo borato cuando se encuentra mezclado con otras materias primas formando parte de un esmalte, se seleccionó un esmalte industrial, cuya composición en óxidos se muestra en la tabla II. Las suspensiones preparadas con este esmalte, rico en calcio fácilmente solubilizable, suelen presentar importantes problemas de estabilidad reológica.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1. Determinación de la solubilidad

La solubilidad es una medida de la capacidad de un material de disolverse en otro. En el caso de las materias

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

| Materia prima | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Ppc ^(*) |
|------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|--------------------|
| Frita | 10.2 | 59.4 | 19.3 | 5.3 | 0.2 | 4.8 | 0.4 | 0.2 |
| Nueva materia prima borácica | 10.5 | 59.3 | 18.8 | 5.0 | 0.1 | 4.9 | 0.4 | 0.4 |
| Colemanita | 43.5 | 3.0 | <0.03 | 26.9 | 1.5 | <0.1 | <0.1 | 24.1 |
| Vitribor [®] | 62.0 | <0.1 | <0.1 | 16.6 | <0.1 | <0.1 | 0.12 | 23.1 |

(*) Pérdida por calcinación a 900°C

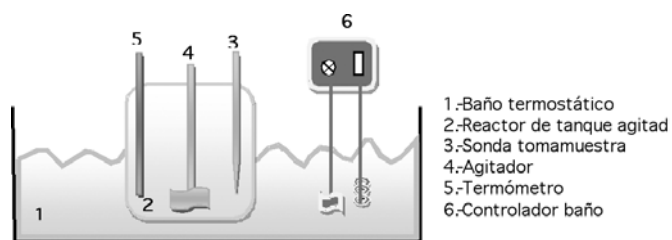


Figura II Dispositivo experimental para el estudio de la variación de la solubilidad con el tiempo.

primas cristalinas y fritas que componen los esmaltes, depende de múltiples factores tales como el disolvente, la temperatura, la presencia de aditivos o el pH, (12-14) por lo que cuando se trata de estudiar la solubilidad de suspensiones concentradas (como son los esmaltes), se ha de definir muy bien las condiciones experimentales en las que se va a determinar dicha propiedad.

3.2.1.1. Preparación de las suspensiones

Se prepararon suspensiones similares a las industriales, molturando vía húmeda la mezcla de materias primas en un molino rápido de laboratorio con bolas de alúmina, a un contenido en sólidos del 60% en peso, empleando agua destilada como medio dispersante, NaCMC como ligante en una proporción del 0.3% en peso respecto al sólido, y, como desfloculantes, NaPAA en una proporción del 0.5% o TPF en una proporción del 0.3% en peso respecto al sólido. La molturación se llevó a cabo durante un tiempo de 33 minutos, y se verificó que las respectivas distribuciones de tamaño

de partícula de los sólidos resultantes eran similares. Cada preparación se realizó por duplicado.

3.2.1.2. Separación de la fracción líquida

Se realizaron diferentes extracciones de las suspensiones preparadas como se ha indicado anteriormente. De cada una de ellas se separó la fracción líquida mediante centrifugación a 4500 r.p.m. durante 35 minutos y posterior filtración a vacío, utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0.45 µm de tamaño de poro y una bomba a vacío de alta potencia.

3.2.1.3. Determinación de los elementos presentes en la fracción líquida (15-17)

En la fracción líquida obtenida tras la filtración se determinaron los siguientes elementos: calcio, magnesio, potasio, silicio y boro. Se desestimó el estudio del sodio ya que su concentración viene fijada mayoritariamente por la adición de ligantes y desfloculantes. El equipo utilizado para ello fue un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) modelo DRE (Direct Reading Echelle) de la marca Leeman Labs, Inc.

Las curvas de calibrado de cada uno de los elementos fueron preparadas utilizando los siguientes materiales de referencia: para el calcio, SRM 393 de BAS; para el magnesio, solución patrón de 1000 ppm de Mg de FLUKA; para el potasio, KCl de MERCK; para el silicio, solución patrón de 1000 ppm de Si de MERCK; y para el boro, solución patrón de 1000 ppm de B de FLUKA. Todas las curvas de calibrado fueron validadas con soluciones patrón certificadas.

