



## Estudio preliminar de engobes cerámicos a partir de arcilla blanca de Micaya y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Mutún

Xenia N. Flores H.<sup>1,\*</sup>, Mario Blanco<sup>2</sup>  
Rodny Balanza<sup>3</sup>, Sonia Limachi<sup>2</sup>, and Gustavo García<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Villazón N° 1995, La Paz, Bolivia, 0201-0220, [iiq@umsa.bo](mailto:iiq@umsa.bo); <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGEMA, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Calle Andrés Bello, La Paz, Bolivia, 0201-0220, [igemaumsa@gmail.com](mailto:igemaumsa@gmail.com); <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales IIMETMAT, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Mcal. Santa Cruz N° 1175, La Paz, Bolivia, 0201-0220, [limec@correo.umsa.bo](mailto:limec@correo.umsa.bo)

**Keys:** *Slats of Mutún, Iron oxide, White clay, Engobe;* **Claves:** *Lamas del Mutún, Óxido de hierro, Arcilla blanca, Engobe.*

### ABSTRACT

*Preliminary study of ceramic slips from white clay from Micaya and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Mutún.* The formulation of ceramic slips was carried out using Bolivian natural raw materials, such as white clay from Micaya (La Paz) and iron oxide slats obtained from the pre-concentration process of Mutún (Santa Cruz). The raw materials and products were characterized by X-ray diffraction and differential gravimetric thermal analysis. Kaolinite and quartz in white clay, and hematite, goethite and quartz in the slats were identified. Different concentrations of iron oxide were mixed for the formulation of slips, followed by a heat treatment at 950°C. The differences between the natural oxides of the slats and commercial iron oxide used as a reference were identified. The characteristics and colorimetric properties in the final material obtained from the commercial oxides and the oxides of the slats are similar. The results obtained allow these natural slats to be proposed as raw pigment material in the elaboration of slips.

### RESUMEN

Se realizó la formulación de engobes cerámicos mediante el uso de materias primas naturales bolivianas, como arcilla blanca de Micaya (La Paz) y lamas de óxidos de hierro obtenidos del proceso de pre-concentrado de Mutún (Santa Cruz). Se caracterizaron las materias primas y productos por difracción de Rayos X y análisis térmico gravimétrico diferencial. Caolinita y cuarzo en arcilla blanca, y hematita, goetita y cuarzo en las lamas fueron identificadas. Se mezclaron diferentes concentraciones de óxido de hierro para la formulación de engobes, seguido de un tratamiento térmico a 950°C. Se identificaron las diferencias entre los óxidos naturales de lamas y óxido de hierro comercial usado como referencia. Las características y propiedades colorimétricas en el material final obtenido a partir de los óxidos comerciales y los óxidos de las lamas, son similares. Los resultados obtenidos permiten proponer estas lamas naturales como materia prima pigmento en la elaboración de engobes.

Revista Boliviana de Química, 2024, 41, 107-119  
ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. Paper edition  
ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. e-edition, Jan-Apr  
30 agosto 2024, <https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.2.4>  
© 2024 Universidad Mayor de San Andrés,  
Facultad de Ciencias Puras y Naturales,  
Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas  
<https://bolivianchemistryjournaliiq.umsa.bo>; <https://bolivianchemistryjournal.org>

<sup>1</sup>Received March 8, 2024, accepted August 28, 2024, published August 30, 2024. \*Mail to: [xeniayy0406@gmail.com](mailto:xeniayy0406@gmail.com)



## INTRODUCCIÓN

La industria de la cerámica en el ámbito mundial presenta la creciente necesidad de la búsqueda constante en la mejora de la calidad y disponibilidad de las materias primas de fabricación, de la optimización de los procesos de producción, y de los acabados finos y artísticos, todo esto para mejorar los niveles de competitividad y la calidad de sus productos. En el ámbito boliviano, la industria cerámica sigue una tendencia similar. Sin embargo, en Bolivia, la cerámica artesanal no está muy desarrollada a un nivel competitivo debido a varias razones, siendo una de ellas, la disponibilidad de la materia prima<sup>1</sup>. Se busca constantemente la utilización de materia prima e insumos disponibles en grandes cantidades y a precios accesibles. Esto es necesario para la producción de cerámica a gran escala y con precios competitivos en el mercado. Es posible encontrar yacimientos naturales de diferentes clases de arcilla en territorio nacional, los cuales, son la materia prima principal para la elaboración de piezas cerámicas. Sin embargo, estos depósitos no han sido explorados ni estudiados a profundidad; por este motivo, su explotación a nivel industrial sigue en desarrollo.

Según Bates y Jackson, denominan a la arcilla como una roca perteneciente al grupo de los filosilicatos hidratados que se presentan en cristales muy pequeños. La arcilla cerámica presenta 3 cualidades principales: plasticidad, porosidad de hacerse duras, y resistencia. La arcillita blanca de Micaya de la formación de la edad Devónica comprende dos ocurrencias blanquecinas, y está formada por la meteorización de limonitas micáceas. Este mineral está compuesto de cuarzo de grano fino, moscovita, caolinita y feldespato<sup>2</sup>. Esto hace que presente un comportamiento semiplástico en presencia de moléculas de agua. El agua permite el uso potencial de la arcillita blanca en la industria cerámica, incluso, para la fabricación de porcelana y gres<sup>3</sup>. Es un recurso mineralógico nacional para investigar, no solo en la cerámica, sino como un potencial en el medio ambiente como intercambiador de iones, y en cosmética.

Por otra parte, Bolivia cuenta con un importante yacimiento ferrífero en el Mutún<sup>4</sup>, en donde se producen concentrados de hierro de alta densidad, que son tratados y comercializados posteriormente. En este proceso, se genera grandes cantidades de óxido de hierro de baja densidad que son considerados desechos mineralógicos, y son ubicados en la cercanía del lugar<sup>5</sup>.

Los óxidos de hierro de este tipo, denominados “lamas” se consideran desechos de un proceso de concentrados de hierro por gravedad a nivel laboratorio (Jigs y Espiral<sup>6, 7, 8</sup>). Para recuperar la mayor cantidad de porcentaje de hierro concentrado, estas lamas son depositadas en la superficie del equipo de preconcentración gravimétrica debido a que presentan baja densidad<sup>9</sup>. Estos desechos representan fuentes de contaminación ambiental al estar expuestos a factores atmosféricos diarios<sup>10</sup>. Una alternativa para la utilización de estos desechos, es en la industria cerámica, en donde se utilizan óxidos inorgánicos para darle coloración a piezas cerámicas en forma de engobes cerámicos.

