

**FORMULACIÓN DE ESMALTES CERÁMICOS A PARTIR DE FRITAS DE
VIDRIO PROVENIENTES DE MATERIAS PRIMAS RECICLADAS**

CLAUDIA YINETH VARGAS ANGARITA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

**FORMULACIÓN DE ESMALTES CERÁMICOS A PARTIR DE FRITAS DE
VIDRIO PROVENIENTES DE MATERIAS PRIMAS RECICLADAS**

CLAUDIA YINETH VARGAS ANGARITA

**Trabajo de grado, modalidad: proyecto de investigación para optar al título
de Ingeniero Metalúrgico**

Director:

**PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA
Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios y a la virgen, por permitirme llegar a este punto y ayudarme a cumplir todas mis metas.

A mis padres Nelson y Claudia, por creer en mí y esforzarse para que nunca me falte nada.

A mis abuelos Virgelina y Bautista y mi tía Yolanda por brindarme toda su sabiduría y su apoyo. A toda mi familia que siempre han estado allí para colaborarme.

A Jesus Alberto, por nunca dejarme caer y darme fuerza para salir adelante sin importar cuantos obstáculos se presenten.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por ser mi segundo hogar y formarme con valores y alta calidad académica.

Al profesor Pedro Delvasto, director de este proyecto por confiar en mí, darme sus conocimientos y todo su apoyo.

A los técnicos Ambrosio Carrillo y Javier Gaitán por toda su colaboración en los laboratorios para el desarrollo de este trabajo.

Al laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico Guatiguara por su colaboración en las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido en esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
2.1 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO	20
2.1.1 Fabricación de las fritas de vidrio.....	20
2.1.2 Análisis y caracterización de las fritas de vidrio fabricadas	22
2.2 FORMULACIÓN DE LOS ESMALTES CERÁMICOS.....	23
2.2.1 Aplicación del esmalte sobre las probetas cerámicas (pintado en verde).....	24
2.2.2 Análisis fisicoquímico de los esmaltes	25
2.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS FRITAS Y DE LAS CERÁMICAS ESMALTADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN	26
3. RESULTADOS.....	27
3.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS FRITAS DE VIDRIO PRODUCIDAS.....	27
3.2 ESMALTES CERAMICOS	33
3.2.1 Reología del esmalte en suspensión	33
3.2.2 Aspecto visual y medición del color en las probetas esmaltadas.....	35
3.3 ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS FRITAS Y DE LOS ESMALTES ESTIMADA MEDIANTE TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN	37

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	40
5. CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS	51

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Formulación de las fritas de vidrio fabricadas. Las cantidades añadidas de cada ingrediente antes de la fusión se presentan en porcentaje en peso.	21
Tabla 2. Componentes seleccionados para la fabricación de los esmaltes cerámicos.....	23
Tabla 3. Densidad de las fritas de vidrio.	28
Tabla 4. Porcentajes en peso de los elementos detectados mediante EDS de las fritas de vidrio	29
Tabla 5. Porcentajes en peso de dos análisis de área por EDS realizados a la frita de vidrio de níquel. (V-Ni).....	31
Tabla 6. Porcentaje en peso de los elementos presentes en las fritas de vidrio....	32
Tabla 7. Densidad de los esmaltes en suspensión	33
Tabla 8. Constantes obtenidas de los valores de la figura 6.....	34
Tabla 9. Parámetros de color para las fritas de vidrio fundidas por el método CIELAB	36
Tabla 10. Parámetros de color para las probetas esmaltadas por el método CIELAB	37
Tabla 11. pH de la solución lixiviada para las fritas de vidrio.....	38
Tabla 12. pH de la solución lixiviada para las probetas esmaltadas.....	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general del procedimiento experimental	19
Figura 2. Geometría del bizcocho cerámico	24
Figura 3. Aspecto visual de las fritas de vidrio producidas, después de ser molidas.	27
Figura 4. Micrografías de las fritas de vidrio tomadas a una magnificación original de 400X con sus respectivos análisis de área por EDS	29
Figura 5. Micrografías de la frita de vidrio de níquel, tomadas a 400X: a) área 1. b) área 2	30
Figura 6. Gráfica de la viscosidad de los esmaltes en suspensión	34
Figura 7. Probetas esmaltadas finales con sus respectivos códigos.	35
Figura 8. Polvo de fritas de vidrio fundidas sobre bizcochos cerámicos.	36
Figura 9. Gráfica de la conductividad de las fritas de vidrio resultante de la lixiviación.	37
Figura 10. Gráfica de la conductividad de las probetas esmaltadas resultante de la lixiviación.....	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO	52
ANEXO B. PROCEDIMIENTO DE LA DETERMINACIÓN DE DENSIDAD POR PICNOMETRÍA PARA CADA VIDRIO	53
ANEXO C. ENSAYOS DE PRUEBA Y ERROR PARA LA FABRICACIÓN DE LOS ESMALTES.....	54
ANEXO D. HOMOGENEIDAD DE LAS SUSPENSIONES	57
ANEXO E. COCCIÓN DE LOS MOLDES CERÁMICOS	58
ANEXO F. TEMPERATURA DE COCCIÓN DE LAS PROBETAS ESMALTADAS.....	59
ANEXO G. COLORACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO	60
ANEXO H. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)	61

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

%wt	Porcentaje en peso.
DRX	Difracción de rayos X.
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
Ni-MH	Pilas o baterías del tipo níquel metal hidruro.
V-Zn	Frita de vidrio, con polvo anódico de zinc
V-Co	Frita de vidrio, con polvo catódico de cobalto
V-MnA	Frita de vidrio, con polvo catódico de manganeso, de coloratura amarilla
V-MnV	Frita de vidrio, con polvo catódico de manganeso, de coloratura violeta
V-Ni	Frita de vidrio, con polvo catódico de níquel
V-Base	Frita de vidrio inicial, sin polvo electródico.
E-Zn	Esmalte fabricado con pigmento V-Zn
E-Co	Esmalte fabricado con pigmento V-Co
E-MnV	Esmalte fabricado con pigmento V-MnV
E-MnA	Esmalte fabricado con pigmento V-MnA

RESUMEN

TÍTULO: FORMULACIÓN DE ESMALTES CERÁMICOS A PARTIR DE FRITAS DE VIDRIO PROVENIENTES DE MATERIAS PRIMAS RECICLADAS*

AUTORES: Vargas Angarita, Claudia Yineth**

PALABRAS CLAVES: Esmaltes cerámicos, fritas de vidrio, polvos electródicos, vidrio reciclado

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de grado se obtuvo la formulación de esmaltes cerámicos, aplicables para cerámicas tipo caolín. A partir de la fabricación de cinco fritas de vidrio que contenían polvos electródicos de baterías gastadas tipo alcalino, Li-ion, Ni-MH y vidrio reciclado. Todas las fritas presentaban una tonalidad diferente, debido a que el polvo catódico usado en cada una de ellas tenían distinto componente principal (manganeso, níquel cobalto y zinc), ó existía una variación en los componentes que acompañaban los polvos. Se realizaron ensayos de densidad, SEM, EDS, FRX a cada vidrio. Una vez terminada la caracterización de las fritas se inició con la formulación de los esmaltes en suspensión. Apoyados en la literatura se realizaron pruebas de ensayo y error, con el fin de seleccionar los componentes necesarios y las cantidades adecuadas que, acompañados con las fritas de materias primas recicladas, cumplieran con las características apropiadas para ser aplicados sobre bizcochos cerámicos. Se establecieron cinco esmaltes, uno para cada frita, se estudió la densidad y la viscosidad que presentaban en solución acuosa. Los bizcochos fueron pintados con brocha y se sometieron a cocción en una mufla a 1080°C por una hora. Obteniendo probetas esmaltadas con superficies lisas y color homogéneo en el área donde fue aplicado el esmalte. Las fritas de vidrio y los esmaltes se sometieron a un estudio de estabilidad química por medio de lixiviación.

* Proyecto de Grado, modalidad investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita. Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales.

ABSTRACT

TITLE: FORMULATION OF CERAMIC ENAMELS FROM GLASS FRYES FROM RECYCLED RAW MATERIALS*

AUTHORS: CLAUDIA YINETH VARGAS ANGARITA**

KEYWORDS: Ceramic enamels, glass frits, electrode powders, recycled glass

DESCRIPTION:

In this work of degree was obtained the formulation of ceramic enamels, applicable for kaolin ceramics. From the manufacture of five glass frits containing electrode powders of spent batteries type alkaline, Li-ion, Ni-MH and recycled glass. All the frits presented a different hue, since the cathodite powder used in each of them had different main component (manganese, nickel cobalt and zinc), or there was a variation in the components that accompanied the powders. Density, SEM, EDS, FRX tests were performed on each glass. Once the characterization of the frits was finished, the formulation of the enamels in suspension was started. Supported in the literature, test and error tests were carried out in order to select the necessary components and the appropriate quantities which, accompanied by the frits of recycled raw materials, would meet the appropriate characteristics to be applied to ceramic sponge cakes. Five enamels were established, one for each frit, the density and viscosity presented in aqueous solution were studied. The biscuits were brushed and baked in a muffle at 1080 ° C for one hour. Obtaining enamel samples with smooth surfaces and homogeneous color in the area where the enamel was applied. Glass frits and enamels were subjected to a chemical stability study by means of leaching.

* Degree Project, research modality

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Pedro Luis Delvasto Angarita. Dr. Science and Technology Materials.

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes retos en la actualidad consiste en desarrollar nuevas tecnologías, con el fin aprovechar al máximo todos los componentes de los materiales que han sido desechados, para la elaboración de nuevos productos y evitar problemas de contaminación ambiental. Debido a las alarmantes cifras suministradas en el año 2008 por el Ministerio De Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial de 11.000 toneladas de pilas desechadas al año, Colombia en el 2010 desarrolló la resolución 1297, la cual establece Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Residuos de Pilas y/o Acumuladores [1]. La reutilización de materiales desechados, se convierte en un tema más que necesario, como es el caso del vidrio y las baterías gastadas, donde su reciclaje, trae consigo beneficios ambientales, entre los que destaca la mitigación de los daños generados por la extracción primaria de los minerales que son usados en su fabricación, y la disminución del costo energético para la elaboración de productos que requieran este tipo de composiciones.

El caso de las baterías gastadas cobra mayor relevancia, por el hecho de que las mismas incorporan en su composición metales pesados, muchas veces bajo la forma de óxidos y otros tipos de compuestos químicos sencillos. Estos metales son notoriamente tóxicos, razón por la cual su reutilización industrial se vuelve más importante. Al ser compuestos de tipo cerámico, es posible vitrificarlos en matrices de silicatos, como lo es el vidrio comercial desechado. La vitrificación es una buena técnica para tratar residuos sólidos peligrosos, debido a que es una tecnología que involucra la fusión de un desecho, en donde se obtiene un vidrio estable y ha sido catalogado como un proceso seguro, para el tratamiento de residuos no combustibles, los hace resistentes a la lixiviación y representa la disminución energética para la fabricación de algunos productos [2][3]. Adicionalmente, desde un punto de vista funcional, la vitrificación de los contenidos internos de las pilas y

baterías gastadas puede conducir a materiales vítreos coloreados, los cuales pueden emplearse como materias primas cerámicas. En la terminología técnica de la industria cerámica, estos pigmentos vitrificados obtenidos a partir de mezclas de silicatos y carbonatos que una vez fundidos se enfrían rápidamente en agua reciben el nombre de fritas [2,4].