TABLA II. COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) DEL ESMALTE INDUSTRIAL

| Esmalte | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | ZrO ₂ | Ppc ^(*) |
|------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Industrial | 3.2 | 46 | 24 | 13.8 | 0.5 | 3.3 | 1.7 | 4.8 | 2.1 |

(*) Pérdida por calcinación a 900°C

TABLA III. COMPOSICIÓN (% EN PESO) DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LAS MEZCLAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR LA SOLUBILIDAD INTRÍNSECA DE LA FRITA Y DE LAS MATERIAS PRIMAS BORÁCICAS

| Materia prima | C 1 | C 2 | C3 | C4 |
|------------------------------|-----|-----|----|----|
| Frita | 94 | -- | -- | -- |
| Nueva materia prima borácica | -- | 94 | -- | -- |
| Colemanita | -- | -- | 23 | -- |
| Vitribor® | -- | -- | -- | 15 |
| Cuarzo | -- | -- | 54 | 52 |
| Corindón | -- | -- | 17 | 18 |
| Wollastonita | -- | -- | -- | 6 |
| Feldespató potásico | -- | -- | -- | 3 |
| Caolín | 6 | 6 | 6 | 6 |

3.2.2. Estudio de la variación de la solubilidad con el tiempo

3.2.2.1. Dispositivo experimental

El esquema del dispositivo experimental utilizado se muestra en la figura II. Consta de un reactor discontinuo de mezcla completa, con una tapa por la que se introduce una varilla agitadora, un termómetro y una sonda de toma de muestra. La suspensión de esmalte fue sometida a agitación a temperatura constante de 27°C durante todo el tiempo de ensayo, que fue de 120 horas.

La determinación de los cationes en disolución se realizó según el procedimiento descrito en los apartados 3.2.1.2 y 3.2.1.3.

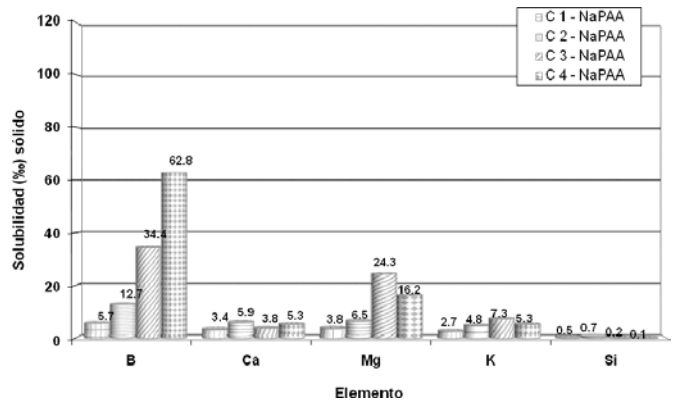


Figura III Solubilidad de los distintos cationes, expresados como porcentaje (%) respecto al sólido, utilizando NaPAA como defloculante.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Solubilidad intrínseca

En la tabla III se muestran las cuatro composiciones, prácticamente idénticas desde el punto de vista químico (tabla IV), a las que se determinó la solubilidad, siguiendo el procedimiento descrito en 3.2.1, para conocer comparativamente el comportamiento en suspensión de la nueva materia prima borácica. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas V y VI. Cabe señalar la extrema dificultad que entrañó la extracción de parte de la fracción líquida de las composiciones C3 y C4, que dieron lugar a suspensiones muy viscosas y parcialmente floculadas.

En las figuras III y IV se muestra comparativamente los porcentajes de los distintos cationes solubilizados, referidos al sólido, cuando se utiliza NaPAA o TPF como defloculante.

Como es bien sabido, la solubilidad en agua de los vidrios de silicatos alcalinos aumenta de forma prácticamente

lineal con la concentración molar en los mismos de dichos elementos, y tanto más cuanto mayor es el radio iónico de estos ($K > Na > Li$). Además, cuando coexisten en un vidrio iones alcalinos y alcalinotérreos, para una concentración fija de óxido alcalino, la solubilidad en agua de dicho vidrio aumenta también linealmente con la proporción molar de los elementos alcalinotérreos presentes, siguiendo asimismo el orden creciente de su radio iónico (18).