Los engobes cerámicos son mezclas homogéneas de arcilla, agua, esmalte y colorante inorgánico que se aplican sobre una superficie arcillosa para recubrir defectos de fabricación como grietas o deformaciones. Los engobes cerámicos permiten desarrollar diferentes texturas, además de favorecer la coloración de los sustratos superficiales<sup>11, 12</sup>. Por otro lado, estos engobes, al poseer cierto contenido de esmalte cerámico, no solo le otorgan coloración y decoración a la placa cerámica, sino también que le otorgan un alisado e impermeabilizado superficial que facilita su limpieza. Los engobes cerámicos mejoran la resistencia química de las placas cerámicas frente a agentes ácidos y básicos, y fortalece sus propiedades mecánicas, en particular, le otorgan resistencia al rayado y a la abrasión<sup>12</sup>.

Un esmalte cerámico no es lo mismo que un engobe cerámico. El esmalte cerámico es un revestimiento inorgánico fundente que se fija en la pieza cerámica a temperaturas mayores a 1000°C. Es un material de base vítrea amorfa que está compuesto por tres elementos esenciales: sílice que forma el cristal, fundente, y la alúmina que es un estabilizador que controla que el esmalte no fluya demasiado<sup>13</sup>. En cambio, un engobe es una alternativa más sencilla, tanto en preparación como en aplicación en una pieza cerámica ornamental.

En este trabajo, se tiene como objetivo principal identificar los parámetros mineralógicos, estructurales y fisicoquímicos del óxido de hierro obtenido de lamas (residuos) del Mutún para su potencial uso en la formulación de engobes. haciendo uso de arcillas blancas ya caracterizadas en otros estudios realizados por nuestro grupo de investigación<sup>2</sup>. Estos engobes se aplicarán en piezas de cerámica blanca en estado cuero (es uno de los estados de la pasta cerámica cuando está parcialmente endurecida, pero aún posee humedad). Mediante un tratamiento térmico se obtendrán piezas terminadas con variadas tonalidades.

## RESULTADOS

### Materias primas caracterizadas

El análisis por difracción de rayos X de la arcilla blanca nos indica la presencia de cuarzo como fase mayoritaria (reflexiones a 20.0 y 26.9) (JCPDF 05-0490). Adicionalmente, se observa la ocurrencia de caolinita (12.30, 19.8 y 24.8) (JCPDF 78-1996) y moscovita (8.8, 17.8 y 42.4) (JCPDF 84-1302)<sup>2,3</sup> como fases secundarias. La coloración de esta arcilla se debe precisamente al contenido de caolinita y a bajos contenidos de óxido de hierro, ver figura 1.

La muestra de óxido de Hierro proveniente del Mutún presenta ocurrencia de  $Fe_2O_3$  del tipo hematita (JCPDF: 024-0072) por sus reflexiones características en 2 theta: 33.35 y 35.54. Adicionalmente, se identifica otra fase mineralógica de hierro en esta muestra en la forma de hidróxido del tipo Goetita (JCPDF: 017-0536). Finalmente, también se identifica la ocurrencia de cuarzo, muy característico en este tipo de muestras naturales. Estas observaciones se pueden encontrar en la Figura 1.

Finalmente, la muestra de óxido de Hierro comercial, de manera similar, nos muestra la ocurrencia de  $Fe_2O_3$  de fase hematita (JCPDF: 024-0072) por sus reflexiones características en 33.35 y 26.54. Por otro lado, existe una reflexión en 44.45 no identificada pero que podría corresponder a hierro elemental (JCPDF: 017-0536) dada la naturaleza de la muestra. Finalmente, también se identifica la ocurrencia de cuarzo como fase secundaria de la Figura 1.

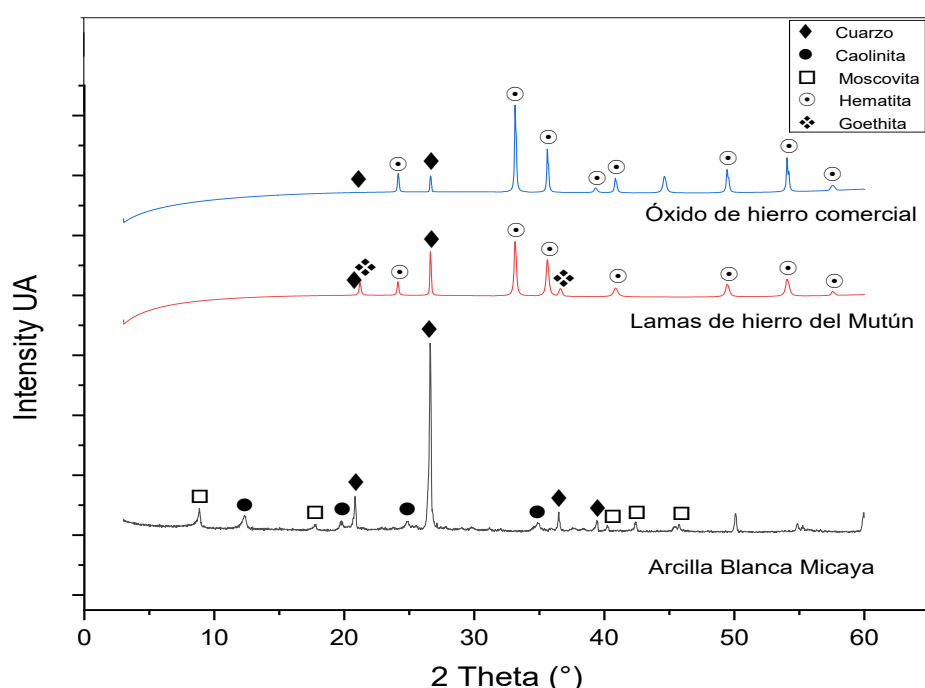


Figura 1. Difractogramas de la arcilla blanca de Micaya lamas de hierro del Mutún y óxido de hierro comercial (Casa del Ceramista).

Los resultados porcentuales en composición de estas muestras, se reportan en la tabla 1. Éstos fueron obtenidos por refinamiento Rietveld (error del procedimiento ~8 %).








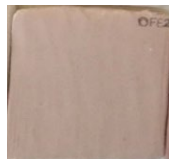










Tabla 1. Componentes principales del óxido de hierro natural y comercial por el refinamiento Rietveld

|                              | Fases identificadas |        |         |
|------------------------------|---------------------|--------|---------|
|                              | Hematita            | Cuarzo | Goetita |
| <b>LFE (lamas del Mutún)</b> | 59.7%               | 28.2%  | 12.1%   |
| <b>OFE (óxido comercial)</b> | 86.4%               | 13.6%  | -       |

### Engobes a partir de óxido de hierro del mutún

De acuerdo con el procedimiento propuesto en la metodología de preparación de engobes, las placas cerámicas se mezclan con el engobe con distintas concentraciones de óxido de hierro proveniente de las lamas del Mutún o con el óxido de hierro comercial. Éstos se someten posteriormente a tratamiento térmico hasta 950 °C.

