Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes

M^a F. GAZULLA, P. GÓMEZ, A. MORENO, E. BOU

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

Dada la importancia que revisten algunos problemas relacionados con la solubilidad de fritas en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas, se ha abordado la realización de un trabajo destinado a conocer la influencia que ejercen sobre aquella un conjunto de factores de diferente naturaleza. Se ha determinado cómo se modifica la solubilidad de dos fritas en función del tipo de materia prima empleada para fabricarlas y de una serie de variables relacionadas con los esmaltes que se preparan a partir de aquellas. De esta forma se ha obtenido información relevante desde el punto de vista del uso industrial que se hace de las fritas, que es donde aparecen los problemas a que se ha hecho referencia anteriormente. Concretamente se ha estudiado la influencia sobre la solubilidad del tiempo de molturación, la temperatura de la suspensión, el tiempo de reposo, la intensidad de la agitación y la composición química de algunos aditivos (ligantes y desfloculantes). Se ha constatado que todas ellas inciden sustancialmente en la propiedad estudiada, especialmente para algunos elementos (calcio, magnesio y cinc).

Palabras clave: fritas, esmaltes, solubilidad, aditivos, parámetros del proceso.

Factors affecting frit solubility in glaze suspensions

In view of the importance of certain problems relating to frit solubility in ceramic tile manufacture, a study was undertaken to determine how a set of different factors affect frit solubility. It was determined how the solubility of two frits was modified of the type of raw material used to make the frits and a series of variables relating to the glazes prepared from these frits. Relevant information was thus obtained regarding the industrial use of the frits, which is where the problems occur. The influence was specifically studied of milling time, suspension temperature, standing time, stirring intensity and the chemical composition of certain additives (binders and deflocculants) on solubility. They were all found to substantially affect frit solubility, specially for certain elements (calcium, magnesium and cinc).

Keywords: frits, enamels, solubility, additives, processing parameters.

1. INTRODUCCIÓN

Las fritas son materiales de naturaleza vítrea que se emplean solos o en combinación con otras materias primas, en la composición de los esmaltes que recubren las baldosas cerámicas. Con dichos materiales se preparan las correspondientes suspensiones acuosas por molturación vía húmeda, que son aplicadas sobre los soportes cerámicos mediante diferentes sistemas.

La solubilidad de las fritas en las suspensiones de esmalte es pues un factor a tomar en consideración a la hora de estudiar la operación de esmaltado, ya que puede provocar problemas en la suspensión, sea por la alteración de su viscosidad, originada por el aumento de la concentración de iones, principalmente divalentes (1), sea por la reacción de éstos con los aditivos utilizados en la preparación del esmalte: tripolifosfato sódico (empleado como desfloculante) y carboximetilcelulosa sódica (empleada como ligante) (2).

Teniendo en cuenta la similitud estructural existente entre las fritas y los vidrios, cabe esperar que los factores que afectan a la solubilidad de estos, afecten de igual modo a la de las fritas.

Es sabido que la estabilidad de un vidrio, responsable de la cesión de cationes al medio, puede verse influida por el tipo de

materias primas empleado en su fabricación, en la medida en que estas no lleguen a disolverse o fundirse por completo en la fase vítrea durante el proceso de fusión (3), dando lugar a vidrios con la misma composición química pero con diferentes características.

Son muchos los trabajos que pueden encontrarse en la bibliografía relacionados con la solubilidad de vidrios. Algunos estudian la atacabilidad de la superficie de un vidrio (3-5) determinando los perfiles de concentración de diferentes elementos. En otros se estudia la variación de la solubilidad de un vidrio en agua a diferentes temperaturas (6-8) y se ha observado que los mecanismos de solubilidad varían de forma importante con la composición.

También se han estudiado, por Espectroscopia Raman, algunos defectos de los vidrios y su relación con el tipo de materias primas utilizadas para su preparación (9), encontrándose algunas relaciones entre el tipo de materia prima y el comportamiento del vidrio en el proceso de fusión.

Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía estudios equivalentes referidos a las fritas cerámicas, a excepción del que analiza la influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso de solubilización de fritas en suspensiones de esmalte (10).

Dada la importancia que tiene, en el proceso industrial de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos, la solubilidad de las fritas cerámicas que se emplean en la formulación de los esmaltes, se ha considerado interesante estudiar la solubilidad de algunas de estas fritas (que presentaban la misma composición química) preparadas a partir de diferentes materias primas, a fin de conocer con qué materias primas se puede obtener fritas más estables (con menor solubilidad), a igualdad de otras características técnicas.