De los cationes solubilizados, el Ca^{+2} (19) es el que tiene mayor influencia sobre el comportamiento reológico de las suspensiones, seguido del Mg^{+2} , incluso en concentraciones relativamente bajas ($10^{-2} M \approx 400 \text{ mg } Ca^{+2} L^{-1} \approx 250 \text{ mg } Mg^{+2} L^{-1}$). Sin embargo, la presencia de K^{+} y B^{+3} tan sólo afecta al mencionado comportamiento reológico cuando se alcanzan concentraciones del orden de $10^{-1} M (\approx 3900 \text{ mg } K^{+} L^{-1} \approx 1100 \text{ mg } B^{+3} L^{-1})$. De hecho, puede considerarse en la práctica que el K^{+} apenas altera las propiedades reológicas de las suspensiones. (20)

TABLA IV. CONCENTRACIÓN MOLAR DE LOS PRINCIPALES CATIONES SOLUBLES EN LA FRACCIÓN SÓLIDA (mol Kg^{-1}) DE LAS MEZCLAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR LA SOLUBILIDAD INTRÍNSECA DE LA FRITA Y DE LAS MATERIAS PRIMAS BORÁDICAS

| | B | Ca | Mg | K | Si |
|-----|------|------|------|------|-------|
| C 1 | 2,81 | 0,85 | 0,05 | 0,08 | 10,00 |
| C 2 | 2,90 | 0,80 | 0,04 | 0,08 | 9,81 |
| C 3 | 2,87 | 1,03 | 0,09 | 0,07 | 9,94 |
| C 4 | 2,85 | 0,89 | 0,02 | 0,07 | 10,02 |

TABLA V. SOLUBILIDAD (mg L^{-1}) INTRÍNSECA DE LA FRITA Y DE LAS MATERIAS PRIMAS BORÁDICAS UTILIZANDO NaPAA COMO DEFLOCULANTE.

| | B | Ca | Mg | K | Si |
|-----|-----------|----------|--------|--------|----------|
| C 1 | 259 ± 33 | 173 ± 18 | 3 ± 2 | 13 ± 3 | 214 ± 58 |
| C 2 | 596 ± 21 | 285 ± 23 | 9 ± 2 | 23 ± 6 | 300 ± 45 |
| C 3 | 1605 ± 63 | 233 ± 18 | 78 ± 2 | 31 ± 9 | 87 ± 18 |
| C 4 | 2901 ± 55 | 285 ± 23 | 9 ± 2 | 23 ± 6 | 50 ± 15 |

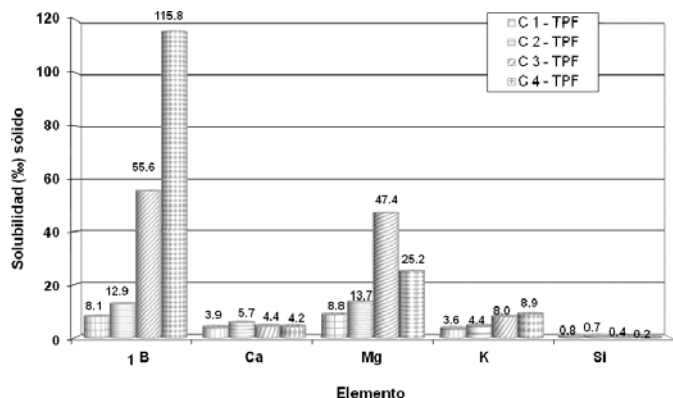


Figura IV Solubilidad de los distintos cationes, expresados como porcentaje respecto al sólido(%), utilizando TPF como defloculante.

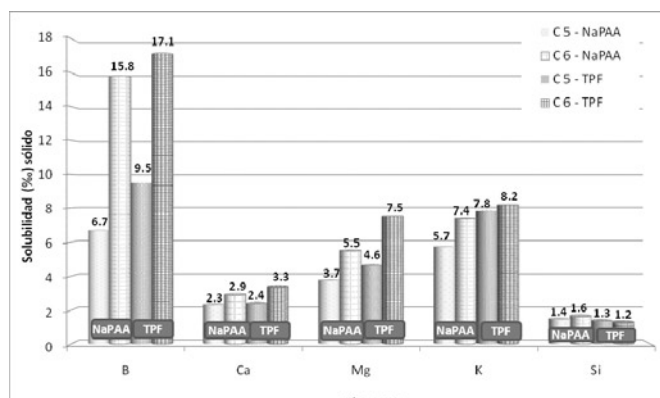


Figura V Solubilidad de los distintos cationes, expresados como porcentaje (%) respecto al sólido