Un esmalte cerámico, hace referencia a un revestimiento vítreo o sustrato elaborado en cerámica, el cual cumple principalmente dos funciones; proporcionar distintas texturas e impermeabilizar el material cerámico, aumentando las propiedades en la superficie de una determinada pieza. Un esmalte puede ser elaborado, mediante la mezcla de materiales pulverizados y agua donde posteriormente serán tratados térmicamente a elevadas temperaturas, con el fin de vitrificar la mezcla, desarrollando las propiedades necesarias para el cerámico que son difíciles de obtener por otros métodos [4,5]. En cuanto a la composición del esmalte, se tienen elementos como: óxidos, pigmentos, feldespatos y fritas [5]. Para fines de esta investigación se emplean las fritas de vidrio provenientes de residuos.

Cabe resaltar que es importante el uso de las fritas debido a que algunos de los componentes de la fabricación de los esmaltes cerámicos son solubles en agua, cuentan con una buena tasa de fusión, es decir se requiere poco trabajo térmico para elaborar el revestimiento [1], además el uso de este elemento suministra propiedades como: mejorar la fusibilidad, aportar un brillo particular, desarrollar el color en el esmalte y ayudar a reducir factores como el coeficiente de expansión y el módulo de elasticidad [2].

Desde hace algunos años se han aplicado distintos métodos de obtención de esmaltes cerámicos como la principal herramienta para el recubrimiento de una pieza y mejora de sus propiedades. En la Universidad de Minas Gerais en Brasil, investigó la formulación de esmaltes utilizando polvo de vidrio reciclado de botellas transparentes, los cuales mediante la adición de óxidos suministraron distintas

fuentes de color a algunas de sus muestras. Luego de un determinado número de pruebas encontraron que los esmaltes no presentaron ningún defecto, por sus resultados argumentaron que es posible utilizar el vidrio desechado en la producción de esmaltes si se usa una adecuada composición esmaltada sobre el cerámico evitando así defectos superficiales causado por coeficientes de dilatación térmica [6].

Por otro lado, los residuos de los aparatos electrónicos se han usado en los estudios sobre la fabricación de esmaltes, en el año 2002 el aumento de televisores y monitores de PC desechados preocupó a un grupo de italianos por el gran impacto ambiental que causaban, debido a esta problemática se generó un grupo de trabajo junto a una empresa de desmantelamiento y una de fabricación de esmaltes, donde reciclaron los vidrios CTR y los usaron como materia prima para la producción de esmaltes. Luego de todo el proceso de elaboración obtuvieron probetas con propiedades muy similares a los esmaltes estándar, con énfasis que los resultados de toxicidad para la fabricación con CTR conducen a una disminución en el impacto ambiental [7].

El propósito de este trabajo de grado consiste en la formulación de esmaltes cerámicos a partir de fritas de vidrio provenientes de materias primas recuperadas de baterías gastadas del tipo alcalino, Li-ion y Ni-MH con la finalidad de aportar un método para aprovechar los desechos de residuos contaminantes.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Formular esmaltes cerámicos basados en fritas de vidrio obtenidas a partir de materias primas recuperadas de baterías gastadas y vidrio reciclado.

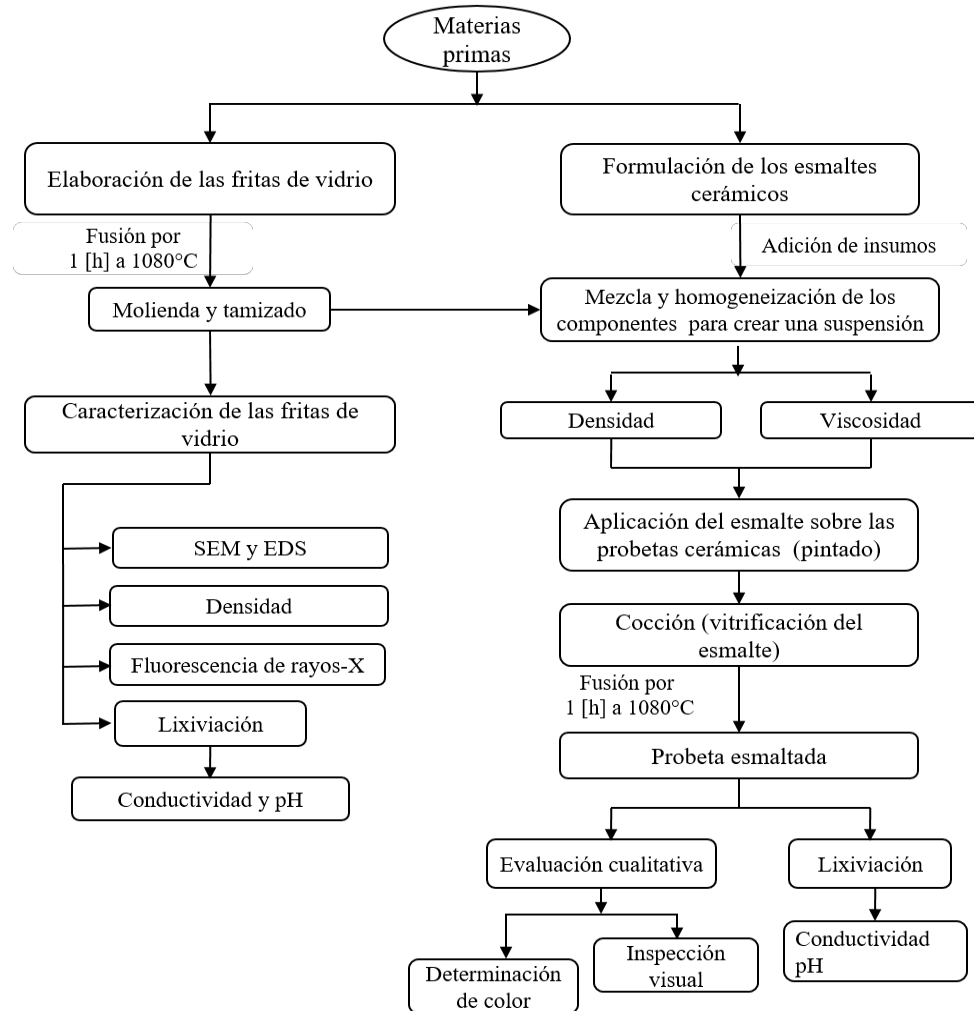
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los componentes que acompañan las fritas de vidrio provenientes de materias primas recuperadas de baterías gastadas de tipo alcalino, Li-ion, Ni-MH, empleando vidrio reciclado como matriz vítrea.
- Evaluar de manera cualitativa la calidad de los esmaltes formulados mediante inspección visual de probetas de arcilla esmaltadas bajo diferentes condiciones.
- Estudiar la estabilidad química de las probetas esmaltadas utilizando técnicas de lixiviación.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso experimental se dividió en tres etapas importantes: elaboración de las fritas de vidrio, formulación de los esmaltes cerámicos y la evaluación del producto terminado (probeta esmaltada) por inspección visual, medición de los parámetros de color y evaluación de su estabilidad química usando técnicas de lixiviación. El esquema general que muestra el procedimiento experimental seguido en este trabajo se puede observar en la figura 1.

Figura 1. Esquema general del procedimiento experimental



2.1 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO

2.1.1 Fabricación de las fritas de vidrio. Se inició con la adecuación del vidrio reciclado de botellas transparentes, denominado *cullet* y los polvos electródicos (residuos) ricos en: cobalto (Co), manganeso (Mn), zinc (Zn) y níquel (Ni); obtenidos, respectivamente, de baterías gastadas de tipo alcalino, Li-ion y Ni-MH, provenientes de proyectos de grados anteriores. [8, 9, 10].

El vidrio reciclado pasó por tres etapas para ser pulverizado; en primer lugar, se llevó a una trituradora de mandíbulas, seguido de una molienda en molino de bolas, por 60 minutos y, finalmente, se molturó en un mortero automático RETSCH RM 200 por 10 minutos, con el fin de obtener un tamaño adecuado para su posterior proceso. Por otro lado, los polvos electródicos se introdujeron a una mufla a 100°C por 24 para retirar la humedad presente en los mismos y facilitar su molturado en mortero automático.

Se realizó la selección de los componentes teniendo en cuenta la formulación de vidrios planteada en trabajos previos [8, 9]. Inicialmente, se estableció la fabricación de cinco fritas, en lotes de 100g cada una, cuyas formulaciones se muestran en la tabla 1 con su respectiva nomenclatura. Se aclara que, para efectos de comparación, la frita denominada V-base se refiere a la matriz vítrea sin la adición de ningún tipo de polvo electródico. Se formularon dos vidrios para el manganeso, debido a que se conoce que a determinadas condiciones se obtienen tonalidades diferentes, por tanto, uno de los vidrios se elaboró siguiendo la formulación usada en un proyecto de investigación anterior con el propósito obtener un tono violeta [9]. El segundo vidrio del mismo residuo se elaboró introduciendo coque en la mufla durante la fusión para lograr una coloración amarilla. Llegando a este punto con la fabricación de 6 fritas. El siguiente paso consistió en llevar las mezclas al motero RETSCH RM 200, por 5 minutos, con el fin de garantizar la homogeneidad de las mismas. Seguidamente, estas mezclas se depositaron en crisoles cerámicos y se

introdujeron a una mufla a 1080°C, manteniéndose allí por 60 minutos. La colada de los vidrios fundidos se realizó rápidamente sobre un recipiente metálico (bandeja) repleto de agua, con el fin de favorecer la obtención de un vidrio quebradizo (frita). El detalle se muestra en el anexo A.

Tabla 1. Formulación de las fritas de vidrio fabricadas. Las cantidades añadidas de cada ingrediente antes de la fusión se presentan en porcentaje en peso.

Código	Tipo de pila utilizada	Principal		%Polvo electródico	Fundentes	
		componente del polvo electródico	%Cullet		%Bórax Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	%Tetraborato de Litio Li ₂ B ₄ O ₇
V-Zn	Alcalina (ánodo)	Zinc	59	10	30	1
V-Co	Li-ion (cátodo)	Cobalto	59	10	30	1
V-MnA	Alcalina (cátodo)	Manganeso	59	10	30	1
V-MnV	Alcalina (cátodo)	Manganeso	75	10	-	15
V-Ni	Ni-MH (cátodo)	Níquel	59	10	30	1
V-Base		Base	69	-	30	1

Con la finalidad de trabajar con un tamaño muy fino de las fritas de vidrio, se retiró el exceso de agua de los recipientes al finalizar las coladas y se llevaron a una estufa a 100°C durante 40 minutos, posterior a esto, se molieron cada una de ellas en el equipo RETSCH RM 200 por 15 minutos y se tamizaron en mallas 100 y 120 seleccionando el pasante 120 para la elaboración de los esmaltes.