Al mismo tiempo se ha considerado de interés estudiar cómo afectan algunos factores relacionados con la suspensión de esmalte a la solubilidad de las fritas:

- Tiempo de reposo de la suspensión
- Tiempo de molidura
- Tipo de cola (ligante)
- Tipo de desfloculante
- Agitación de la suspensión
- Temperatura de la suspensión

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales

Se han estudiado dos tipos de fritas (M y B) empleadas para la obtención de vidriados en procesos de monococción y bicocción respectivamente, y se ha trabajado con cuatro fórmulas de carga de cada una de ellas, utilizando diferentes materias primas, manteniendo la misma composición química final.

Para preparar las diferentes composiciones se han utilizado las siguientes materias primas: colemanita, feldespato potásico, feldespato sódico, dolomita, carbonato cálcico, óxido de cinc, ácido bórico, wollastonita, borato de cinc, carbonato potásico, carbonato sódico, cuarzo, alúmina, minio y carbonato de bario.

En la tabla I se presenta la composición química de las dos fritas estudiadas.

Las cuatro fórmulas de carga de la frita de monococción, con referencias M1, M2, M3 y M4 se detallan en la tabla II. Las correspondientes a la frita de bicocción, con referencias B1, B2, B3 y B4 se detallan en la tabla III.

Los desfloculantes utilizados para preparar las suspensiones de esmalte han sido compuestos de fósforo: Tripolifosfato sódico (TPF), Polifosfato sódico (PF) y Hexametáfosfato sódico (HMF).

Las colas utilizadas han sido dos carboximetilcelulosas sódicas: CMC-1 y CMC-2, la primera de ellas de alta pureza y la segunda de muy baja pureza (con una alta proporción de cloruro sódico en su composición, alrededor del 30% en peso).

2.2. Procedimiento experimental

Para llevar a cabo la primera parte del trabajo, la correspondiente a la influencia del tipo de materia prima sobre la solubilidad de las fritas, se ha seguido el procedimiento experimental que se describe a continuación.

TABLA I. COMPOSICIONES QUÍMICAS DE LAS FRITAS ESTUDIADAS (PORCENTAJES EN PESO)

	M	B
SiO ₂	58.1	56.4
Al ₂ O ₃	5.7	4.9
B ₂ O ₃	5.2	4.9
CaO	12.8	9.7
MgO	1.3	0.3
Na ₂ O	0.7	3.7
K ₂ O	3.5	3.0
ZnO	12.7	9.9
BaO	-	3.3
PbO	-	3.9

TABLA II. FÓRMULAS DE CARGA DE LA FRITA DE BICOCCIÓN (PORCENTAJES EN PESO)

	M 1	M 2	M 3	M 4
Colemanita	11.5	12.1	-	7.9
Feld. Potasio	27.6	29.1	27.5	27.5
Dolomita	4.2	4.4	5.1	4.5
Alúmina	0.2	0.2	0.2	0.2
Cuarzo	32.1	25.5	31.5	31.8
Carb. Cálcico	13.1	-	16.7	14.1
Ox. Cinc	11.3	11.9	11.0	-
Wollastonita	-	16.8	-	-
A. Bórico	-	-	8.0	-
Borato de cinc	-	-	-	14.0

TABLA III. FÓRMULAS DE CARGA DE LA FRITA DE BICOCCIÓN (PORCENTAJES EN PESO)

	B 1	B 2	B 3	B 4
Colemanita	10.9	11.3	-	8.0
Carb. Pot.	3.6	3.8	3.8	3.6
Carb. Calc.	10.7	-	15.4	11.9
Cuarzo	33.2	-	41.2	32.7
Carb. Bario	3.8	4.0	3.8	3.8
Minio	3.6	3.8	3.6	3.6
Ox. de cinc	8.9	9.3	9.0	-
Feld. Sódico	23.8	24.8	-	-
Carb. Sod.	1.5	1.6	-	1.5
Wollastonita	-	13.6	-	-
Cuarzo	-	27.8	-	-
Borax	-	-	9.0	-
Feld. Sod.	-	-	14.2	23.8
Borato de Cinc	-	-	-	11.1

Las fritas se han preparado por fusión de las mezclas de materias primas en un horno eléctrico de laboratorio a la temperatura máxima de 1550°C, y posterior enfriamiento de la masa fundida en agua. A partir de estas fritas se han preparado las diferentes suspensiones de esmalte mezclando cada frita con desfloculante, cola y agua destilada, en un molino de bolas durante un tiempo controlado, para obtener un rechazo a 40 micras del 1% en peso. Posteriormente se ha dejado reposar la suspensión, y a continuación se ha separado el líquido del sólido mediante filtración, con un sistema de vacío, utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0.45 micras de tamaño de poro. Esta etapa es crítica, puesto que de ella depende

que los resultados obtenidos sean representativos del proceso de solubilización. Si la separación no es perfecta, parte del sólido queda en el líquido e interfiere en las medidas posteriores.