Tabla 2. Composición y formulación de engobes cerámicos aplicando Lamas del Mutún u óxido de hierro comercial.

| COMPOSICIÓN DE ENGOMBES            |                    |                        | DESPUES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO |   |  |                | CÓDIGOS DE COLOR POR MUNSELL <sup>14, 15</sup> |   |
|------------------------------------|--------------------|------------------------|---------------------------------|---|--|----------------|--|---|
|                                    |                    |                        | CON LAMAS DEL MUTÚN             |   | CON ÓXIDO COMERCIAL  |                | LAMAS DEL MUTÚN Y ÓXIDO COMERCIAL              |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] | ARCILLA BLANCA [%] | FUNDENTE COMERCIAL [%] | CÓDIGO MUESTRA                  | PLACA CERÁMICA CON ENGOBE   | PLACA CERÁMICA CON ENGOBE  | CÓDIGO MUESTRA |  |   |
| 0                                  | 100                | 10                     | TAE                             |    |    | TAE            | 8/1<br>White                                   |    |
| 1                                  | 90                 | 10                     | TLFE-1                          |    |    | TOFE-1         | 8/2<br>Pinkish white                           |    |
| 5                                  | 89                 | 10                     | TLFE-2                          |   |   | TOFE-2         | 7/2<br>Pale red                                |   |
| 10                                 | 85                 | 10                     | TLFE-3                          |  |  | TOFE-3         | 6/4<br>Light reddish brown                     |  |
| 20                                 | 80                 | 10                     | TLFE-4                          |  |  | TOFE-4         | 5/4<br>Reddish brown                           |  |
| 40                                 | 70                 | 10                     | TLFE-5                          |  |  | TOFE-5         | 3/6<br>Dark red                                |  |

TAE: arcilla, esmalte después del tratamiento térmico.

TLFE: arcilla, esmalte y lama después del tratamiento térmico.

TOFE: arcilla, esmalte y óxido comercial después del tratamiento térmico.

Las fotografías de la Tabla 2 muestran que las piezas cerámicas con engobe presentan buen recubrimiento a simple vista, con ausencia de defectos o rajaduras. Las placas cerámicas con engobe antes y después del tratamiento térmico, presentan una diferencia sustancial en la tonalidad de color. La presencia inicial de goetita le atribuye una característica colorimétrica. Después del tratamiento térmico, esta fase desaparece originando el color final.

Según la tabla Munssell, se pudo determinar el color de las placas engobadas por los parámetros de matiz Hue 2.5 YR. El valor que indica la claridad, y la croma que indica la pureza, denotan tonalidades rojizas que muestran claramente el contenido de hierro tipo hematita en las placas cerámicas.

En la figura 2 se muestra los difractogramas obtenidos de las muestras de las placas con la aplicación de engobes en base a arcilla blanca y lamas del Mutún. Se puede apreciar las fases mineralógicas antes del tratamiento térmico. Se puede evidenciar la presencia de caolinita (JCPDF 78-1996) y de goetita (JCPDF: 017-0536) como fases mineralógicas presentes al estado natural en las muestras de engobes más concentrados (LFE-4 y LFE-5), así como también hematita (JCPDF: 024-0072) y cuarzo (JCPDF 05-0490) como fases mayoritarias. Estas fases están también presentes en las otras muestras, sin embargo, no se perciben debido a su baja concentración.

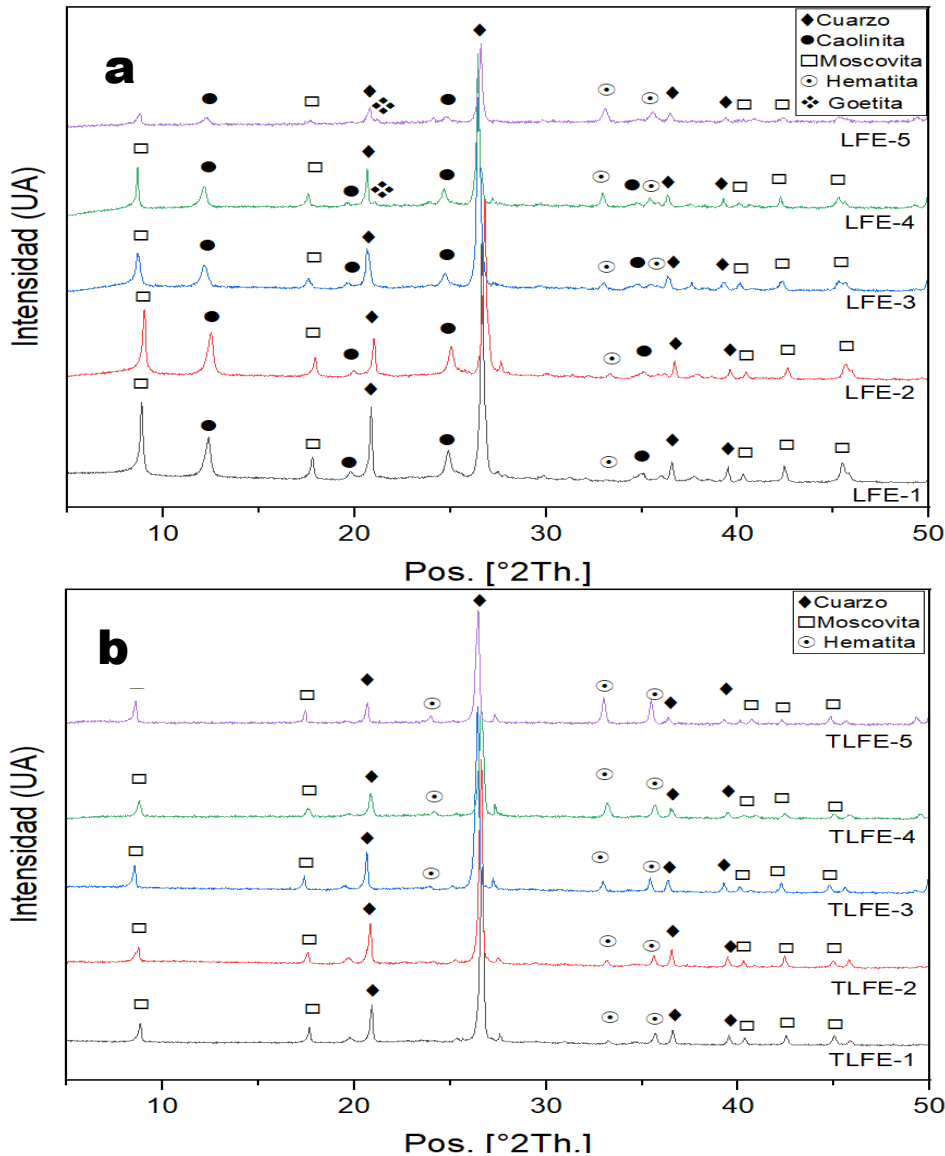


Figura 2. Difractogramas de las placas con engobe (a) series LFE antes del tratamiento térmico y (b) series TLFE después del tratamiento térmico