2.1.2 Análisis y caracterización de las fritas de vidrio fabricadas:

Densidad de las fritas de vidrio

Se determinó la densidad de los 6 vidrios mediante una técnica de picnometría, con un picnómetro cónico de 25 ml tipo Hubbard Carmick marca Pobel., cuando todas las muestras se encontraban tamizadas. El procedimiento y los cálculos realizados se ubican en el anexo B.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Con el fin de determinar la homogeneidad química de los elementos presentes en las fritas, se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con electrones retrodispersados. Adicional a esto se efectuó un análisis semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDS) en el equipo FEI Quanta 650 FEG, ubicado en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG)

Espectrometría de fluorescencia de rayos-x de energía dispersiva (FRX)

Este análisis elemental cuantitativo se realizó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos-x de energía dispersiva *Shimadzu EDX-800HS* con detector de estado sólido Si (Li), fuente de rayos-x mediante un tubo de rodio y colimador de 3mm. Para el estudio de los 6 vidrios se empleó el método de los parámetros fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E Versión 1.00 Rel. 014.

2.2 FORMULACIÓN DE LOS ESMALTES CERÁMICOS

En la literatura se encuentran diversas formas de fabricar esmaltes cerámicos para diferentes tipos de superficies [4]. Esta sección experimental se enfocó en la selección de algunos componentes necesarios para formular un esmalte, los cuales, acompañados con las fritas obtenidas de materias primas recicladas, cumplieran con las características adecuadas para ser aplicados sobre bizcochos cerámicos fabricados con caolín de pureza comercial. Todos los componentes fueron tamizados por una malla 100 (U.S. STD. Sieve) antes de proceder a la mezcla. Para establecer las formulaciones definitivas utilizadas en el trabajo se llevó a cabo un procedimiento de ensayo y error, el cual se describe detalladamente en el anexo C. Se escogieron los componentes que se ilustran en la tabla 2, donde se establece la cantidad adecuada para cada uno de ellos dentro de la suspensión. Se estudiaron factores tales como: la densidad y la viscosidad del esmalte en suspensión acuosa (ver sección 2.2.2). Las suspensiones de los esmaltes resultantes se pueden apreciar en el anexo D.

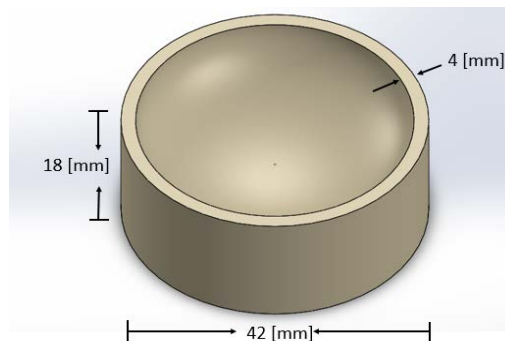
Tabla 2. Componentes seleccionados para la fabricación de los esmaltes cerámicos.

Material	Cantidad % wt	Función dentro del esmalte
Caolín	6-15%	Modifica la reología y compatibiliza la dilatación térmica del esmalte con el material cerámico base (bizcocho)
Frita de vidrio	6-15%	Pigmento
Bórax	0,05-2%	Estabilizador
CMC	0,05-2%	Aglutinante
Agua destilada	70-80%	Homogeneizador

2.2.1 Aplicación del esmalte sobre las probetas cerámicas (pintado en verde).

Se fabricaron alrededor de 40 moldes cerámicos (probetas) para llevar a cabo los suficientes ensayos formulados en el comienzo de esta sección. Las probetas se elaboraron en caolín, donde se adicionó el 15% de su peso en agua, cantidad adecuada para que en 500g se consiguieran aproximadamente 20 moldes con el uso de un moldeador por compresión mecánica. La geometría del molde se aprecia en la figura 2. Luego, las probetas de caolín se introdujeron dentro de un horno a 100°C durante 24 horas, seguidamente se sometieron a una serie de rampas de calentamiento dentro de una mufla, iniciando a 200°C e incrementando escalonadamente 100 °C cada media hora, hasta llegar a 600°C y de allí a 800° durante media hora, finalizando el tratamiento a 1050 °C, manteniendo a esa temperatura las probetas por 30 minutos, antes de apagar el horno, dejando enfriar las probetas dentro del mismo hasta alcanzar temperatura ambiente. El procedimiento se detalla en el anexo E. Una vez finalizado este proceso, se corrigieron algunas imperfecciones (rebabas), con papel de desbaste 180 grit.

Figura 2. Geometría del bizcocho cerámico



Se realizaron cerca de cinco pruebas para buscar la forma más favorable de aplicar el esmalte sobre la superficie de un bizcocho cerámico cocido, con el objetivo de evitar defectos por este factor. Una vez decidida la aplicación sobre el molde, siempre se realizó de la misma manera; la cual consistió, en pintar alrededor de la

probeta cerámica desde la superficie hasta el centro de forma circular y sin levantar el pincel. Para garantizar la homogeneidad de la capa aplicada se repitió este procedimiento 4 veces introduciéndose la probeta en la estufa a 100°C por 5 minutos entre cada capa. Se realizó este proceso para cada esmalte por separado. Posteriormente se estudió: la temperatura de cocción, el tiempo de fusión y la forma de enfriamiento dentro del horno, teniendo en cuenta los procedimientos experimentales de la literatura [3-6]. Por pruebas de ensayo y error se seleccionó usar para todas las muestras una temperatura de 1080°C, durante 60 minutos y el enfriamiento mediante una disminución de la temperatura hasta 400°C, luego a 200° y finalmente a 100°C por una hora, el proceso se puede observar en el anexo F.

2.2.2 Análisis fisicoquímico de los esmaltes:

Densidad y viscosidad

Con los esmaltes en suspensión se llevó a cabo la determinación de densidad teniendo en cuenta la relación de la masa sobre volumen. Por otro lado, los datos de viscosidad se obtuvieron por medio de un viscosímetro Brookfield DV-III Ultra, modelo RV y aguja SC4-31, ubicada en la escuela de ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander.

Determinación de color

El espectrofotómetro ColorEye XTH de GretagMacbeth determinó el color a los esmaltes ya fundidos (probetas esmaltadas). También, se fundió un gramo de polvo de fritada de vidrio sobre un bizcocho cerámico, con el fin de tener una referencia del cambio de tono una vez vitrificados. La prueba consistió en ubicar las probetas esmaltadas centradas en la parte inferior de un espectrofotómetro. El equipo registró tres parámetros L, a y b que expresan el color mediante el uso de coordenadas,

método conocido como CIELAB ó espaciado de color (Lab) donde L es la luminosidad, a con valores positivos indica rojo y con valores negativos indica verde y finalmente b positivo indica amarillo y negativo indica azul [13].

2.3 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS FRITAS Y DE LAS CERÁMICAS ESMALTADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN

Determinación de pH y conductividad

La estabilidad química de los vidrios y probetas esmaltadas, se evaluó con una lixiviación en agua destilada durante 60 minutos con un agitador mecánico IKA Rw 20 digital a 300 rpm, con un 10% wt de sólido, se decantó por 30 minutos al finalizar el proceso. Al líquido sobrenadante se le registró el pH con el equipo HACH sensION+, y los valores de la conductividad eléctrica con el equipo Thermo Scientific Orion A221 ambos ensayos a una temperatura de 25°C. Cabe aclarar que la lixiviación se llevó a cabo con las muestras completamente molturadas en motero automático y pasante malla Tyler 100.

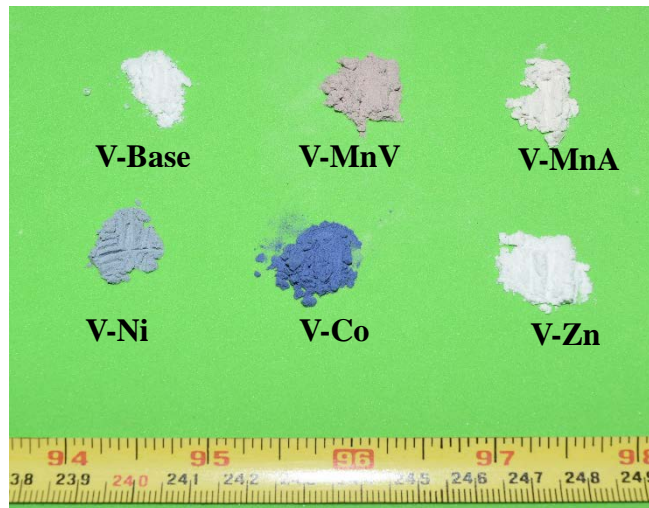
3. RESULTADOS

3.1 CARACTERISTICAS DE LAS FRITAS DE VIDRIO PRODUCIDAS

Aspecto visual de las fritas fabricadas

En la figura 3 se muestran las fritas de vidrio con sus respectivos códigos, obtenidas a partir del procedimiento establecido en la sección 2.1.1, y con las formulaciones presentadas en la tabla 1. Se aprecia el cambio de coloración en cada vidrio con respecto al vidrio base, debido a que la tonalidad es proporcionada por el polvo electrodico de pila, añadido para cada composición. Se detalla que V-Base, V-MnA y V-Zn tienen una apariencia blanca, V-MnV un tono violeta, V-Ni y V-Co muestran un color azul, claro y oscuro respectivamente. Es conveniente aclarar que cuando se produce el colado del vidrio fundido, las fritas que se obtienen poseen siempre una cierta coloración, pero una vez molidas este tono cambia, esto puede apreciarse con detalle en el anexo G.

Figura 3. Aspecto visual de las fritas de vidrio producidas, después de ser molidas.



Densidad de las fritas de vidrio

En la tabla 3 se muestran los resultados de la densidad de los vidrios, tal como se estableció en la sección 2.1.2

Tabla 3. Densidad de las fritas de vidrio.

Código de la frita	Frita [g/cm ³]
V-Zn	2,68
V-Co	2,50
V-MnA	2,41
V-MnV	2,67
V-Ni	2,59
V-Base	2,44

Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para las fritas de vidrio.

En la figura 4, se presenta las micrografías obtenidas de las fritas de vidrio, mediante SEM con electrones retrodispersados, para una magnificación original 400X. Por otro lado, en la tabla 4 se muestra los valores del análisis químico semicuantitativo, de los elementos presentes para todas las fritas de vidrio, excepto la de V-Ni, analizadas en la figura 5 para dos áreas seleccionadas y su cuantificación se observa en la tabla 5.

Gracias a que estas imágenes SEM se tomaron con el microscopio electrónico trabajando en modo de electrones retrodispersados, se puede apreciar que las fritas de vidrio mostradas en la figura 4 (V-Base, V-Zn, V-Co, V-MnA y V-MnV) son químicamente homogéneas. Contrario a lo que sucede en la figura 5 para V-Ni, donde se aprecian granos brillantes, con lo cual se puede afirmar que la frita no es del todo homogénea.

En la tabla 5 se aprecia que, los porcentajes en peso de los elementos son similares para las dos áreas estudiadas, excepto en el caso de níquel, donde en el área 1 se tiene un valor de níquel de 5,81%wt y en el área 2, de 2,09%wt respectivamente.