En el líquido se procedió a la determinación de la concentración de potasio, calcio, magnesio y cinc por Espectrofotometría de Absorción Atómica y boro por Espectrofotometría Ultravioleta Visible.

Todas las determinaciones de solubilidad se realizaron por duplicado para confirmar la bondad de los resultados obtenidos, siendo las desviaciones estándar de éstos próximas al 8%; en dicha desviación están incluidas tanto las de la propia medida como las procedentes del proceso de solubilización.

Para estudiar la incidencia del resto de factores indicados anteriormente se ha empleado la composición con referencia M1, siguiéndose el procedimiento experimental detallado anteriormente, pero modificando convenientemente las variables correspondientes. En la Tabla IV se resumen todos los experimentos realizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia del tipo de materia prima utilizada sobre la solubilidad de la frita

En primer lugar se determinó la solubilidad de calcio, cinc, potasio, boro y magnesio en las ocho fritas, con los resultados que se presenta en la tabla V.

El calcio es el elemento que más se solubiliza tanto para la serie M como para la serie B. En ambas se observa un valor más bajo de la solubilidad, en aquellas composiciones (M3 y B3) en las que dicho elemento se ha aportado únicamente a partir de carbonato cálcico o dolomita, lo que podría indicar que la combinación de estas y otras materias primas aportadoras de calcio, como colemanita y/o wollastonita, originan un ligero aumento de la solubilidad de este elemento.

Se observa que la solubilidad de magnesio es muy baja en el caso de las fritas de bicocción (serie B), pero se debe tener en cuenta que la proporción de este elemento en la frita también es bajo. La solubilidad de magnesio en las fritas de monococción (serie M) es mayor que en las de bicocción, aunque tampoco es muy elevada, no apreciándose diferencias importantes en función del tipo de materia prima que aporta el magnesio, ya que en la serie M se había utilizado colemanita y dolomita en diferentes proporciones (Tabla II).

La solubilidad de cinc no difiere apreciablemente dentro de cada una de las series estudiadas, al aportar dicho elemento mediante óxido de cinc o mediante borato de cinc; lo mismo sucede con la solubilidad del potasio, que apenas varía ni en la serie M ni en la serie B, al cambiar la materia prima que lo aporta.

En este punto hay que señalar que las fritas se habían preparado de forma que no presentaran partículas infundidas, es decir, se trataba

TABLA IV. CONDICIONES EN LAS QUE SE HAN LLEVADO A CABO LOS EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDAD PARA ESTUDIAR LAS VARIABLES: TIEMPO DE REPOSO, TIEMPO DE MOLTURACIÓN, TIPO DE COLA, TIPO DE DESFLOCULANTES, AGITACIÓN Y TEMPERATURA.

Experimento	Tiempo de reposo	Molturación	Cola	Desfloculante	Agitación	T°
Exp1	30'	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C
Exp2	4 h	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C
Exp3	24 h	RECHAZO A	CMC 1	TPF	No	20°C
Exp4	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C
Exp5	30'	Rechazo B	CMC 1	TPF	No	20°C
Exp6	30'	Rechazo A	CMC 2	TPF	No	20°C
Exp7	30'	Rechazo A	CMC 1	Polifosfato	No	20°C
Exp8	30'	Rechazo A	CMC 1	HMF	No	20°C
Exp9	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	Si	20°C
Exp10	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	Si	40°C

TABLA V. SOLUBILIDAD DE CALCIO, CINCO, POTASIO, BORO Y MAGNESIO EN LAS COMPOSICIONES DE FRITA PREPARADAS CON DIFERENTES MATERIAS PRIMAS

Ref.	Ca (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)	Mg (MG/L)
M1	470	112	240	240	34
M2	419	116	195	183	36
M3	331	102	198	196	30
M4	452	120	202	236	32
B1	674	72	151	228	15
B2	708	78	147	221	12
B3	552	65	179	247	9
B4	693	75	159	255	14

de vidrios perfectamente homogéneos, lo cual puede explicar por qué no se observa diferencias apreciables en la solubilidad en función del tipo de materia prima utilizada, ya que todas estaban completamente disueltas e incorporadas a la fase vítrea, no quedando restos de las estructuras cristalinas de partida.