Posterior al tratamiento térmico, puede observarse que las fases de caolinita y goetita desaparecen en su totalidad (Figura 2 (b) TLFE-4 y TLFE-5). Muchos estudios documentan que la caolinita sufre un proceso de deshidroxilación

a temperaturas mayores a 500 °C [referencia]. Debido a esta reacción, el producto obtenido es una fase amorfa denominada metacaolinita<sup>3, 16</sup>, la cual, no es detectable por difracción de rayos X. Por otro lado, el pico en 21.3 correspondiente a goetita desaparece en su totalidad, lo cual indica que esta fase mineralógica se transforma a hematita a temperaturas por encima de los 200 °C<sup>17</sup>. Para determinar la temperatura específica de transición de esta fase goetita a hematita, se realizó un análisis térmico diferencial y gravimétrico de la muestra LFE (Lamas del Mutún), para la cual, se muestran los resultados en la Figura 3.

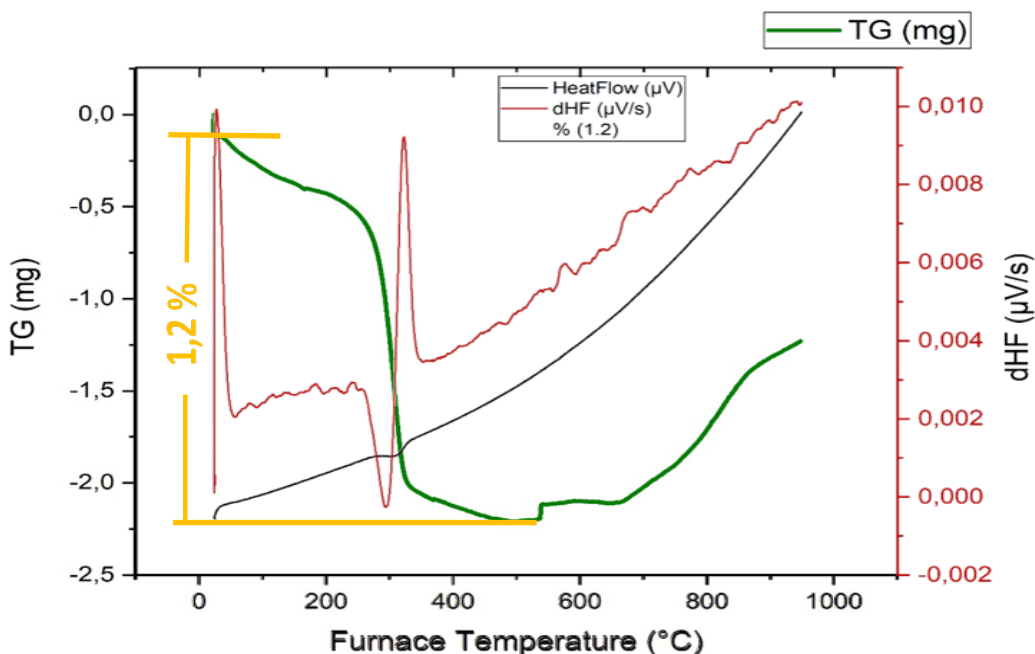
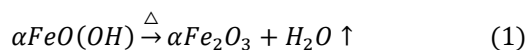


Figura 3. Análisis termo-gravimétrico (línea verde) y análisis diferencial calorimétrico (línea roja) de la muestra Lamas del Mutún.

Se puede observar (Figura 3) en la curva de DSC (differential scanning calorimetry) un intenso pico endotérmico entre 210°C y 300 °C. Los aparentes picos observados en 30 °C y 330 °C son debido a errores instrumentales. El pico más intenso representa la deshidroxilación de la fase goetita para formar la hematita. La temperatura de descomposición del pico se ha encontrado a 264 °C con una pérdida en peso en el ATG de ~ 1.2%. Como resultado del proceso de deshidroxilación se produce la eliminación de los grupos OH en la estructura de la goetita y su posterior transformación a la fase hematita de acuerdo a la ecuación (1):<sup>18</sup>.



La temperatura de descomposición de la fase goetita encontrada en este trabajo (264°C) es menor en comparación con los reportados a 385°C, a 337°C y 300°C<sup>15,16</sup>. También, esto es debido a que los valores altos de temperaturas de descomposición están asociados con la calidad de la fase, es decir, una fase goetita altamente cristalina. La detección de una menor temperatura de descomposición encontrada en este estudio es indicativa de una pobre estructura cristalina de la fase goetita.

En la figura 4. se observa la micrografía en sección transversal de la interfase placa cerámica-engobe de la composición TLFE-4, después del tratamiento térmico a 950 °C. Se puede apreciar una buena sinterización lo que ha permitido observar la interfase entre engobe y cuerpo cerámico. El espesor de la capa de engobe es aproximadamente de 25 μm. Adicionalmente, también se muestra un buen grado de impermeabilización y adhesión de la pieza con engobe producida con esmalte transparente comercial en la mezcla. Dado que el grado de dilatación en ambas fases es similar debido a la naturaleza de la arcilla utilizada en ambos materiales, y que sus coeficientes de expansión son equivalentes, la interfaz es apenas percibida por la buena interacción entre ambos.