A la vista de los datos mostrados en las tablas y figuras anteriores, se aprecia claramente que el boro es el elemento más soluble en todos los casos estudiados, debido a su elevada relación carga/masa, si bien tan sólo en el caso de la colemanita y el Vitribor® se supera la concentración de 1100 mgBL⁻¹, a partir de la cual se ha demostrado (20) que se ven afectadas las propiedades reológicas de las suspensiones de esmalte. El boro es solubilizado pues, por la nueva materia prima borácica en mucha menor proporción que por las otras materias primas borácicas, tanto sintéticas como naturales, tomadas como referencia, aunque lo es en una proporción ligeramente superior respecto a la frita. Además, se observa una clara diferencia en el caso de la colemanita y el Vitribor®

si se utiliza poliacrilato sódico o tripolifosfato sódico como defloculante. Esto puede ser explicado (21) si se acepta que el TPF, al provocar una mayor extracción de cationes, debilita más la estructura del sólido de partida que el poliacrilato sódico, lo que favorece la solubilización del boro. En el caso de los vidrios o materiales vitrificados, el poseer una estructura que no favorece la solubilización (vidrio amorfo) y ser de elevada homogeneidad favorece la estabilidad frente a los procesos que provocan la solubilidad de los cationes.

Como cabía esperar, la proporción de magnesio solubilizado es mayor que la de calcio en todos los casos. En lo que atañe a este segundo catión, los valores de solubilidad son, en líneas generales, pequeños, y muy parecidos, para las cuatro

TABLA VI. SOLUBILIDAD (mg L⁻¹) INTRÍNSECA DE LA FRITA Y DE LAS MATERIAS PRIMAS BORÁICAS UTILIZANDO TPF COMO DEFLOCULANTE

| | B | Ca | Mg | K | Si |
|-----|-----------|----------|----------|---------|----------|
| C 1 | 370 ± 26 | 200 ± 21 | 16 ± 6 | 17 ± 4 | 326 ± 50 |
| C 2 | 606 ± 21 | 275 ± 33 | 19 ± 2 | 21 ± 6 | 305 ± 45 |
| C 3 | 2590 ± 69 | 272 ± 37 | 152 ± 20 | 34 ± 9 | 166 ± 18 |
| C 4 | 5352 ± 61 | 227 ± 53 | 14 ± 3 | 39 ± 12 | 73 ± 45 |

TABLA VII. COMPOSICIÓN (% EN PESO) DE LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LAS COMPOSICIONES C5 Y C6

| Composición | Frita | Nueva mat. prima boro | Alúmina | Circón | Nefelina | Wollastonita | Caolín |
|-------------|-------|-----------------------|---------|--------|----------|--------------|--------|
| C 5 | 25 | -- | 13 | 7 | 27 | 20 | 8 |
| C 6 | -- | 30 | 11 | 7 | 23 | 21 | 8 |

TABLA VIII. CONCENTRACIÓN MOLAR DE LOS PRINCIPALES CATIONES SOLUBLES (MOL KG⁻¹) EN LA FRACCIÓN SÓLIDA DE LAS COMPOSICIONES C5 Y C6

| | B | Ca | Mg | K | Si |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| C 5 | 0.9 | 2.1 | 0.1 | 0.5 | 8.0 |
| C 6 | 0.9 | 1.8 | 0.1 | 0.3 | 8.0 |

composiciones ensayadas, independientemente del tipo de defloculante utilizado. En cambio, este factor sí afecta a la solubilidad del magnesio, de forma que aumenta cuando se utiliza tripolifosfato sódico, debido probablemente a la formación de complejos solubles con este catión, lo que favorece su extracción del sólido.

Por último, cabe destacar que la proporción de K⁺ solubilizada por cualquiera de las composiciones ensayadas es también pequeña y no se ve prácticamente afectada por el tipo de defloculante utilizado. Aun así, puede apreciarse que la cantidad de K⁺ solubilizado por la nueva materia prima borácica es menor que las correspondientes a los dos boratos, pero algo mayor que la solubilizada por la frita. No obstante, en ninguno de los casos se alcanzan concentraciones que puedan afectar al comportamiento reológico de las suspensiones.