Dado que no se habían encontrado diferencias importantes en la solubilidad de calcio, magnesio, cinc, potasio y boro variando las materias primas utilizadas para preparar las fritas, y se tenía constancia, por experimentos realizados con anterioridad, de la influencia de las condiciones de ensayo

TABLA VI. SOLUBILIDAD DE MAGNESIO, CALCIO Y CINCO, CON Y SIN REPOSO DE LA SUSPENSIÓN.

Ref.	Mg (mg/L.) sin reposo	Mg (mg/L.) 48h reposo	Ca (mg/L.) sin reposo	Ca (mg/L.) 48h reposo	Zn (mg/L.) sin reposo	Zn (mg/L.) 48h reposo
M3	30	17	331	250	102	93
M4	32	15	452	345	120	88
B2	21	14	708	573	78	68
B3	8	10	552	469	65	55

TABLA VII. SOLUBILIDAD DE POTASIO Y BORO, CON Y SIN REPOSO DE LA SUSPENSIÓN.

Ref.	K (mg/L.) sin reposo	K (mg/L.) 48h reposo	B (mg/L.) sin reposo	B (mg/L.) 48h reposo
M3	198	142	196	270
M4	202	134	236	275
B2	147	101	221	281
B3	179	120	247	269

sobre los resultados de la determinación de la solubilidad, se decidió hacer algunas pruebas en este sentido. Así, utilizando las composiciones M3, M4, B2 y B3, se incrementó el tiempo de reposo de la suspensión molturada hasta 48 horas, antes de su filtrado, con objeto de conocer si este tiempo podía originar una variación en la solubilidad mayor que las propias materias primas. En las Tablas VI y VII se muestran los resultados obtenidos.

Los valores de la solubilidad de calcio después de 48 horas de reposo son mucho menores que los obtenidos filtrando inmediatamente después de preparar la suspensión de esmalte. Ello quiere decir que la concentración de calcio en disolución después de 48 horas de reposo ha disminuido notablemente. Este hecho puede deberse a la formación de una serie de compuestos cálcicos insolubles por la reacción del calcio libre con los aniones fosfato presentes en la suspensión, que pueden proceder de la rotura de las cadenas de tripolifosfato en el proceso de molienda.

Si se compara la solubilidad en función de las materias primas y del tiempo de reposo, se observa que este último presenta una mayor influencia que el tipo de materia prima. Este hecho parece indicar que, si se trabaja con fritas perfectamente homogéneas, lo que equivale a decir correctamente fundidas, la solubilidad de las mismas está más condicionada por factores relacionados con la composición y preparación de las suspensiones que con las materias primas de partida, dada la total integración de éstas en la fase vítrea.

Por dichas razones se decidió abordar el estudio de la incidencia de algunas de estas variables sobre la solubilidad de las fritas cerámicas, con los resultados que se muestran en el siguiente apartado.

3.2. Influencia de algunos factores relacionados con la preparación de la suspensión sobre la solubilidad de la frita utilizada

A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada una de las variables estudiadas.

3.2.1 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REPOSO DE LA SUSPENSIÓN DE ESMALTE

Se ensayaron cuatro tiempos de reposo: 30 minutos, 4 horas, 24 horas y 8 días manteniendo el resto de variables del proceso constantes (Exp. 1, Exp. 2, Exp. 3 y Exp. 4 de la tabla IV). En la tabla VIII se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

Haciendo un análisis de los resultados puede observarse que la solubilidad del calcio aumenta inicialmente con el tiempo de reposo, y luego disminuye de forma muy notable. Ello puede ser debido a la formación de compuestos de calcio y fósforo insolubles, que se forman cuando el tripolifosfato sódico utilizado como desfloculante se degrada y deja iones de fosfato en solución. Un efecto semejante es el que experimentan el

TABLA VIII. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REPOSO SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES EN DISOLUCIÓN.

Experimento	Tiempo de reposo	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp1	30'	474	62	102	283	252
Exp2	4h	760	61	102	281	262
Exp3	24h	554	46	87	269	265
Exp4	8 días	124	17	64	253	281

TABLA IX. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLTURACIÓN SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES EN DISOLUCIÓN.

Experimento	Molturación	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp1	Rechazo A	474	62	102	283	252
Exp5	Rechazo B	799	68	127	291	299

TABLA X. INFLUENCIA DEL TIPO DE COLA SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES EN DISOLUCIÓN.