Figura 4. Micrografías de las fritas de vidrio tomadas a una magnificación original de 400X con sus respectivos análisis de área por EDS

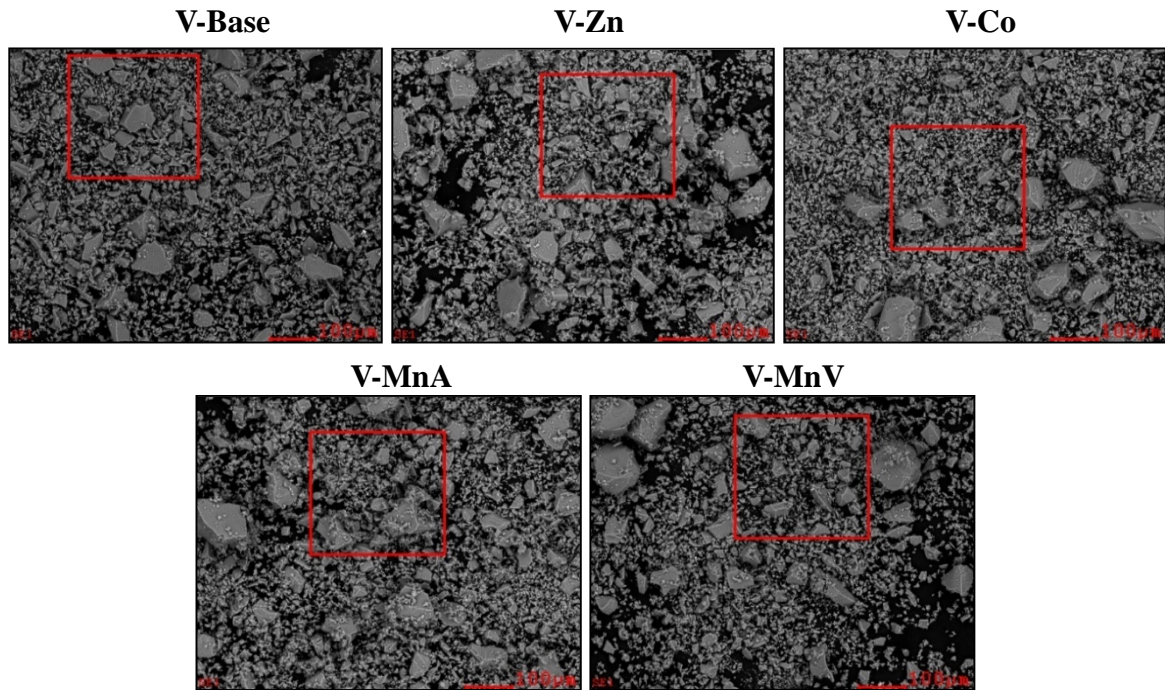


Tabla 4. Porcentajes en peso de los elementos detectados mediante EDS de las fritas de vidrio

Elemento	V-Zn	V-Co	Mn-V	Mn-A	V-Base
C	17,92	20,14	25,49	16,305	21,615
O	35,8	38,43	36,98	37,44	38,68
Na	9,45	10,035	6,87	10,195	10,43
Al	1,075	1,3	1,025	1,255	1,325
Si	20,835	20,205	21,205	21,495	22,405

Elemento	V-Zn	V-Co	Mn-V	Mn-A	V-Base
K	1,02	0,365	0,53	0,825	0,375
Ca	4,71	4,235	4,665	4,635	5,17
Cr	–	0,1	0,19	–	–
Mn	–	1,11	2,14	5,32	–
Fe	0,435	0,39	0,46	0,52	–
Co	–	3,685	–	–	–
Zn	8,76	–	–	1,725	–

Figura 5. Micrografías de la frita de vidrio de níquel, tomadas a 400X: a) área 1. b) área 2

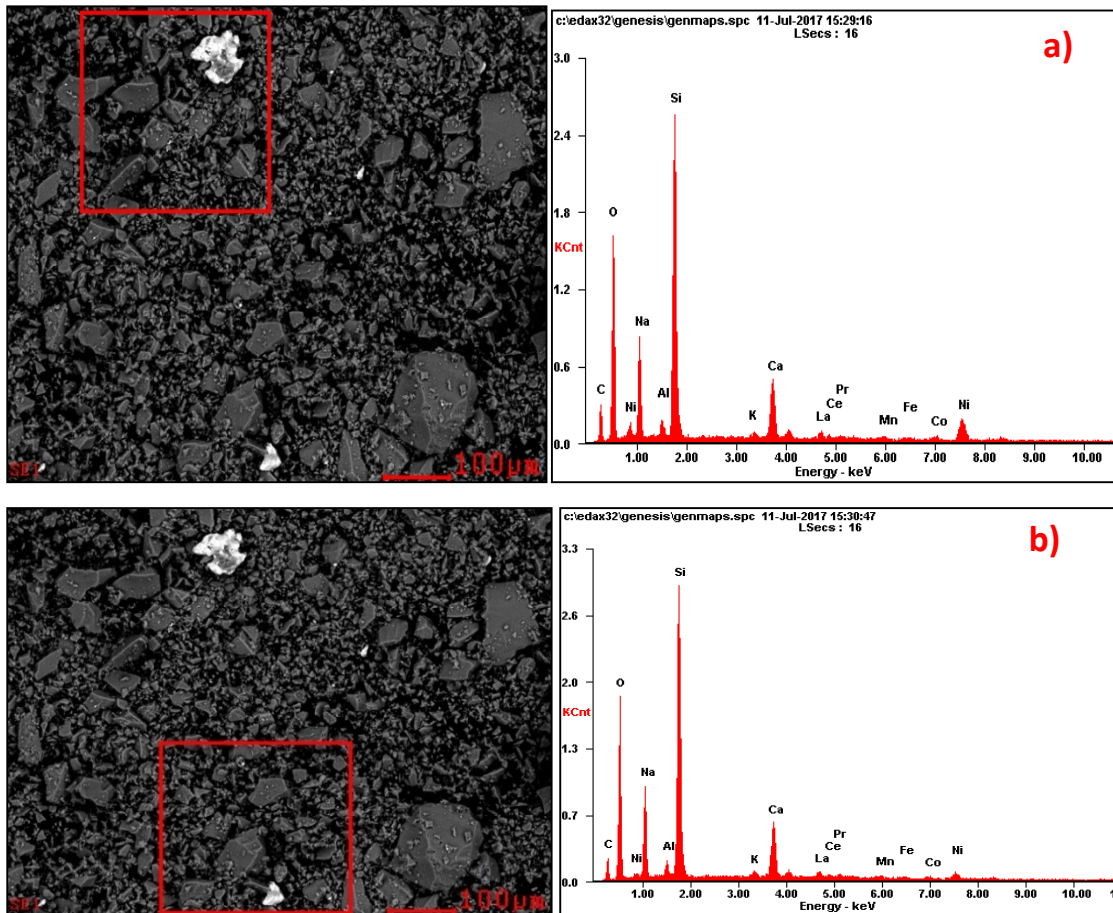


Tabla 5. Porcentajes en peso de dos análisis de área por EDS realizados a la frita de vidrio de níquel. (V-Ni)

Elementos	Área 1		Área 2	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C	16,09	26,71	12,87	21,39
O	33,74	42,05	36,89	46,02
Na	10,96	9,5	11,46	9,95
Al	1,27	0,94	1,34	0,99
Si	21,22	15,06	23,6	16,77
K	0,51	0,26	0,54	0,27
Ca	4,42	2,2	5,32	2,65
La	2,17	0,31	2,24	0,32
Ce	1,27	0,18	1,38	0,2
Pr	0,36	0,05	0,32	0,05
Mn	0,59	0,22	0,64	0,23
Fe	0,49	0,17	0,52	0,19
Co	1,11	0,37	0,8	0,27
Ni	<u>5,81</u>	1,97	<u>2,09</u>	0,71

Espectrometría de fluorescencia de rayos-x de energías dispersivas (FRX) para las fritas de vidrio.

El análisis químico elemental de las fritas de vidrio producidas, se muestra en la tabla 6 para la cuantificación de elementos, mediante fluorescencia de rayos-X. Se destaca el incremento en las fritas de los metales presentes en los polvos catódicos añadidos respecto al vidrio base y también se observa un aumento de hierro y aluminio en todas las fritas en comparación con V-Base. Al mismo tiempo, se

aprecia un incremento de la cantidad de potasio solo en las fritas de zinc y manganeso.

Tabla 6. Porcentaje en peso de los elementos presentes en las fritas de vidrio

Elemento	V-Zn	V-Co	V-MnV	V-MnA	V-Ni	V-Base
Silicio	29,56	25,94	33,82	29,79	26,11	33,30
Sodio	–	13,73	–	–	13,05	7,53
Calcio	8,86	7,00	10,67	8,86	6,93	10,49
Aluminio	1,57	1,79	1,52	1,63	1,51	1,38
Cobre	–	0,01	0,01	0,01	0,21	0,01
Hierro	0,45	0,41	0,71	1,25	0,33	0,20
Azufre	0,08	0,08	0,12	0,11	0,11	0,08
Estroncio	–	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Titanio	0,06	0,03	0,05	0,07	–	0,05
Potasio	1,61	0,39	0,92	1,29	0,59	0,53
Zinc	14,82	0,01	0,91	2,94	0,01	0,01
Cromo	0,01	–	0,01	0,03	–	0,02
Lantano	–	–	–	–	1,94	–
Cobalto	–	6,42	–	–	0,94	–
Praseodimio	–	–	–	–	1,08	–
Manganeso	0,07	1,54	4,77	10,3	0,66	–
Níquel	–	0,29	–	–	4,40	–
Zirconio	0,02	0,02	–	0,02	0,01	
Cerio	–	–	–	–	0,49	
Plomo	–	0,02	–	–	–	–
Itrio	–	–	–	–	0,02	

3.2 ESMALTES CERAMICOS

3.2.1 Reología del esmalte en suspensión:

Densidad de los esmaltes en suspensión acuosa

Los resultados de la densidad de cada suspensión acuosa de los esmaltes producidos se muestran en la tabla 7. Se observa que los valores de la densidad de todos los esmaltes son muy similares.