4.2 Solubilidad como componente de un esmalte

Se utilizó en este caso el esmalte industrial cuya composición en óxidos se muestra en la tabla II. Para determinar comparativamente la solubilidad de la nueva materia prima de boro cuando se mezcla con los otros componentes de este esmalte, se prepararon dos composiciones, una (C5) correspondiente a la forma habitual de preparar dicho esmalte, es decir, aportando todo el boro mediante una frita, y otra (C6) haciéndolo exclusivamente con la nueva materia prima

borácica. Los defloculantes utilizados fueron, como en el caso anterior, TPF y NaPAA. En la tabla VII se muestran las composiciones de los dos esmaltes ensayados, en la tabla VIII la proporción molar de los distintos cationes en dichas composiciones y en la tabla IX la concentración de los distintos cationes solubilizados.

En la figura V se muestra comparativamente los porcentajes de los distintos cationes solubilizados, referidos al sólido, cuando se utiliza NaPAA o TPF como defloculante.

Se puede apreciar que la concentración de los cationes solubilizados es algo mayor si se emplea la nueva materia prima de boro que si se utiliza frita en el esmalte de partida, especialmente en el caso del boro, para el que las diferencias son más significativas. No obstante, en ningún caso se alcanza valores susceptibles de provocar problemas reológicos (1100 mgL⁻¹). También, y por las razones expuestas en el apartado anterior, la utilización de TPF como defloculante, incrementa la solubilidad de boro.

Respecto a la proporción de calcio en disolución, cuando se utiliza la nueva materia prima de boro y TPF como defloculante, se encuentra próxima, aun no alcanzándolo, al límite por encima del cuál podría empezar a modificarse el comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte (400 mgL⁻¹). No obstante, debe señalarse que la composición ensayada es un caso especialmente desfavorable, ya que son pocos los esmaltes cuya proporción de calcio supera los 2.5 moles Kg⁻¹, equivalentes a un 14 % en peso de CaO.

TABLA IX. SOLUBILIDAD (mg L⁻¹) DE LAS COMPOSICIONES C5 Y C6

| | Defloculante | B | Ca | Mg | K | Si |
|-----|--------------|---------|---------|-------|---------|---------|
| C 5 | NaPAA | 97± 9 | 288± 26 | 9± 2 | 155± 10 | 480± 34 |
| C 6 | NaPAA | 232± 14 | 316± 21 | 11± 2 | 126± 9 | 539± 41 |
| C 5 | TPF | 138± 11 | 297± 38 | 11± 3 | 211± 11 | 447± 42 |
| C 6 | TPF | 251± 24 | 370± 41 | 15± 4 | 139± 8 | 513± 44 |

TABLA X CONCENTRACIÓN (mgL⁻¹) A DIFERENTES TIEMPOS DE ENSAYO DE LOS CATIONES SOLUBILIZADOS POR LAS COMPOSICIONES C5Y C6 UTILIZANDO TPF COMO DEFLOCULANTE.

| Cación | Composición | Tiempo (horas) | | | | |
|--------|-------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| | | 0 | 6 | 24 | 48 | 120 |
| B | C5 TPF | 138±9 ⁽¹⁾ | 147 ±12 | 167 ±22 | 186 ± 26 | 205 ± 29 |
| | C6 TPF | 251±16 | 265 ± 20 | 294 ± 21 | 323 ± 9 | 352 ± 18 |
| Ca | C5 TPF | 297±30 | 290 ±29 | 281 ±27 | 272 ±23 | 257 ±20 |
| | C6 TPF | 370 ±25 | 351 ±25 | 323 ±20 | 319 ±23 | 317 ±26 |
| Mg | C5 TPF | 11±2 | 10 ±2 | 9 ±3 | 8 ± 4 | 8 ± 4 |
| | C6 TPF | 15±2 | 14 ± 2 | 13 ± 3 | 12 ± 2 | 11 ± 3 |
| K | C5 TPF | 211±15 | 218±18 | 226±15 | 233±20 | 236±16 |
| | C6 TPF | 221±16 | 227±20 | 231±19 | 237±22 | 243±25 |
| Si | C5 TPF | 447±28 | 461 ±29 | 483 ±34 | 500 ± 43 | 570 ± 36 |
| | C6 TPF | 513±26 | 520 ± 33 | 544 ±29 | 561 ± 40 | 615 ± 53 |