Experimento	Cola	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp1	CMC-1	474	62	102	283	252
Exp6	CMC-2	385	11	125	341	299

magnesio y el cinc, aunque no llegue a observarse el incremento de concentración inicial. Estos resultados confirman los obtenidos en el ensayo a que se ha hecho referencia en el apartado anterior. Como en aquel caso, las concentraciones de potasio y boro en disolución apenas se modifican con el tiempo de reposo, dado que estos elementos no forman compuestos insolubles con los aniones fosfato.

3.2.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLTURACIÓN DEL ESMALTE

Se ensayaron dos tiempos de molturación (Exp. 1 y Exp. 5 en la tabla IV) para obtener dos rechazos diferentes en peso sobre tamiz de 40 micras: 1% (rechazoA) y 4% (rechazoB). En la tabla IX se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

Parecía lógico pensar que a medida que aumentara el tiempo de molturación y disminuyera consiguientemente el tamaño de partícula sería mayor la solubilidad para un tiempo determinado de reposo. Sin embargo, ocurre lo contrario, especialmente para el calcio, magnesio y cinc. Este hecho podría explicarse si se acepta que al reducirse el tamaño de partícula la solubilización de los elementos se produce más rápidamente, lo que implica que la formación y precipitación de compuestos insolubles a partir de aniones fosfato y calcio, magnesio y cinc, también tiene lugar más pronto. Por este motivo, cuando la suspensión está menos molturada (rechazo B) todos estos fenómenos se producen más lentamente, por lo que, a igualdad de tiempo transcurrido hasta el momento de la determinación de cationes en disolución, la proporción de estos en estado libre, sin reaccionar con los aniones fosfato, es mayor, contrariamente a lo que en principio cabría esperar. Por el mismo motivo, las concentraciones de potasio y boro apenas se ven afectadas por el tiempo de molturación.

3.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE COLA UTILIZADA PARA PREPARAR LA SUSPENSIÓN DE ESMALTE

Se ensayaron dos tipos de colas: una de pureza elevada (CMC-1) y la otra con un contenido elevado de impurezas, principalmente cloruro sódico (CMC-2) (Exp. 1 y Exp. 6 de la tabla IV). En la tabla X se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

Puede observarse una variación considerable de la solubilidad de los cationes estudiados al variar el tipo de cola utilizada, que además no parece seguir la misma tendencia para todos ellos. Así, mientras que las concentraciones de calcio y magnesio son menores cuando se emplea la CMC-2, con el resto de cationes analizados sucede lo contrario.

Como ya se ha indicado, una de las diferencias importantes entre las carboximetilcelulosas sódicas utilizadas en este trabajo es su contenido en cloruro sódico, presentando la CMC-2 un porcentaje aproximado del 30% en peso. La disminución de la concentración de calcio y magnesio en solución cuando se usa CMC-2 puede, pues, ser debida a la formación de precipitados insolubles con el anión cloruro o por las diferentes características de las dos colas estudiadas.

3.2.4. INFLUENCIA DEL TIPO DE DESFLOCULANTE UTILIZADO PARA PREPARAR LA SUSPENSIÓN DE ESMALTE

Los desfloculantes más comúnmente utilizados en la preparación de suspensiones de esmaltes cerámicos son los derivados de compuestos de fósforo. En este trabajo se han elegido tres de ellos: tripolifosfato, polifosfato y hexametáfosfato sódicos (Exp. 1, Exp. 7 y Exp. 8 de la tabla IV). En la Tabla XI se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

Se observan importantes variaciones en la solubilidad del calcio, que pueden ser debidas a las diferentes constantes de formación de los complejos de cada uno de los desfloculantes con los cationes estudiados. Por ejemplo, para el caso del calcio se ha encontrado (11) que las constantes de formación de complejos halladas en unas condiciones determinadas, aunque no idénticas a las de los experimentos de este trabajo son las siguientes:

- $\log K_1$ (TPF) = 5,2
- $\log K_1$ (PF) = 7,8
- $\log K_1$ (HMF) = 3,48

Estos valores pueden explicar la variación en la concentración de calcio en disolución cuando se utiliza cada uno de ellos. A mayor valor del $\log K$, mayor es la tendencia a la formación del complejo correspondiente. Por ello, el valor de la concentración de calcio en disolución es mayor en el Exp. 7, en el cual se ha utilizado PF como desfloculante, que es el que presenta un $\log K$ más alto. En cuanto a los restantes cationes,

TABLA XI. INFLUENCIA DEL DESFLOCULANTE SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE LOS CATIONES EN DISOLUCIÓN