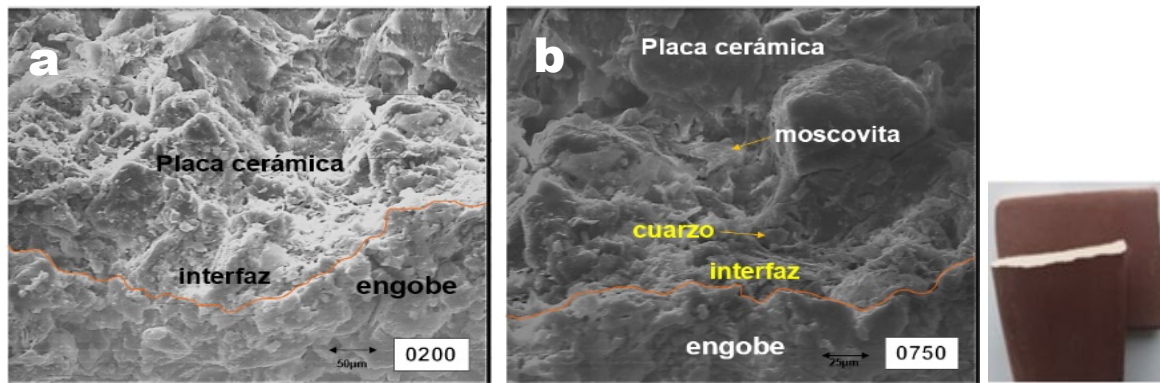


Figura 4. Micrografías SEM de engobes con laminas del Mutún después del tratamiento térmico TLFE-4 composición de óxido al 20% (a) y (b) secciones transversales y fotografía del engobe obtenido.

En la figura 4. se observa la micrografía en sección transversal de la interfase placa cerámica-engobe de la composición TLFE-4, después del tratamiento térmico a 950 °C. Se puede apreciar una buena sinterización lo que ha permitido observar la interfase entre engobe y cuerpo cerámico. El espesor de la capa de engobe es aproximadamente de 25  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, también se muestra un buen grado de impermeabilización y adhesión de la pieza con engobe producida con esmalte transparente comercial en la mezcla. Dado que el grado de dilatación en ambas fases es similar debido a la naturaleza de la arcilla utilizada en ambos materiales, y que sus coeficientes de expansión son equivalentes, la interfaz es apenas percibida por la buena interacción entre ambos.

#### Engobes a partir de óxidos de hierro comerciales

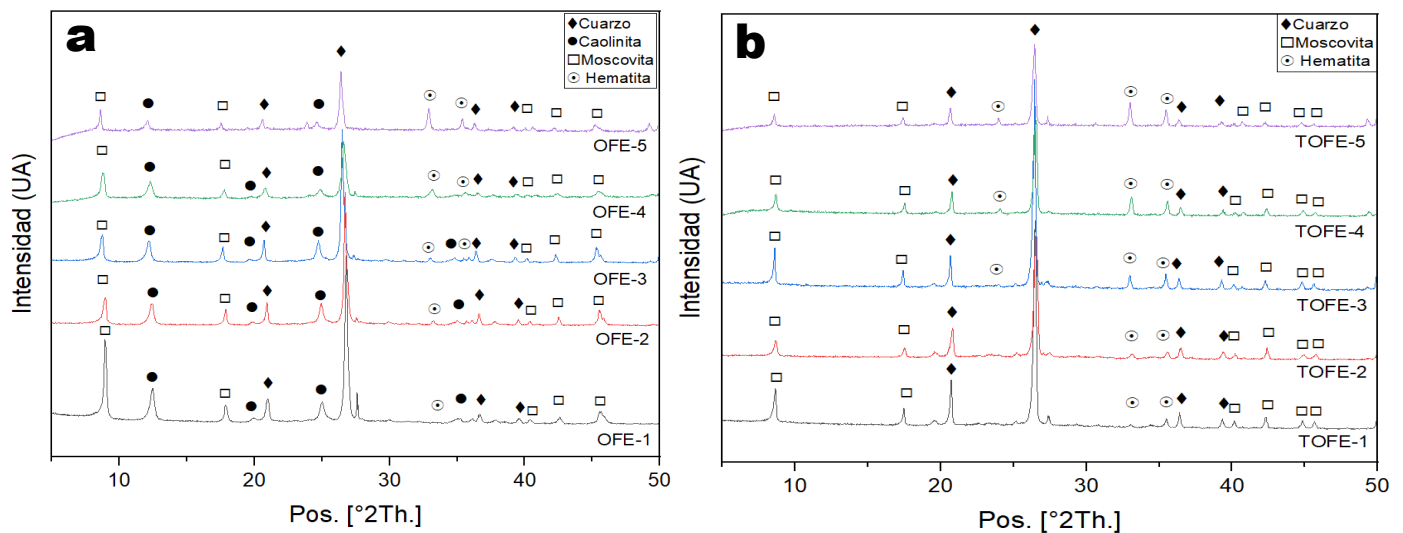


Figura 5. Difractograma de las placas con engobe a partir de óxido comercial (a) series OFE antes del tratamiento térmico y (b) series TOFE después del tratamiento térmico

Similarmente al estudio de engobes con laminas, esta sección se enfoca en los engobes obtenidos mediante el uso de arcilla blanca y óxidos comerciales como se aprecia en la Tabla 3. Los cambios estructurales que ocurren en las probetas se muestran en la Figura 5.

Como material de referencia en la figura 5 se muestra los difractogramas de las muestras de placas cerámicas con engobes con la composición de arcilla blanca – fundente – óxido de hierro comercial. En la Figura 5 se aprecia la presencia de caolinita, hematita y cuarzo como fases mineralógicas antes y después del tratamiento térmico.

Los difractogramas en la Figura 5, muestran los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de la serie de engobes producidos a partir de arcilla y óxido comercial. La serie OFE (a) es de las placas con engobe sin tratamiento térmico. Puede verse las fases mineralógicas que pertenecen a la arcilla natural (caolinita, cuarzo, moscovita) y las que pertenecen al óxido comercial (hematita y cuarzo). La aparente variación en intensidades se debe a la variación en contenido de óxido comercial (desde 1% hasta 40% en OFE). La diferencia más evidente en comparación con los engobes de lamas, es la ausencia de goetita en esta serie con óxido comercial.

Posterior al tratamiento térmico hasta 950 °C, se puede ver que la única fase que ha cambiado es la fase de caolinita (similar a los engobes con lamas), que se debe a la transformación en metacaolinita como se ha especificado anteriormente.

En la figura 6 se observa una micrografía de la cara principal del engobe donde se puede observar la presencia de microcristales de cuarzo, mica (Moscovita) y óxido de hierro comercial antes del tratamiento térmico.