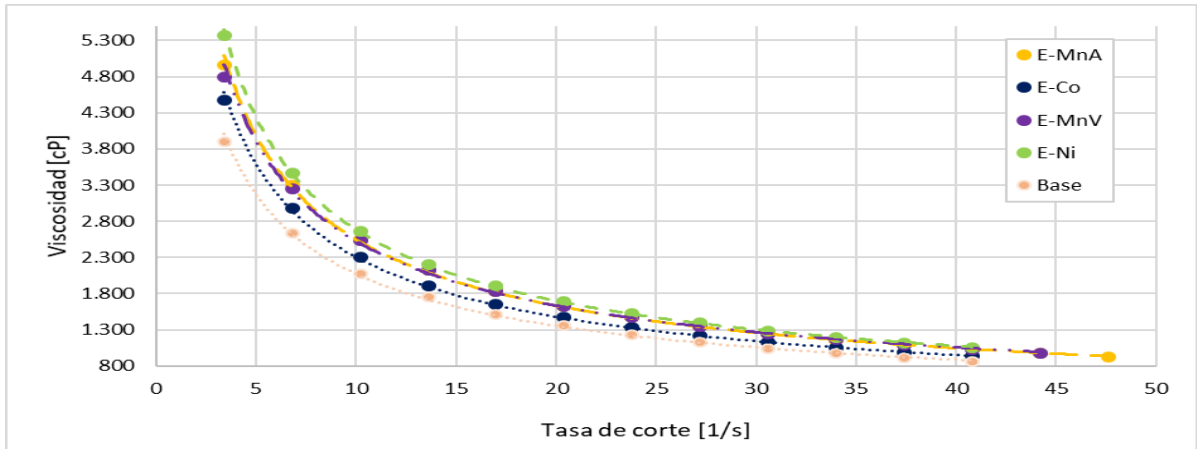
Tabla 7. Densidad de los esmaltes en suspensión

Código	Nombre	Esmalte [g/cm ³]
E-Zn	Zinc	1,15
E-Co	Cobalto	1,18
E-MnV	Manganeso Violeta	1,13
E-MnA	Manganeso Amarillo	1,17
E-Ni	Níquel	1,17

Viscosidad de los esmaltes en suspensión

En la figura 6 se muestra una gráfica de los valores de viscosidad aparente [cP] en función de la tasa de corte (velocidad de cizalla) [1/s].

Figura 6. Gráfica de la viscosidad de los esmaltes en suspensión



Se observa que la viscosidad disminuye a medida que se incrementa la tasa de corte. Si este comportamiento se ajusta a una ley de potencias de la forma [14]:

$$\eta = k * [\dot{\gamma}]^m \quad (1)$$

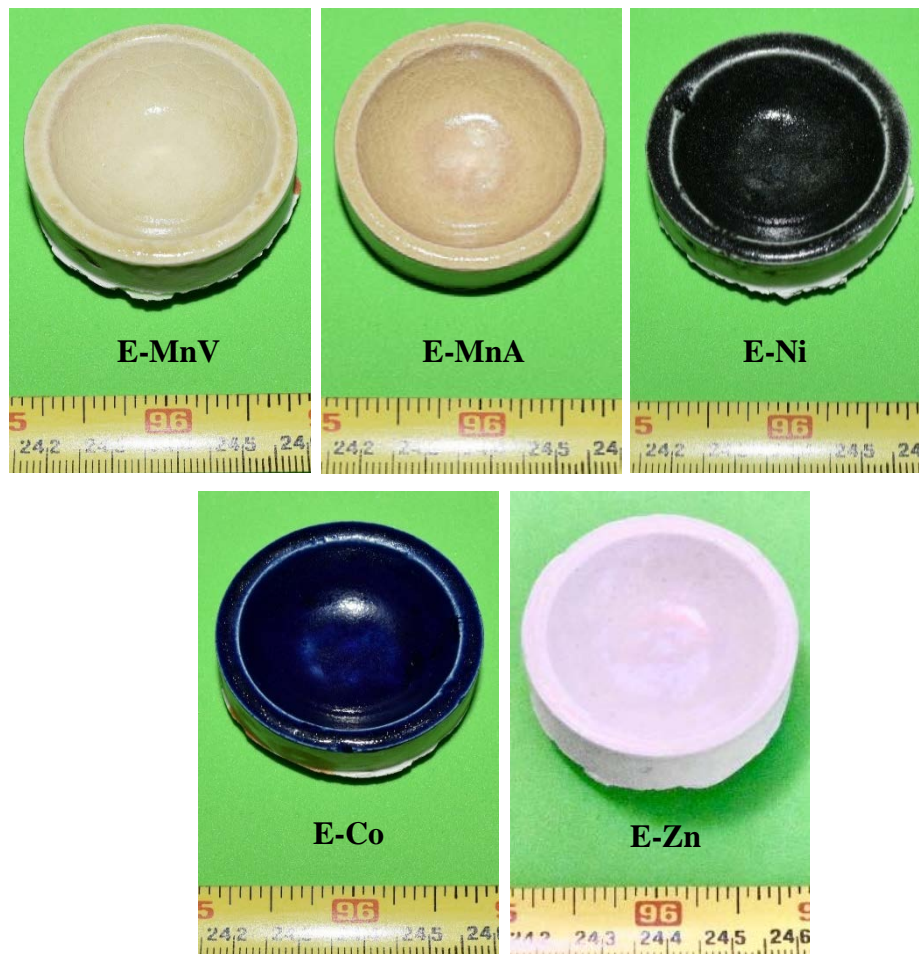
En donde η [cP] es la viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte [1/s]. En este caso, las constantes de ajuste k representa la consistencia y el coeficiente m es el índice de la ley de potencia. Los valores negativos de m indican que el fluido pierde viscosidad al incrementar la tasa de corte. Se obtienen los valores de ajuste k y m , que se adquieren del ajuste de los datos a un modelo de ley de potencias que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Constantes obtenidas de los valores de la figura 6.

Código del esmalte	m	k
E-Zn	-0,619	9099,6
E-Co	-0,638	10018
E-MnV	-0,628	10723
E-MnA	-0,643	11200
E-Ni	-0,658	12193
Base	-0,612	8487,2

3.2.2 Aspecto visual y medición del color en las probetas esmaltadas. En la figura 7, se muestran las probetas esmaltadas finales, realizadas con la composición estipulada en la tabla 2. Cada una de ellas presenta una superficie lisa y brillante, con un color homogéneo, así mismo se puede observar que el esmalte no presentó una buena adherencia en los bordes. El esmalte de zinc cumple el papel de abrillantador. Por otro lado, E-MnV no proporcionó un color similar al de la frita.

Figura 7. Probetas esmaltadas finales con sus respectivos códigos.



Medición del color

Se muestran los valores registrados por medio de espectrofotometría para cada frita de vidrio fundidas en la tabla 9, así como para las probetas esmaltadas, registrados en la tabla 10. Donde L, a y b son los parámetros de color arrojados por el método CIELAB, tal como se especifica en la sección 2.2.2. En la figura 8, se tienen los polvos de frita fundidos, que se usaron para la determinación de color que se presenta en la tabla 9. Los colores obtenidos son oscuros.

Figura 8. Polvo de fritas de vidrio fundidas sobre bizcochos cerámicos.

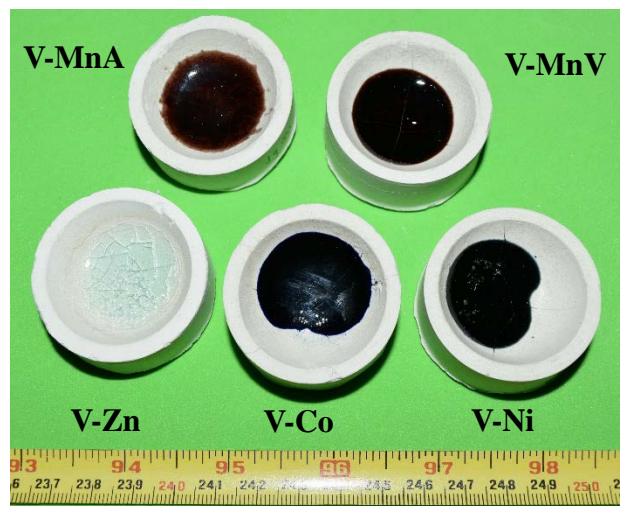


Tabla 9. Parámetros de color para las fritas de vidrio fundidas por el método CIELAB

	V-Base	V-Zn	V-Co	V-MnV	V-MnA	V-Ni
L	88,41	47,90	25,20	25,51	27,07	21,61
a	0,04	-4,73	-0,06	1,42	0,03	-0,20
b	4,40	3,76	0,22	1,18	0,20	0,75

Tabla 10. Parámetros de color para las probetas esmaltadas por el método CIELAB

	Sin esmalte	E-Zn	E-Co	E-MnV	E-MnA	E-Ni
L	88,41	48,70	28,36	43,92	42,04	27,84
a	0,04	-0,47	2,61	0,15	2,07	-0,22
b	4,40	4,64	-5,10	7,76	7,80	0,85

3.3 ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS FRITAS Y DE LOS ESMALTES ESTIMADA MEDIANTE TÉCNICAS DE LIXIVIACIÓN

Cambios de conductividad eléctrica en agua destilada

Las figuras 9 y 10, se muestran las gráficas de cómo se modifica la conductividad eléctrica del agua destilada, cuando las fritas pulverizadas y las probetas esmaltadas pulverizadas se ponen en contacto con ésta, en pruebas de lixiviación agitada. En ambos casos, los valores de conductividad eléctrica son muy superiores a la conductividad propia del medio lixivante empleado (agua destilada). Así mismo, los registros más altos corresponden a las muestras que contenían cobalto, mientras que los más bajos se observaron en las muestras que contenían zinc.

Figura 9. Gráfica de la conductividad de las fritas de vidrio resultante de la lixiviación.

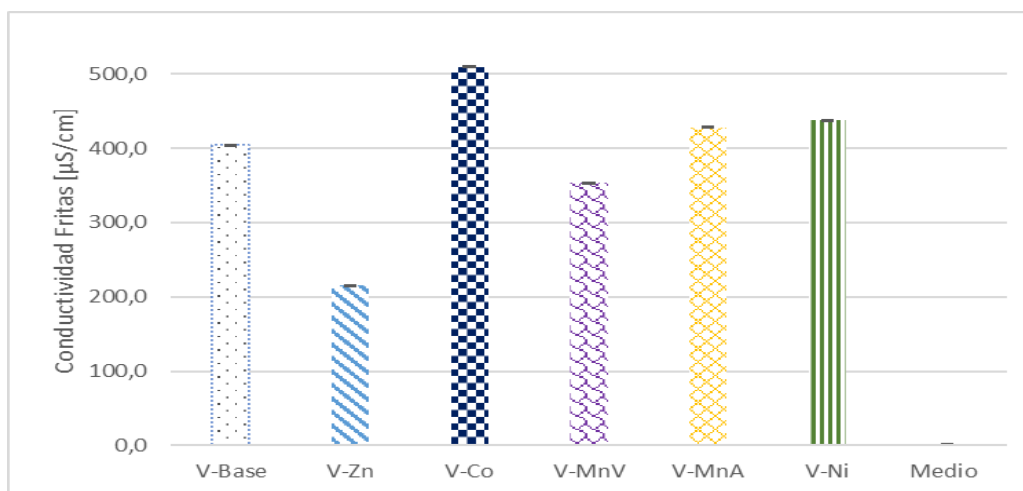
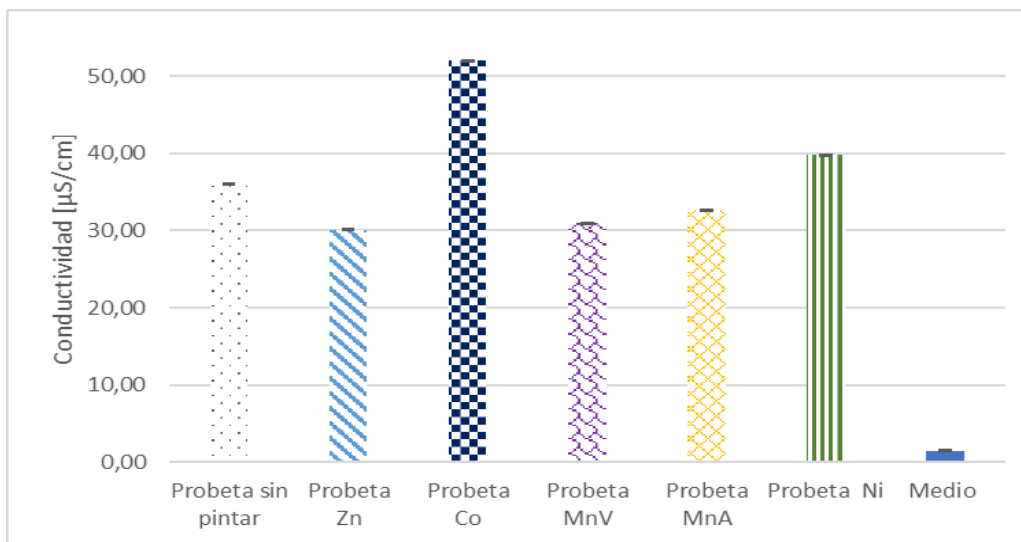


Figura 10. Gráfica de la conductividad de las probetas esmaltadas resultante de la lixiviación.