Experimento	Desfloculante	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp1	TPF	474	62	102	283	252
Exp7	PF	1126	78	119	334	273
Exp8	HMF	155	29	110	362	240

TABLA XII. INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN DURANTE EL TIEMPO DE REPOSO SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE LOS CATIONES EN DISOLUCIÓN

Experimento	Tiempo de reposo	Agitación	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp4	8 días	No	124	17	64	243	281
Exp9	8 días	Si	99	10	24	267	243

TABLA XIII. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE LOS CATIONES EN DISOLUCIÓN

Experimento	Agitación	Tiempo de reposo	T°	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Zn (mg/L)	K (mg/L)	B (mg/L)
Exp9	Si	8 días	20°C	99	10	24	267	243
Exp10	Si	8 días	40°C	55	9	20	260	251

no se aprecia variación importante de su solubilidad en función del tipo de desfloculante utilizado, posiblemente debido a que no se produce interacción entre los aniones fosfato y los cationes en cuestión. Estos hechos guardan coherencia con la propia razón de utilización de este tipo de desfloculantes, que es precisamente complejar el calcio y el magnesio presentes en disolución para evitar la floculación de las partículas sólidas de la suspensión.

3.2.5. INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN DE LA SUSPENSIÓN DE ESMALTE DURANTE EL TIEMPO DE REPOSO

Las condiciones en las que se mantiene la suspensión de esmalte una vez preparada, puede influir sobre su estabilidad, por el grado de solubilización que pueden presentar algunos elementos. Uno de los factores que pueden afectar a ésta es la agitación, que es el que se ha estudiado en esta parte del trabajo (Exp. 4 y Exp. 9 de la tabla IV). En la Tabla XII se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

La agitación produce un efecto, en principio, diferente al esperado, ya que es mayor la proporción de calcio, magnesio y cinc en disolución cuando no hay agitación que cuando la hay. No obstante, ello puede tener la misma explicación que la propuesta en apartados anteriores: la formación de compuestos insolubles de estos elementos por reacción con los aniones fosfato procedentes de la degradación de los desfloculantes. Estas reacciones se deben acelerar en el caso de que se agite la suspensión, puesto que se incrementa la velocidad de solubilización, resultando todo ello en una menor proporción de calcio, magnesio y cinc en disolución, como así sucede. De nuevo, el potasio y el boro no se ven afectados por este conjunto de fenómenos.

3.2.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA SUSPENSIÓN DE ESMALTE

Para esta parte del trabajo se mantuvo la suspensión de esmalte a 20 y 40° C (Exp. 9 y Exp. 10 de la tabla IV). En la Tabla XIII se muestran los valores obtenidos de la concentración de los cationes estudiados en disolución.

Al aumentar la temperatura se produce una disminución de la proporción de calcio, magnesio y cinc en disolución por las mismas razones expuestas en los apartados anteriores: la mayor velocidad de solubilización que se produce al incrementar la temperatura acelera la formación de compuestos insolubles por reacción con los aniones fosfato y reduce la concentración de los cationes mencionados en disolución.

3.2.7. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ANIONES FOSFATO EN DISOLUCIÓN

Se ha apuntado en los apartados anteriores la posibilidad de que la cantidad de calcio, magnesio y cinc presentes en las disoluciones analizadas bajo diferentes condiciones de ensayo, se encuentre directamente relacionada con la proporción de aniones fosfato disueltos, que reaccionarían con aquellas especies para formar compuestos insolubles. Este hecho explicaría una parte importante de los resultados obtenidos, especialmente las notables variaciones halladas para la concentración de calcio en disolución dependiendo de las condiciones de ensayo estudiadas (tabla XIV).

Con el fin de verificar esta hipótesis de trabajo se determinó, para los experimentos 9 y 10, la concentración de fósforo en la disolución, observándose que se producía una disminución de la misma con el tiempo que resultaba ser proporcional a la del calcio. Este hecho parecía indicar que se estaba produciendo la desaparición simultánea de ambas especies de la disolución, lo cual podría confirmar la hipótesis de partida, esto es, la formación de compuestos insolubles de fósforo y calcio (o magnesio y cinc). Estos compuestos, así, se formarían tanto más rápidamente cuanto más rápida fuera la solubilización de los cationes y más pronto se alcanzara la concentración suficiente para que tuviera lugar la correspondiente reacción.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- La influencia del tipo de materia prima utilizada en la preparación de una frita sobre la solubilidad de ésta es muy poco significativa, siempre y cuando la frita esté adecuadamente fundida, es decir, se haya producido la desaparición total de las estructuras cristalinas de partida y la frita presente una estructura exclusivamente vítrea.
- Las condiciones de preparación de las suspensiones de esmalte formuladas a partir de la frita tienen una gran influencia sobre el grado de solubilización de ésta, especialmente en lo que respecta a los elementos calcio, magnesio y cinc. Sin

TABLA 14. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN DISOLUCIÓN EN FUNCIÓN DE LAS DIFERENTES VARIABLES ESTUDIADAS.