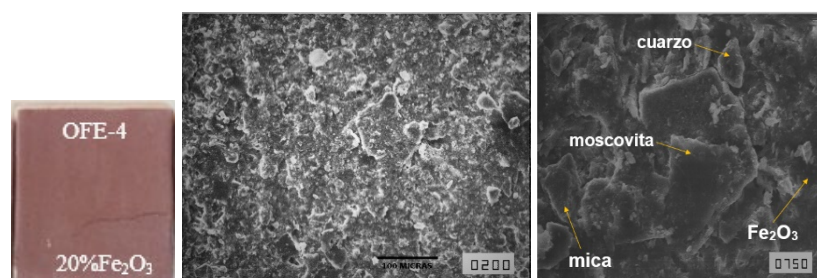


Figura 6. Imágenes SEM de OFE-4, composición al 20% de óxido de hierro comercial, antes del tratamiento térmico. Realizado en el Laboratorio IGEMA

En la figura 7 se observa una micrografía en sección transversal de la interfase Arcilla blanca-engobe de la composición TOFE-4 después del tratamiento térmico. Se puede apreciar una buena sinterización a 950°C lo que ha permitido observar la interfase entre engobe y arcilla con un espesor aproximado de 100 µm. Adicionalmente, el grado de dilatación es similar en ambas fases dado que sus coeficientes de expansión son similares debido a la naturaleza de la arcilla utilizada en ambas. También, se muestra el grado de impermeabilización de la pieza engobada.

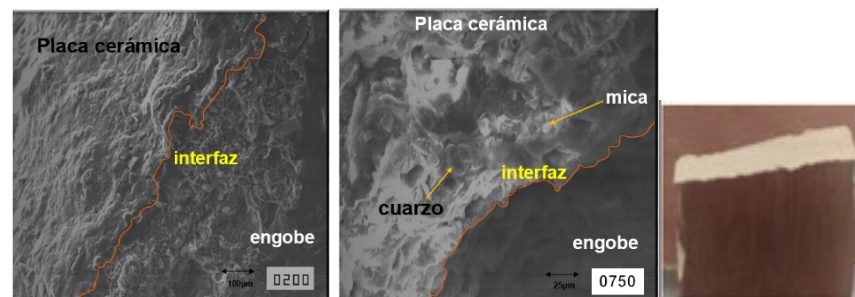


Figura 7. Imagen SEM del óxido de hierro comercial después del tratamiento térmico TOFE-4 composición de óxido al 20%. Realizado en el Laboratorio de IIGEMA

## DISCUSIÓN

A través de los análisis de rayos X de las muestras de placas cerámicas - engobe con lamas de óxido de hierro y óxido de hierro comercial, se puede apreciar los cambios estructurales de ambos materiales, donde el óxido de hierro contenido al final de los tratamientos térmicos está en fase hematita. La fase de goetita contenida en las lamas proporciona una coloración diferente a las placas “engobadas” sin tratamiento térmico. Esta diferencia es atribuible a la goetita y los ligandos tipo OH en torno al ion Fe que esta contiene la estructura distorsionada. Después del tratamiento térmico, esta fase se transforma en hematita a 265 °C. Esto conlleva a que se incremente el contenido de hematita en la placa “engobada” como la que se muestra en la siguiente tabla 3



Tabla 3. Resultados de los porcentajes de las fases presentes en las placas “engobadas” antes y después del tratamiento térmico

|                                 | Minerales    | LFE (lamas del Mutún) | OFE (óxido comercial) |
|---------------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| ANTES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO   | Hematita (%) | 59.7                  | 86.4                  |
|                                 | Goetita (%)  | 12.1                  | --                    |
|                                 | Cuarzo (%)   | 28.2                  | 13.6                  |
| DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO | Hematita (%) | $\sim 72 \pm 8$       | $\sim 86.4 \pm 8$     |
|                                 | Cuarzo (%)   | 28.2                  | 13.6                  |

Por otro lado, la diferencia en contenido de cuarzo que resulta ser el doble en el caso de las lamas en comparación con el óxido comercial. Este dato no resulta ser muy importante al comparar el grado de interacción de los engobes con sus respectivas placas cerámicas. En ambos casos, la ausencia de defectos en las placas permite proponer que la diferencia de cuarzo no afecta en gran manera el grado de dilatación o expansión de estos engobes a efectos del tratamiento térmico.

Todos estos factores influyen el color final de las placas cerámicas engobadas, haciendo que estas sean muy similares entre si debido al contenido similar de hematita en ambos sistemas de estudio.

## EXPERIMENTAL

### Ubicación del yacimiento de arcilla blanca de Micaya

Para la elaboración de engobes, se utilizó arcilla blanca obtenida de yacimientos que se encuentran al Sud Oeste de la Localidad de Micaya comunidad de Colquencha del Departamento de La Paz del Altiplano (Figura 8a). Esta arcilla blanca se extrae para trabajos de alfarería, utilizados de forma rutinaria por los pobladores de Micaya<sup>3</sup>. Las muestras arcillosas se prepararon mediante molienda en mortero y tamizado por malla #100 equivalente a 149  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula como se muestra en la figura 8b.

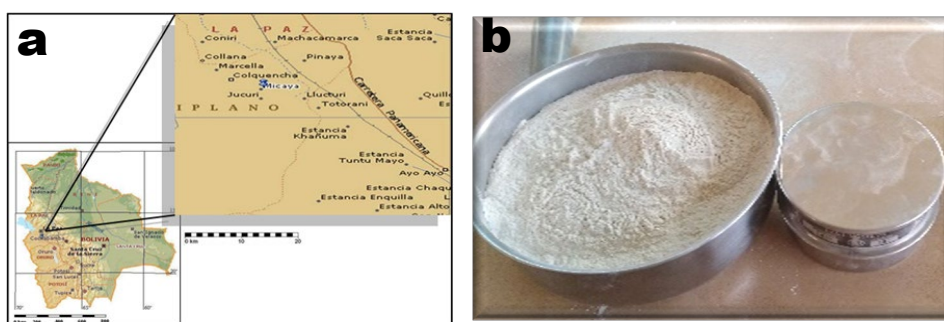
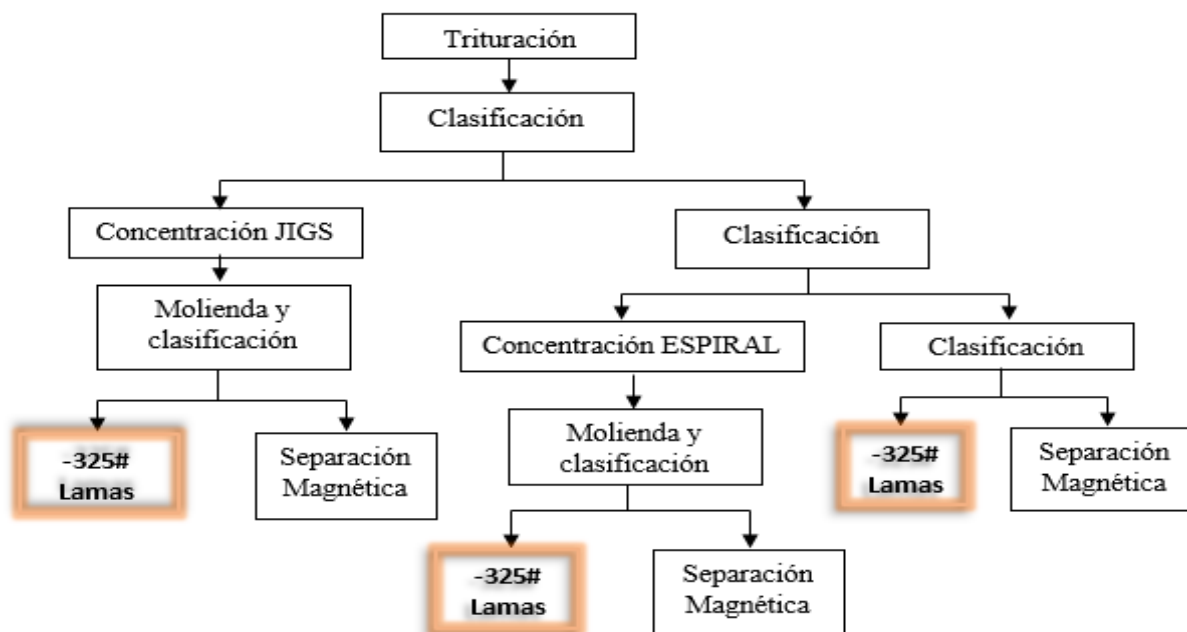