Cambios de pH en el agua destilada

En las tablas 11 y 12 se representan los valores de pH registrados una vez terminadas las lixiviaciones realizadas a las fritas de vidrio y a las probetas esmaltadas respectivamente, tal como se estipuló en la sección 2,3. Se aprecia que los valores de pH en los dos ensayos son superiores al del medio, dando como resultado la alcalinización del medio por efecto de la adición de los mismos.

Tabla 11. pH de la solución lixiviada para las fritas de vidrio.

Frita	pH	$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{muestra}} - \text{pH}_{\text{medio}}$
V-Base	9,80	3,50
V-Zn	9,89	3,59
V-Co	10,12	3,82
V-MnV	9,91	3,61
V-MnA	9,63	3,33
V-Ni	10,16	3,86

pH Agua destilada = 6,3

Tabla 12. pH de la solución lixiviada para las probetas esmaltadas.

Probetas cerámicas	pH	$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{muestra}} - \text{pH}_{\text{medio}}$
Probeta sin pintar	7,54	1,24
Probeta Zn	8,26	1,96
Probeta Co	8,35	2,05
Probeta MnV	8,59	2,29
Probeta MnA	7,75	1,45
Probeta Ni	8,17	1,87
pH Agua destilada = 6,3		

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El color resultante de las fritas de vidrio se da gracias a los óxidos metálicos presentes en los polvos electródicos de las pilas gastadas, que hacen parte de su composición, lo cual se puede ver en la figura 3. Cada una de las cinco fritas coloreadas, presentan un tono diferente que depende estrictamente del tipo de polvo electródico usado [9]. Por otro lado, se pudo determinar que las densidades obtenidas para las fritas de vidrio fueron similares a la de los vidrios comunes de cal y sosa, (en inglés *soda lime*) [6,15], en vista de que el vidrio base utilizado es de este tipo. Además, en la figura 4, el microanálisis químico semicuantitativo de las fritas producidas, obtenidas mediante EDS con electrones electrodispersados, indicó que las fritas V-Co, V-MnV, V-Mn-A y V-Zn fueron químicamente homogéneas, debido a que presentan una misma tonalidad uniforme en todas las partículas de vidrio, cuando se emplean imágenes con electrones retrodispersados. La excepción fue la frita de vidrio de níquel, la cuenta con la presencia de granos con un tono más brillante respecto al resto de la frita.

Se realizó entonces un estudio más detallado en dos áreas para la frita V-Ni, con el fin de determinar de que elemento están compuestas las partículas sobresalientes, tal como se aprecia en la figura 5., el grano que está ubicado en el area1 (figura 5a), cuenta con un tamaño mayor con respecto al presente en el área 2 (figura 5b). Adicional a esto, en la tabla 5, se señalan los porcentajes en peso referidos a cada zona, donde el único elemento que muestra un cambio significativo en su valor es el níquel, de 5,81 %wt en el área 1 y de 2,09 %wt área 2. La presencia en la frita de partículas muy ricas en níquel, indicaría que se trata de zonas no del todo vitrificadas en el proceso de fritado. Lo cual puede significar que se requeriría de un valor mayor de temperatura (superior a 1080 °C) durante su fabricación. Lo anterior coincide con el hecho de que la frita V-Ni era la única en la que se apreciaba la presencia de

grumos una vez colada (Figura 8), lo cual daba lugar a una superficie rugosa sobre el vidrio.

Por otro lado, los datos del porcentaje en peso de los elementos que constituyen las fritas de vidrio por FRX, se muestran en la tabla 6, en donde se aprecia el aumento de hierro en todos los vidrios en comparación con V-Base. La presencia de este elemento puede ser perniciosa en la fabricación de las fritas, debido que, al encontrarse en altas cantidades en la composición, puede generar una posible alteración en el color resultante de la misma. [3,4]. Por otro lado, se aprecia un incremento de potasio en las fritas de zinc y manganeso, el cual es un elemento fundente [4]. Esto puede explicarse debido a que ambos polvos electrónicos usados para su fabricación, provienen de pilas alcalinas, las cuales emplean como electrolito hidróxido de potasio [10]. También debe destacarse que los valores de silicio y calcio son muy similares en todas las fritas, composiciones propias de los vidrios *soda lime* [15].

Las probetas esmaltadas finales presentaron una superficie lisa con un color uniforme en toda el área en donde fue aplicado el esmalte cerámico, tal como se ilustró en la figura 7. El esmalte de cobalto, E-Co, es el que presenta mayor intensidad en su color, por tanto, este esmalte no requiere de tanta cantidad de pigmento para obtener su color intenso. Cabe resaltar que al comparar las figuras 7 y 8, el esmalte E-MnV no proporciona un color similar al de la frita con el cual fue fabricado, esto puede deberse a que las cantidades de pigmento en su composición no estuvieron en la cantidad adecuada, como lo reportan en investigaciones previas de otros autores la cual debe ser mayor a 0,5% moles, [16,17]; otros factores que pudiesen haber influido en este proceso serían la atmósfera presente en el horno durante la cocción del esmalte[4] o la ocurrencia de una reacción de oxidación-reducción con alguno de los componentes presentes en la suspensión, aunque el estudio de este fenómeno quedaba por fuera de los alcances del presente trabajo.

Con respecto al comportamiento reológico de los esmaltes producidos, en la figura 6 se encontró que todos ellos presentaron un comportamiento propio de un fluido no newtoniano, con características pseudoplásticas, debido a que los valores de viscosidad disminuyen a medida que aumenta la tasa de corte aplicada, siguiendo una ley de potencias [4, 14]. Todos los esmaltes muestran la misma característica al igual que sus valores de densidad, que también tienden a ser muy similares, como se presentó en la tabla 7. Este comportamiento reológico es clave, ya que facilita la aplicación de la suspensión del esmalte mediante brochas, en vista que cuando la brocha se carga con esmalte, el mismo chorrea con dificultad y cuando se aplica, al deslizar la brocha y aumentar la tasa de corte, baja la viscosidad y se puede pintar la superficie de los bizcochos con menor esfuerzo y dificultad.

Al obtener resultados positivos con el aspecto probetas obtenidas, se estudió la estabilidad química, la cual consistió en estudiar cómo cambian los valores de conductividad eléctrica y el pH de un medio, en este caso el agua destilada, al entrar en contacto con las fritas de vidrio y las probetas esmaltadas luego de un proceso de lixiviación. Pueden presentarse dos escenarios: en el primero, debido a que el agua destilada es ligeramente ácida, tiene más cantidad de H^+ , los protones del agua reaccionan con la superficie de vidrio realizando una sustitución y liberando cationes como Na^+ , K^+ y otros iones de metales pesados los cuales generan un aumento en la conductividad eléctrica del medio, por tanto, queda mayor concentración de OH^- lo que implica la alcalinización del medio. El otro posible escenario, está relacionado con la cantidad de fundentes, en este caso el tetraborato de litio y tetraborato de sodio, los cuales pueden estar en exceso dentro del vidrio, en donde al entrar en contacto con el agua se disocia liberando Na^+ , Li^+ y $B_4O_7^{2-}$, provocando el aumento de la conductividad eléctrica; el anión tetraborato ($B_4O_7^{2-}$) se consume en el agua y libera al medio grupos OH^- causando el incremento del pH.

En cierta medida, cuantos más iones libere el vidrio a la disolución, menos estable químicamente será dicho material. Todos los registros de pH en las tablas 11 y 12, de todas las soluciones estudiadas, muestran un aumento en los valores de pH respecto al del medio, estableciendo la alcalinización de las soluciones. Cabe resaltar que los pH obtenidos de las soluciones que contenían las fritas de vidrio (tabla 11), fueron superiores a los pH de las soluciones con las probetas esmaltadas. Esto se debe a que la cantidad de vidrio presente en las probetas esmaltadas es muy poca y hay un alto contenido de caolín. En ambos casos, los valores de conductividad eléctrica son muy superiores a la conductividad propia del medio lixivante, en promedio las fritas de vidrio le incrementaron la conductividad al medio unas 23 veces, salvo a V-Co que incrementó cerca de 35 veces la conductividad eléctrica natural del agua destilada usada para la lixiviación, esto convierte a la frita rica en cobalto en la que tiene menor estabilidad química del grupo analizado. A su vez se observaron que en las soluciones provenientes del V-Zn fueron las que presentaron un menor registro de conductividad eléctrica lo que sugiere que este tiende a estabilizar el medio, incluso respecto al V-Base. Como se observa en las figuras 11 y 12.

5. CONCLUSIONES

Se produjeron 5 fritas de vidrio (V-Zn, V-Co, V-MnA, V-Ni), a partir de polvos electródicos de baterías gastadas, vidrios reciclados y fundentes (tetraborato de litio y bórax), que, al ser adicionadas como pigmento en la formulación de los esmaltes cerámicos, proporcionaron un color uniforme al producto, dando como resultado unas probetas esmaltadas lisas de diferentes tonalidades.

Mediante SEM y EDS se obtuvo que de todas las fritas de vidrio producidas con polvos electródicos de baterías gastadas, las fritas denominadas V-Zn, V-Co, V-MnM y V-MnA mostraron homogeneidad química, mientras que la frita denominada V-Ni fue parcialmente heterogéneas, mostrando partículas ricas en níquel no vitrificadas. A pesar de ello, todas las fritas brindaron una coloración pareja todos los esmaltes.

Desde el punto de vista reológico todas las suspensiones de esmalte producidas tuvieron densidades similares, que variaron entre 1,15 y 1,18 g/mL. De igual manera, todas las suspensiones mostraron una variación de la viscosidad aparente en función de la tasa de corte que seguía una ley de potencias, característica de un fluido pseudoplastico, lo cual facilita su aplicación con brocha.