Experimento	Tiempo de reposo	Molturación	Cola	Desfloculante.	Agitación	T°	Ca (mg/L)
Exp1	30'	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C	474
Exp2	4 h.	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C	760
Exp3	24 h.	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C	554
Exp4	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	No	20°C	124
Exp5	30'	Rechazo B	CMC 1	TPF	No	20°C	799
Exp6	30'	Rechazo A	CMC 2	TPF	No	20°C	385
Exp7	30'	Rechazo A	CMC 1	Polifosfato	No	20°C	1126
Exp8	30'	Rechazo A	CMC 1	HMF	No	20°C	155
Exp9	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	Si	20°C	99
Exp10	8 días	Rechazo A	CMC 1	TPF	Si	40°C	55

embargo, la solubilidad de potasio y boro apenas se modifica al variar las condiciones mencionadas.

- De los tres elementos mencionados, calcio, magnesio y cinc, es el primero de ellos el que, para las fritas estudiadas, más se solubiliza.

• En general, parece producirse una reacción entre el calcio, magnesio y cinc solubilizados de la frita, y los aniones fosfato presentes en disolución procedentes de los desfloculantes utilizados (fosfatos sódicos), dando lugar a compuestos insolubles. Este hecho es de capital importancia, al menos por dos motivos. En primer lugar, desde el punto de vista de la práctica industrial, el hecho de eliminar del medio las especies producto de la solubilización de la frita, hace que esta continúe transcurriendo en el tiempo, dado que no se alcanza la concentración de equilibrio. Ello hace que puedan producirse alteraciones en el estado reológico de la suspensión, debido a las reacciones simultáneas y consecutivas que producen en su seno: cationes-desfloculante, cationes-cola, cola-desfloculante, etc. En segundo lugar, desde el punto de vista de las condiciones del ensayo de determinación de la solubilidad, se pone de manifiesto la necesidad de establecerlas de manera muy estricta, puesto que su variación puede modificar muy notablemente los resultados del ensayo.

• Cualquier etapa del proceso de preparación de la suspensión de esmalte que acelere la velocidad de solubilización de la frita, acelera asimismo la formación de los compuestos insolubles a que se ha hecho referencia en los puntos anteriores, con todas las consecuencias que ello comporta. Concretamente, este hecho se produce cuando se reduce el tamaño de partícula de la frita al incrementar el tiempo de molienda, cuando se incrementa la temperatura de la suspensión y cuando se somete a esta a agitación posteriormente a su molturación. Como puede verse, estos hechos se producen habitualmente en la práctica industrial y, en ocasiones, de forma poco controlada, por lo que sus consecuencias, desde el punto de vista que nos ocupa, pueden ser a veces imprevisibles.

• La influencia del tipo de desfloculante utilizado es variable en función de la naturaleza del anión correspondiente (hexametáfosfato, polifosfato y tripolifosfato), puesto que cada uno de ellos presenta diferentes constantes de formación de

los complejos respectivos, y darán lugar a compuestos insolubles con mayor o menor facilidad, eliminando los cationes de la disolución en mayor o menor extensión.

- La utilización de dos tipos de cola diferentes ha dado como resultado diferentes proporciones de cationes en disolución. Ello se ha podido deber a la propia naturaleza de cada una de las carboximetilcelulosas sódicas utilizadas, que han reaccionado en mayor o menor medida con los cationes solubilizados, de manera análoga a lo que sucede con los aniones fosfato, o bien a la presencia de impurezas aportadas por una de las colas (aniones cloruro) que también pueden reaccionar con el calcio, magnesio y cinc, formando compuestos insolubles.

- Al mantener la suspensión molturada en reposo durante un tiempo suficientemente largo, se producen dos fenómenos consecutivos. En primer lugar, la solubilización de la frita progresa tendiendo hacia el equilibrio, y, en segundo lugar, se produce la precipitación de los compuestos insolubles mencionados anteriormente, lo que provoca a su vez un doble efecto: la disminución de la proporción de calcio, magnesio y cinc en disolución, y la continuación de la solubilización de la frita.