Figura 8. a) Ubicación del área de estudio<sup>3</sup> b) tamizado de la arcilla

### Óxido de hierro del Mutún

Las muestras fueron proporcionadas por el Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales IIMEMAT de la Universidad Mayor de San Andrés. La muestra de óxido de hierro natural fue recolectada del preconcentrado desechado del tratamiento de mineral proveniente del Mutún<sup>4,6</sup>. El siguiente esquema muestra el proceso de preconcentración del óxido de hierro, se resaltan las partes del proceso de donde se obtienen las lamas.

Se realizó la preparación del material, molienda en mortero y tamizado.



Esquema. Proceso de obtención de preconcentrados de hierro<sup>6</sup>

### Óxido de hierro comercial

Las muestras de óxidos de hierro comercial fueron adquiridas de la Casa del Ceramista<sup>19</sup>. Este material es utilizado para pigmentar materiales cerámicos comerciales, y es utilizado como material de referencia en este estudio. Los cambios químico-estructurales sufridos por los tratamientos térmicos de los óxidos de hierro son comparados con el óxido de las lamas para la formulación de engobes.

### Preparación y tratamiento de muestras

- Se prepara la pasta cerámica por un proceso húmedo. Se procede a moler la arcilla blanca de Micaya para realizar las placas cerámicas para las pruebas preliminares.
- Se forman las placas cerámicas, con una laminadora manual con dimensiones 35mm x 40 mm x 4mm.

### Preparación de engobes

Para la preparación de engobes se siguió un procedimiento que consiste en:

- Mezcla y tamizado de la arcilla blanca, del esmalte transparente comercial obtenida de la Casa del Ceramista<sup>19</sup> (proveniente de Brasil), del óxido de hierro comercial y del óxido de hierro natural, en malla #100 TESTINGSIEVE de tamaño de grano 149 $\mu$ m.
- Se pesaron en la balanza de precisión de un peso aproximado de 100mg  $\pm$ 0.1mg, cada componente según la descripción de la Tabla 1.
- A cada formulación de 10 gramos de engobe se le agregó un volumen constante de agua (7 ml de agua destilada) y se homogeneizó hasta obtener una suspensión.
- Con las placas cerámicas preparadas en estado cuero, se realizó la aplicación de una capa de engobe con la ayuda de un pincel. Se dejó reposar durante 20 minutos para dar tiempo al engobe para absorber la humedad. Luego, se hizo el bruñido de la fase engobe – placa cerámica, para la adhesión e impermeabilización. Se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 días.
- Las placas cerámicas con el engobe se sometieron a tratamiento térmico de 950°C durante 8 horas, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, siguiendo la metodología de estandarizada por Mendoza A.<sup>2</sup>.

Tabla 4. Composición de engobe cerámico

| COMPOSICIÓN DE ENGOBES CERÁMICOS |                    |                       |  |                     |                    |                       |  |
|----------------------------------|--------------------|-----------------------|--|---------------------|--------------------|-----------------------|--|
| Código Lamas de Fe               | Arcilla blanca [%] | Esmalte comercial [%] | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Lamas del Mutún [%] | Código Fe comercial | Arcilla blanca [%] | Esmalte comercial [%] | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial [%] |
| AE                               | 90                 | 10                    | 0  | AE                  | 90                 | 10                    | 0  |
| LFE-1                            | 89                 | 10                    | 1  | OFE-1               | 89                 | 10                    | 1  |
| LFE-2                            | 85                 | 10                    | 5  | OFE-2               | 85                 | 10                    | 5  |
| LFE-3                            | 80                 | 10                    | 10   | OFE-3               | 80                 | 10                    | 10   |
| LFE-4                            | 70                 | 10                    | 20   | OFE-4               | 70                 | 10                    | 20   |
| LFE-5                            | 50                 | 10                    | 40   | OFE-5               | 50                 | 10                    | 40   |

AE: arcilla, esmalte.

LFE: arcilla, esmalte y lama.

OFE: arcilla, esmalte y óxido comercial.



Aplicar engobe a la placa cerámica en estado cuero



Bruñir engobe – placa cerámica



Someter a tratamiento térmico a 950°C



Placas cerámicas: engobe – placa cerámica

Figura 9. Aplicación de engobe cerámico por el Método Convencional

### Caracterización mineralógica y estructural química de las materias primas y del engobe

#### Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización mineralógica de las materias primas, así como de las placas engobadas, se realizó por Difracción de Rayos X, PANalytical Empyrean X'Pert3 Powder, a Tensión 40 kV e intensidad de 40mA, con un tubo de Rayos X Empyrean Cu LFF (9430 033 7300x) Dk 401 con  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$  en el rango  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ .

El análisis de la composición mineralógica de las muestras fue realizado mediante el programa X'Pert High Score Plus (Versión 2.2b). Las fases identificadas se comparan con una base de datos actualizada y fichas JCPDF existentes en el software de caracterización X'Pert. Se realizó un refinamiento de las fases mineralógicas en los difractogramas mediante el uso de archivos de información cristalográfica (CIF)<sup>20</sup>, y ajustados a las fases mineralógicas contenidas en las materias primas estudiadas. Se realizó el tratamiento de datos mediante el software Origin Pro 2018 SR0 v8.0724 (B724)<sup>21</sup>.

#### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar las propiedades morfológicas de la superficie de las placas cerámicas engobadas que fueron formadas, se utilizó un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido de marca Jeol JSM T – 100. Se realizó un recubrimiento de alto vacío HV de capa fina con Oro (Au), para proporcionar conductividad a las muestras. Esto se realizó en un equipo Sputter de iones de capa fina Jeol JFC – 1100, durante 3 minutos a una presión de trabajo entre 10 – 6 Torr.<sup>22</sup>.

#### Análisis térmico gravimétrico, calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de las placas engobadas se estudió mediante análisis térmico diferencial ATD y Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, en un equipo Setaram STA. Se utilizaron muestras con un peso aproximado de 80 mg bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### CONCLUSIONES



Se identificaron los parámetros estructurales y químicos de óxidos naturales de lamas del Mutún, y de un óxido comercial utilizado comúnmente en cerámica artesanal, con el objetivo de que sean utilizados como materias primas en la fabricación de engobes cerámicos. Por la caracterización mineralógica de las lamas se identificó la ocurrencia de hematita (59.7%), goetita (12.1%) y cuarzo (28.2%). Las placas cerámicas se sometieron a tratamiento térmico a 950 °C, y se observó que la fase hematita y cuarzo se mantiene constante dada su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, la fase goetita desaparece para transformarse en hematita, incrementando la concentración de esta fase mineralógica (~70 % en hematita). La pérdida de masa por deshidroxilación representa el 1.2 % en masa. Las placas engobadas no presentaron defectos ni fracturas, lo que indica similitud en su coeficiente de dilatación térmica. Estos resultados son coherentes con las micrografías SEM, donde se aprecia una buena interacción entre ambas fases.

Como material de referencia, se empleó un óxido de hierro comercial cuya caracterización mineralógica es hematita (86.4 %) y cuarzo (~13 %). El grado de similitud entre los resultados obtenidos es remarcable. Una concentración de lamas o de óxidos comerciales similar, produjo tonalidades colorimétricas similares en las placas engobadas, y esto, se pudo comparar mediante la Tabla Munsell con código 2.5YR. Esto nos lleva a proponer que el contenido de hematita final en los productos está en el mismo orden de magnitud en ambos engobes. Se concluye por todos estos resultados que, el uso de las lamas de óxidos de hierro del Mutún, resulta conveniente para la formulación de engobes cerámicos.

## RECONOCIMIENTOS

A la Cooperación Sueca ASDI en Bolivia a través del subprograma “Productos de Minerales no Metálicos” por el financiamiento para el desarrollo del presente estudio y al Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGEMA, por su colaboración para realizar este trabajo.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup>S. Rivas Valenzuela, ‘Minerales No Metálicos rocas industriales y gemas de Bolivia’, Landivar ed., Santa Cruz de la Sierra, 2002
- <sup>2</sup>A. L. Mendoza Mamani, **2020**, Estandarización de materiales en etapa bizcocho en la producción de cerámicos en el centro integral de formación y desarrollo de Micaya, (BSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/32904>.
- <sup>3</sup>A. Zeballos Espinoza, **2009**, Aplicación de los recursos No-metálicos de la localidad de Micaya, Provincia Aroma, departamento de La Paz, (BSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/20851>.
- <sup>4</sup>R. R. Vásquez Viza, **2020**, Estudio de la concentrabilidad del mineral de hierro primario del yacimiento Mutún, (BSc tesis no publicada), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
- <sup>5</sup>A. McKee y C. d. I. M. M. S.A., Estudio de la Factibilidad del Mutún Vol. I y II, Santa Cruz: s.n., 1977.
- <sup>6</sup>R. R. Vasquez Visa, **2022**, Diseño de un flujograma de concentración del mineral de hierro primario del Mutún, vía procedimientos de concentración gravimétrica y magnética, (BSc tesis no publicada), La Paz, Bolivia.
- <sup>7</sup>R. R. Castro Bravo, **2022**, Comparación de procesos de concentración gravimétrica entre mesa vibratoria y espiral para la obtención de un concentrado de óxido de hierro FeO, (BSc tesis), Universidad del Azuay, Cuenca, Ecuador, recuperado de <http://dspace.uazuay.edu.ec/handle/datos/11581>.
- <sup>8</sup>F. M. Merchán Domínguez y F. S. Monsalve Espinoza, **2019**, Flujograma para concentración de oro aluvial, mediante utilización del JIG, Espiral y Mesa Vibratoria, (BSc tesis), Universidad del Azuay, Cuenca, Ecuador, recuperado de <http://dspace.uazuay.edu.ec/handle/datos/8955>.
- <sup>9</sup><https://www.dokumen.tips/documents/manual-concentracion-de-minerales.html?page=1>, (7 marzo 2024). Obtenido de la web.
- <sup>10</sup><https://www.ferrosplanes.com/impacto-ambiental-de-la-metalurgia/>, (7 marzo 2024). Obtenido de la web.
- <sup>11</sup><https://www.zschimmer-schwarz.es/noticias/que-son-los-engobes-ceramicos-y-cuales-son-las-formulas-para-su-elaboracion>, (19 agosto 2021), Obtenido de la web.
- <sup>12</sup>J. Fernández Chiti, Curso práctico de cerámica Tomo 3, Argentina: Condorhuasi, 1980.
- <sup>13</sup>L. Bloomfield, ‘The Handbook of Glaze Recipes’, Bloomshury Publishing PLC, New York, 2014.
- <sup>14</sup><https://www.portalfruticola.com/noticias/2019/02/27/como-usar-la-tabla-de-color-munsell-en-la-descripcion-y-clasificacion-de-los-suelos>, (18 agosto 2022). Obtenido de la web.



<sup>15</sup>U. Schwertmann and R. M. Cornell, 'Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization: Methods of Characterization color Munsell', WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000, pp. 28-42.

<sup>16</sup>J. Torres, R. M. de Gutiérrez, R. Castello y C. Vizcayno, Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. v.31, 2011, **35**, 43.

<sup>17</sup>P. R. Palacios, L. De Los Santos Valladares, A. Bustamante y J. C. Gonzales, Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2012, **198**-207.

<sup>18</sup>R.M. Cornell, U. Schwertmann, 'The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses: Thermal Transformations', WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, pp. 367-369.

<sup>19</sup><https://casadelceramista.boliviafull.com/>, (8 marzo 2024). Obtenido de la web.

<sup>20</sup><https://rruff.info/>, (6 marzo 2024). Obtenido de la web.

<sup>21</sup><https://www.originlab.com/index.aspx?go=Support&pid=3301>, (6 marzo 2024). Obtenido de la web

<sup>22</sup>M. Ipohorski y P. B. Bozzano, Microscopia Electrónica de Barrido en la caracterización de materiales, *Ciencia e Investigación, Tomo 3*, 2013, **43**, 53.