Las técnicas de lixiviación mostraron que la estabilidad química de las fritas de vidrio fue muy similar entre sí, ya que la conductividad y el cambio de pH no fueron muy grandes respecto al vidrio base (*soda lime*). Por otro lado, la única excepción la constituye V-Co y E-Co, que muestran una estabilidad química menor, ya que sus registros de conductividad eléctrica y pH fueron mayores respecto a los otros vidrios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] COLOMBIA, MINISTERIO DE AMBIENTES, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 (8, Julio, 2010). Por el cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario Oficial. Bogotá, D. C., Nro. 47769 de julio 13 de 2010.

[2] COLOMBO, P., BRUSATIN, G., BERNARDO, E. AND SCARINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003. 7(3), pp.225-239.

[3] BINHUSSAIN, M., MARANGONI, M., BERNARDO, E. AND COLOMBO, P. Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials. *Ceramics International*, 2014, 40(2), pp.3543-3551.

[4] EPPLER, R. AND EPPLER, D. *Glazes and glass coatings*. 1st ed. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2000.

[5] SCHABBACH, L., ANDREOLA, F., LANCELLOTTI, I. AND BARBIERI, L. Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials. *Ceramics International*, 2011. 37(4), pp.1367-1375.

[6] STRECKER, K. AND COSTA, H. Formulation of Ceramic Glazes by Recycling Waste Glass. *Materials Science Forum*, 2014. 775-776, pp.635-641.

[7] ANDREOLA, F., BARBIERI, L., CORRADI, A., FERRARI, A., LANCELLOTTI, I. AND NERI, P. Recycling of EOL CRT glass into ceramic glaze formulations and its

environmental impact by LCA approach. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2006. 12(6), pp.448-454.

[8] FORERO, B. Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo li-ion: una opción de reciclaje, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2016.

[9] SOLANO, M y VERA, J. Vitrificación del polvo catódico recuperado a partir de pilas desechadas, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

[10] JAIMES, C y SEQUEDA, E. Valorización de la pasta anódica de las pilas alcalinas gastadas a través de un proceso consecutivo de lavado, lixiviación y calcinación, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

[11] VICENTZ, J., & SUMINISTROS, S. Catálogo de esmaltes cerámicos, fichas técnicas, colores vitrificables. 2017, pp. 5-125. Bizkaia: Vicentz. Disponible en: http://www.vicentiz.com/acrobat/info_parcial/esmaltes/esmaltes.pdf consultado, 21 de julio del 2017

[12] AMAYA, G, Vitrificación del residuo obtenido a partir de la trituración al vacío de luminarias fluorescentes, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

[13] X-rite. A guide understading color communication. 2000, pp. 1-28. Grandville: x-rite. Disponible en: <http://sites.biology.duke.edu/johnsenlab/pdfs/tech/colorcommunication.pdf>,

[14] BIRD, R., STEWART, W., & LIGHTFOOT, E. Transport Phenomena (2nd ed., pp. 11-43). Somerset: Wiley. 2009.

[15] NSG Group. properties of soda-lime silica float glass (pp. 1-3). Toledo, Ohio: Pilkington North America. 2013. Retrieved from <https://www.pilkington.com/resources/ats129propertiesofglass20130114.pdf>

[16] SRISITTIPOKAKUN, N., KIRDSIRI, K., KAEWKHAOI, J., KEDKAEWDAN, C., & Limsuwan, P. Absorption and Coloration of MnO₂ Doped in Soda-lime-silicate and Soda-lime-borate Glasses. *Procedia Engineering*, 2011, 8, 261-265.

[17] ZHOU, H., LI, J., YI, D., & Xiao, L. Effect of Manganese Oxide on the Sintered Properties of 8YSZ. *Physics Procedia*, 2011, 22, 14-19.

[18] F. PRIETO, E. BARRADO, M. VEGA AND L. DEBAN. Measurement of Electrical Conductivity of Wastewater for Fast Determination of Metal Ion Concentration. University Autonoma del Estado de Hidalgo, México, 2000.

[19] CAMARGO J. Parámetros físico químicos para la caracterización de los residuos líquidos. Guía de laboratorio químico de Consultas Industriales. Universidad Industrial de Santander. Disponible en: <http://biblovirtual.minambiente.gov.co:3000/DOCS/MEMORIA/MMA-0034/MMA-0034-CAPITULO5>.

BIBLIOGRAFÍA

AMAYA, G, Vitrificación del residuo obtenido a partir de la trituración al vacío de luminarias fluorescentes, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

ANDREOLA, F., BARBIERI, L., CORRADI, A., FERRARI, A., LANCELLOTTI, I. AND NERI, P. Recycling of EOL CRT glass into ceramic glaze formulations and its environmental impact by LCA approach. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2006. 12(6), pp.448-454.

BINHUSSAIN, M., MARANGONI, M., BERNARDO, E. AND COLOMBO, P. Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials. Ceramics International, 2014, 40(2), pp.3543-3551.

BIRD, R., STEWART, W., & LIGHTFOOT, E. Transport Phenomena (2nd ed., pp. 11-43). Somerset: Wiley. 2009.

CAMARGO J. Parámetros físico químicos para la caracterización de los residuos líquidos. Guía de laboratorio químico de Consultas Industriales. Universidad Industrial de Santander. Disponible en: <http://biblovirtual.minambiente.gov.co:3000/DOCS/MEMORIA/MMA-0034/MMA-0034-CAPITULO5>.

COLOMBIA, MINISTERIO DE AMBIENTES, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 1297 (8, Julio, 2010). Por el cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de residuos de pilas y/o acumuladores y se adoptan otras disposiciones. Diario Oficial. Bogotá, D. C., Nro. 47769 de julio 13 de 2010.

COLOMBO, P., BRUSATIN, G., BERNARDO, E. AND SCARINCI, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003. 7(3), pp.225-239.

EPPLER, R. AND EPPLER, D. *Glazes and glass coatings*. 1st ed. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 2000.

F. PRIETO, E. BARRADO, M. VEGA AND L. DEBAN. *Measurement of Electrical Conductivity of Wastewater for Fast Determination of Metal Ion Concentration*. University Autonoma del Estado de Hidalgo, México, 2000.

FORERO, B. *Vitrificación de los contenidos internos de pilas desechadas del tipo li-ion: una opción de reciclaje*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2016.

JAIMES, C y SEQUEDA, E. *Valorización de la pasta anódica de las pilas alcalinas gastadas a través de un proceso consecutivo de lavado, lixiviación y calcinación*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

NSG Group. *Properties of soda-lime silica float glass* (pp. 1-3). Toledo, Ohio: Pilkington North America. 2013. Retrieved from <https://www.pilkington.com/resources/ats129propertiesofglass20130114.pdf>

SCHABBACH, L., ANDREOLA, F., LANCELLOTTI, I. AND BARBERI, L. *Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials*. *Ceramics International*, 2011. 37(4), pp.1367-1375.

SOLANO, M y VERA, J. *Vitrificación del polvo catódico recuperado a partir de pilas desechadas*, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2017.

SRISITTIPOKAKUN, N., KIRDSIRI, K., KAEWKHAOI, J., KEDKAEWDAN, C., & Limsuwan, P. Absorption and Coloration of MnO₂ Doped in Soda-lime-silicate and Soda-lime-borate Glasses. *Procedia Engineering*, 2011, 8, 261-265.

STRECKER, K. AND COSTA, H. Formulation of Ceramic Glazes by Recycling Waste Glass. *Materials Science Forum*, 2014. 775-776, pp.635-641.

VICENTZ, J., & SUMINISTROS, S. Catálogo de esmaltes cerámicos, fichas técnicas, colores vitrificables. 2017, pp. 5-125. Bizkaia: Vicentz. Disponible en: http://www.vicentiz.com/acrobat/info_parcial/esmaltes/esmaltes.pdf

X-RITE. A guide understanding color communication. 2000, pp. 1-28. Grandville: x-rite. Disponible en: <http://sites.biology.duke.edu/johnsenlab/pdfs/tech/colorcommunication.pdf>

ZHOU, H., LI, J., YI, D., & Xiao, L. Effect of Manganese Oxide on the Sintered Properties of 8YSZ. *Physics Procedia*, 2011, 22, 14-19.

ANEXOS

ANEXO A. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO

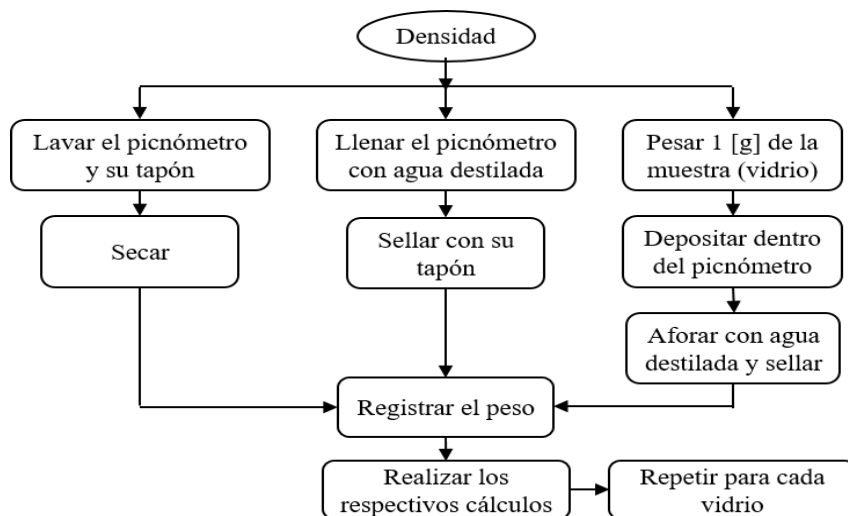
En la figura A se muestra el proceso de fabricación de las fritas de vidrio. (Ejemplo frito de zinc). a) Mezcla de los componentes dispuestos en un crisol cerámico. b) Fusión de la mezcla por 60 minutos a 1080°C. c) colada en agua fría rápidamente. d) Frita de zinc resultante

Figura A. Proceso de fabricación de la frita de vidrio de zinc.



ANEXO B. PROCEDIMIENTO DE LA DETERMINACIÓN DE DENSIDAD POR PICNOMETRÍA PARA CADA VIDRIO

Figura B. Diagrama de medición de densidad por picnometría



Calculo de densidad para V-Base

$$M_1 = \text{Peso del solido (vidrio)} = 1,015g$$

$$M_2 = \text{Peso del picnometro lleno de agua destilada} = 69,936g$$

$$M_3 = \text{Peso del picnometro con agua destilada y el solido} = 70,533g$$

$$\text{Densidad} = \frac{M}{V} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{M_1 + M_2 - M_3}{d}$$

$$\text{Siendo } d \text{ la densidad del agua} = 1 \frac{g}{cm^3}$$

$$\text{Densidad} = \frac{M_1}{M_1 + M_2 - M_3} = \frac{1,015}{1,015 + 69,936 - 70,533} = 2,43g/mL$$

ANEXO C. ENSAYOS DE PRUEBA Y ERROR PARA LA FABRICACIÓN DE LOS ESMALTES

Las primeras pruebas consistieron en la selección del aglutinante, para ello se planteó el uso de almidón de maíz, alcohol de polivinilo (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) tal como se muestra en la tabla D1, con las cantidades que se estipulan en la misma.