En resumen, en este trabajo se ha puesto de manifiesto la gran importancia que revisten las condiciones de ensayo a la hora de determinar la solubilidad de las fritas cerámicas. Es pues necesario fijarlas todas ellas convenientemente para obtener resultados satisfactorios, así como conocer las condiciones en que se han llevado a cabo los ensayos para poder establecer conclusiones en base a sus resultados.

Asimismo, desde el punto de vista industrial, para intentar reducir al máximo los problemas relacionados con la solubilidad de las fritas, se debe mantener un riguroso control sobre las variables de proceso que la modifican: tamaño de partícula

la (tiempo de molienda), temperatura de la suspensión, agitación posterior a la molturación, tiempo transcurrido entre la molienda y la aplicación del esmalte, etc.

BIBLIOGRAFÍA

1. J.W. Mellor. «The durability of pottery frits, glazes, glasses and enamels in service». Trans. Brit. Ceram. Soc. **34** 113-190 (1935).
2. H.R. Persson. «Improvement of the chemical durability of soda-lime-silica glass bottles by treating with various agents». Glass Technol. **3** [1] 17-35 (1962).
3. A.K. Lyle. «Theoretical aspects of chemical attack of glasses by water». J. Am. Ceram. Soc. **26** [6] 201-204 (1943).
4. F.R. Bacon, F.C. Raggon. «Promotion of attack on glass an silica by citrate and other anions in neutral solution». J. Am. Ceram. Soc. **42** [4] 199-205 (1959).
5. B.M. Cameron, M.H. Horne. «The chemical durability of complex industrial glasses». Glass Technol. **5** [3] 110-114 (1964).
6. F.M. Ernsberger. «Attack of glass by chelating agents». J. Am. Ceram. Soc. **42** [8] 373-375 (1959).
7. M. A. Rana, R.W. Douglas. «The reaction between glass and water. Part I: Experimental methods and observations». Phys. Chem. Glasses. **2** [6] 179-195 (1961).
8. M. A. Rana, R.W. Douglas. «The reaction between glass and water. Part II: Discussion of the results». Phys. Chem. Glasses. **2** [6] 196-205 (1961).
9. Z. Boksay, G. Bouquet, S. Dobos. «Diffusion processes in the surface layer of glasses. Phys. Chem. Glasses. **8** [4] 140-144 (1967).
10. F. Sanmiguel, V. Ferrando, J.L. Amorós, M.J. Orts, M.F. Gazulla, P. Gómez. «Solubilidad de fritas en suspensiones de esmalte. Influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso», pp. 81-95 en *Qualicer'98*, V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, Castellón (España), Marzo 1998. Ed. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, Castellón (España) 1998.
11. L. Gunnar. «Stability constants of Metal-Ion complexes. Section I: Inorganic ligands». The Chemical Society, London (U.K.) 1964.

Recibido: 15.02.00

Aceptado: 06.03.01

VI CONGRESO ANUAL DE LA ASOCIACIÓN DE CERAMOLOGIA.

Convocatoria Asamblea 2001. Puertollano.

La Junta Directiva de la Asociación de Ceramología decidió celebrar su VI Congreso Anual en Puertollano.

La organización correrá a cargo del Museo de Puertollano y los socios de aquella ciudad.

El congreso se celebrará los días 23,24 y 25 de junio, de acuerdo con el programa provisional adjunto:

Sábado, 23 junio

10,00 h.- Recogida de acreditaciones y documentación
10,30 h.- Inauguración
11,00 h.- Ponencias "Ritos sociales y cerámica"
15,00 h.- Comida en el Centro de Naturaleza "Dehesa Royal"
17,00 h.- Visita cultural a la ciudad de

Puertollano

20,00 h.- Inauguración de la exposición "Cerámica de Puertollano!"

Domingo, 24 junio

10, 00 h.- Excursión a Villanueva de los Infantes, visita a la colección de Ramón Revuelta y recorrido por distintos palacios de la ciudad

17,00 h.- Foro abierto. Comunicaciones.
19,30 h.- Asamblea Asociación Ceramología.
21,00 h.- Cena libre

Lunes, 25 junio

Día libre. Se propondrán visitas a museos de la zona que cuentan con interesantes colecciones de cerámica.

Para más información

Josep Pérez Camps.

MUSEU DE CERÀMICA DE MANISES.

Sagrari, 22. 46940 Manises • Tfno. 961521044 • Fax. 961520453

E-mail: mcm.manises@ayuntamiento.m400.gva.es