(1) Desviación estándar de las medidas

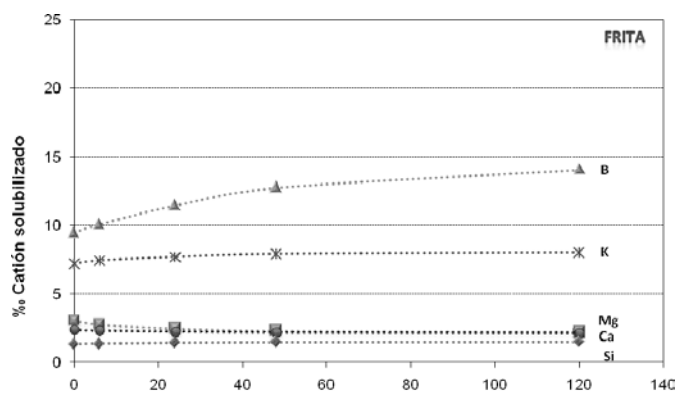


Figura VI Variación con el tiempo de la solubilidad de los distintos cationes, expresada como porcentaje respecto al sólido, utilizando TPF como defloculante.

4.3 Variación de la solubilidad con el tiempo

Dado que en muchas ocasiones las suspensiones de esmalte permanecen almacenadas durante días antes de ser utilizadas, se consideró oportuno determinar la posible variación de la solubilidad de la nueva materia prima de boro con el tiempo. Para ello se emplearon las composiciones C5 y C6, cuyas suspensiones se mantuvieron en agitación continua durante cinco días, extrayendo alícuotas para determinar la proporción de iones solubilizados a las 6, 24, 48 y 120h. En la tabla X y en las figuras VI y VII se muestran los resultados obtenidos.

Se observa, con la excepción del calcio y del magnesio, para los que ocurre lo contrario, un aumento con el tiempo de la proporción de cationes solubilizados. La disminución paulatina de la cantidad disuelta de Ca y Mg es debida probablemente a la precipitación continuada de fosfatos alcalinotérreos, que reducen la concentración de estos elementos en la disolución.

En el caso de los cationes mono y trivalentes, se aprecia que la mayor velocidad de solubilización se da para tiempos cortos, tendiéndose asintóticamente con el paso del tiempo hacia valores constantes, que en ningún caso alcanzan ni se aproximan a los que pueden provocar problemas reológicos en las suspensiones de esmaltes.

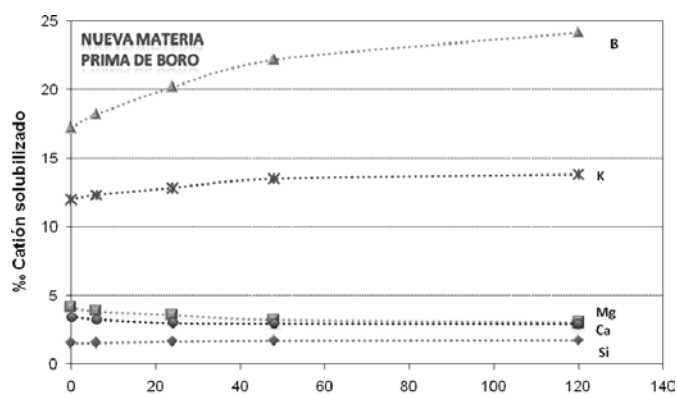


Figura VII Variación con el tiempo de la solubilidad de los distintos cationes, expresada como porcentaje respecto al sólido, utilizando NaPAA como defloculante.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la solubilidad de una nueva materia prima borácica a fin de evaluar su aptitud para ser utilizada como ingrediente en la composición de esmaltes cerámicos. Los cationes analizados han sido: K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , B^{+3} y Si^{+4} , dada la incidencia que su presencia en disolución puede tener sobre el comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte de las que proceden.

Los resultados obtenidos confirman que la solubilidad de la nueva materia prima de boro es similar o ligeramente superior a la que presenta una frita con idéntico contenido en dicho elemento, y considerablemente inferior, sobre todo en lo que al boro se refiere, a la de otras materias primas borácicas naturales y sintéticas. También se ha comprobado que el uso de tripolifosfato sódico (TPF) como defloculante provoca una mayor solubilización de los cationes estudiados que el uso de un poliácido acrílico sódico (NaPAA). Por último, al estudiar la variación de la solubilidad de la nueva materia prima borácica con el tiempo, se ha confirmado que sigue una progresión similar a la que exhiben las fritas, tendiendo la concentración de los cationes en solución a un valor límite.