Tabla D1. Composición inicial de la formulación de los esmaltes cerámicos

Material	Cantidad % wt
Caolín	10
Frita de vidrio	10
Bórax	0,5
CMC, PVA, Almidón	0,5
Agua destilada	79

Alcohol de polivinilo (PVA): La primera mezcla realizada con la composición de la tabla 1, no fue exitosa, debido a que la cantidad del alcohol de polivinilo adsorbió toda el agua dispuesta para la mezcla y no fue posible obtener una suspensión. Debido a que la cantidad de aglutinante era excesiva, se realizó una nueva formulación donde se redujo 10 veces el valor inicial de PVA. Aunque con esta última prueba se obtuvo una suspensión, el esmalte presentaba dificultad para esparcirse en la probeta cerámica. Se llevó a cocción y los resultados se muestran en la figura D a.

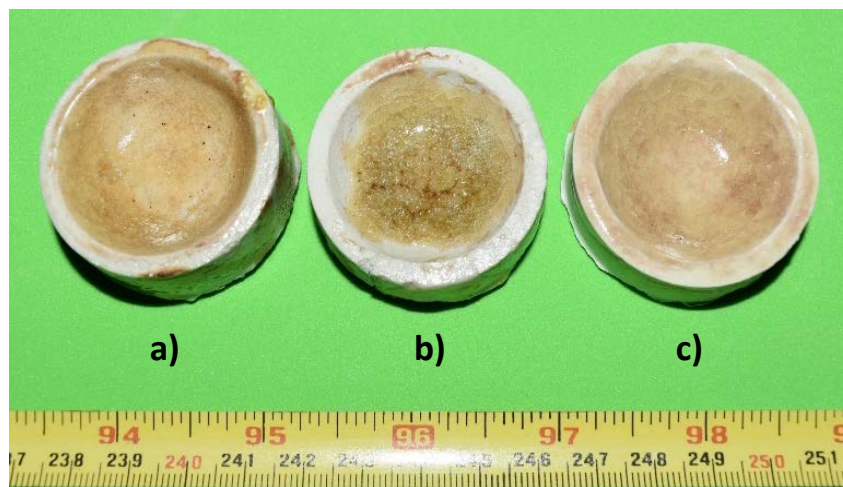
Almidón de maíz: la primera mezcla con la formulación establecida en la tabla 1, no fue satisfactoria, debido a que resulto demasiado liquida, lo que llevaba a que el

pigmento(vidrio) se sedimentara de inmediato, por tanto, se descartó esta composición para este aglutinante.

Se realizó una segunda prueba donde se redujo significativamente la cantidad de agua hasta un 25% de su valor inicial. Con la suspensión terminada, se procedió a pintar una probeta. Posteriormente se llevó a un proceso de cocción, el resultado obtenido se muestra en la figura D b. La probeta esmaltada resultante no presenta homogeneidad en su capa, debido a que se aprecian secciones donde no se adhiere el esmalte y otras donde se acumula el pigmento, además de pequeñas burbujas en su interior.

Carboximetilcelulosa (CMC): De igual forma que con los aglutinantes anteriores se realizó la mezcla según lo formulado en la tabla 1 con el uso de CMC. La suspensión resultante fue la que mejor se comportó respecto a las otras, debido a que integro satisfactoriamente todos los componentes que hacían parte de la misma, se llevó a cocción y su resultado se presenta en la figura D.c.

Figura D. probetas esmaltadas después un proceso de cocción por 60 minutos a 1080°C. a) Prueba con alcohol de polivinilo. b) Prueba con almidón de maíz. c) Prueba con carboximetilcelulosa.

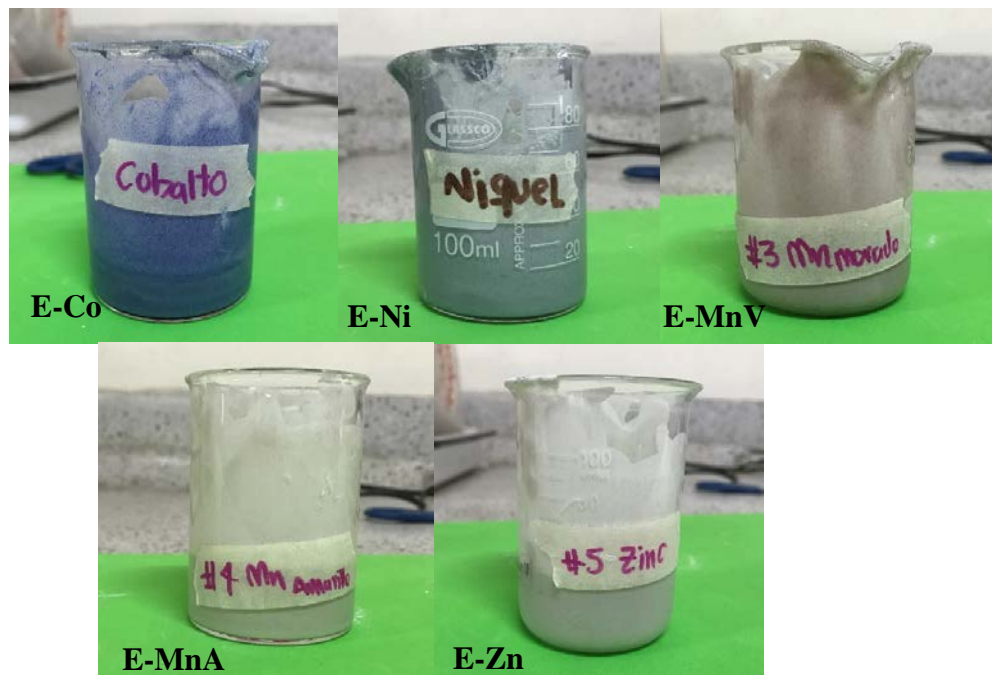


Una vez seleccionado el aglutinante se procedió a buscar la cantidad adecuada para cada componente en la suspensión. Para lograr la composición final se estudiaron datos de las proporciones usadas en otros estudios [4, 11].

ANEXO D. HOMOGENEIDAD DE LAS SUSPENSIONES

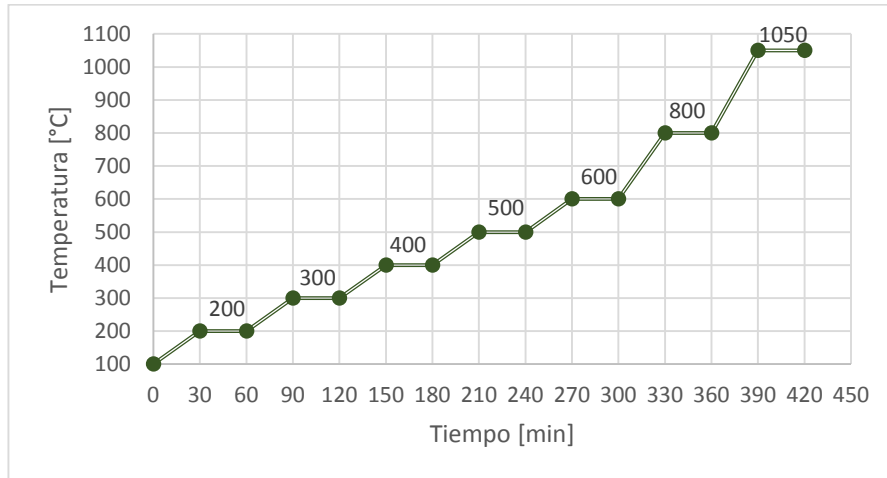
Se detalla que los esmaltes cerámicos presentan un color homogéneo en toda la suspensión. En la figura E1,

Figura E1. Esmaltes cerámicos en suspensión definitivos



ANEXO E. COCCIÓN DE LOS MOLDES CERÁMICOS

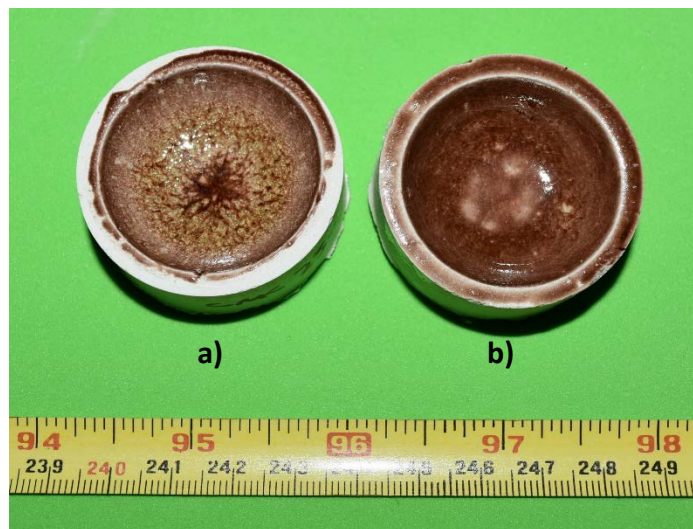
Figura E.1. Descripción del calentamiento para la cocción de los moldes cerámicos



ANEXO F. TEMPERATURA DE COCCIÓN DE LAS PROBETAS ESMALTADAS.

En la figura F se muestran dos de las pruebas realizadas para determinar la temperatura de cocción de las probetas esmaltadas. Los ensayos fueron realizados con la frita V-MnA y con tres dos veces la cantidad de pigmento usada en la composición definitiva.

Figura F. Probetas esmaltadas cocidas a temperaturas de: a) 1050°C b) 1095°C

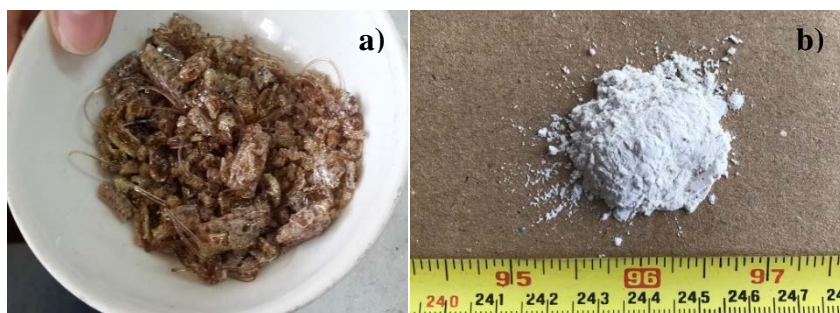


Se aprecia que la figura Ga no alcanzo a fundirse por completo, quedando con múltiples defectos. La figura Gb, presenta grietas muy finas y defectos en el fondo de la misma.

ANEXO G. COLORACIÓN DE LAS FRITAS DE VIDRIO

A continuación, en la figura G, se observa el cambio de coloración de las fritas una vez son molidas, para ello se muestra el ejemplo de V-MnA.

Figura G. Frita de manganeso amarillo. a) Después de la colada. b) Molida y tamizada



ANEXO H. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

Figura H. Espectros de las seis fritas de vidrio de la espectrometría de fluorescencia de rayos-x de energía dispersiva (FRX)