Puede concluirse en definitiva, que la nueva materia prima borácica sintética no debe provocar problemas reológicos en las suspensiones de esmalte de las que forme parte, puesto que la proporción de cationes solubilizados por la misma nunca alcanza los valores que alteran significativamente el comportamiento reológico de dichas suspensiones. Este hecho abre la puerta a la utilización de la materia prima estudiada como aportadora de boro a las composiciones de esmaltes cerámicos.

BIBLIOGRAFÍA

- R.A. Eppler, D.R. Eppler. ,Glazes and glass coatings, ACERS, Westerwille (EE.UU.) 2000.
- T.M. El-Shamy, R.W. Douglas, Kinetics of the reaction of water with glass, *Glass Technol.* 13 [3] 77-80 (1972).
- W. Lacourse, W. Mason., The role of water in glaze defects, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18 [2] 237-245 (1997).
- J.A. Hernández Povedano, J.L. Oteo Mazo. ,Reacciones de la superficie del vidrio con soluciones acuosas, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 21 [2] 81-97 (1982).
- F. Devreux, P. Barboux, M. Filoche, B. Sapoval. A simplified model for glass dissolution in water *J. Mater. Sci.*, 36 [6] 1331-1341 (2001).
- C. Cailleteau, C. Weigel, A. Ledieu, P. Barboux, F. Devreux, On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water, *J. Non-Cryst. Solids* 354 [2-9] 117-123 (2008).
- S. Cook, M.J. Galindo Cercos. U.S. Borax, Inc, Glaze Compositions, International WO2007/148101 A1 (27-12-2007).
- M.F. Gazulla, M.P. Gómez Tena, M. Orduña, G. Silva, Caracterización química, mineralógica y térmica de boratos naturales y sintéticos, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V, 44 ,1, 21-31 (2005).
- A. Farooq, A. Mehreteab, G. Broze, N. Dixit, D. Hsu., Rheological properties of alumina-polyacrylate gel dispersions, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 [7] 843-852 (1995).
- N. Celik, I.E. Melton, B. Rand, Rheological and casting behaviour of kaolinitic clay suspensions., *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 82 136-142 (1983).
- J.A. Lewis. ,Colloidal Processing of Ceramics., *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [10] 2341-59 (2000).
- J. Marco, R. Gimeno, F. Lucas, M. Rodríguez, P. Negre, C. Feliú, E. Sánchez, E. Bou., Rheological behaviour of glaze suspensions. Influence of frit solubility, pH, water hardness and additives., *Ceram. Acta* 8 [6] 35-51 (1996).
- F. Sanmiguel, V. Ferrando, J.L. Amorós, M.J. Orts, M.F. Gazulla, M.P. Gómez Tena, Solubilidad de fritas en suspensiones de esmalte. Influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso, PGI 81-95 en Actas del V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER 98), Castellón (España), 8-11 marzo 1998. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, Castellón (España) 1998.

14. A.K. Lyle., Theoretical aspects of chemical attack of glasses by water, *J. Am. Ceram. Soc.* 26 [6] 201-204 (1943).
15. J. Note, ICP emission spectrometry. A practical guide, Wiley-VCH, Weinham (Ale mania) 2003.
16. Z. Ilea, Determination of calcium, boron and impurities in caluminate by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES), *Chem. Anal.* 41 263-268 (1996).
17. A.J. Jeffrey, L.E. McCallum, Investigation of a hot 0.01M CaCl₂ soil boron extraction procedure followed by ICP-OES analysis, *Common. In Solí Si. Plana Anal.*, 19 [6] 663-673 (1988).
18. J.M. Fernández Navarro, El proceso de elaboración del Vidrio, pp. 191-192 en *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (España) 2003.
19. F. Níger, C. Felix, A. Moreno, E. Sanchez, E. Boo, Effect of froit action release on rheological behavior of glaze suspensions, *Br. Ceram. Trans.* 95 [2] 53-57 (1996).
20. M.G. Raster, E. Simons, A. Jorge, T. Gasman, Effect of aging on glaze suspensions, *Theology. J. AM. Ceram.* 90 [6] 1693-1702 (2007).

Recibido: 12/01/2009
Aceptado: 14/01/2009

