

COCCIÓN RÁPIDA DE BALDOSAS QUE CONTIENEN FANGOS DE LA FABRICACIÓN DE PAPEL Y RESIDUOS DE VIDRIO

⁽¹⁾ E. Lucchini¹, ⁽²⁾ D. Minichelli, ⁽²⁾ E. Furlani, ⁽²⁾ G. Tonello,
⁽²⁾ S. Bruckner, ⁽²⁾ S. Maschio

⁽¹⁾ Università di Trieste, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e delle Risorse
Naturali, Via A. Valerio 2, 34127 Trieste-Italia

⁽²⁾ Università di Udine, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche,
Via del Cottonificio 108, 33100 Udine-Italia

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de algunos experimentos relativos al desarrollo de una investigación previa, y facilita además una descripción de la producción, mediante monococción rápida, de baldosas que contienen un 30% de peso de arcilla roja natural, y una mezcla de un 42% de peso en fangos de fabricación de papel [PS] y un 28% de peso de residuos de vidrio [GC], que fueron recubiertos con un esmalte comercial "blanco mate". Los materiales cocidos se caracterizaron en función de la temperatura máxima (1090 o 1140 °C) que se alcanzó durante el proceso de sinterización realizado dentro de un horno de rodillos industrial. Se observa que las baldosas cocidas a 1090 °C muestran un rendimiento global mejor debido a que el esmalte mate cubre el sustrato en sintonía con la norma oficial para la producción de las propiedades físicas y mecánicas de baldosas.

1. INTRODUCCIÓN

En el trabajo anterior [1] se ha facilitado una descripción y caracterización de algunas cerámicas sinterizadas que se han obtenido por mezclas de GC y algo de PS; ha quedado demostrado que los materiales con un contenido de un 60% de peso de PS y un 40% de peso de GC tienen unas buenas propiedades físico-mecánicas, independientemente del tipo de PS usado. En cambio, su contracción excede los límites establecidos por las normas para la producción de baldosa. En el transcurso de este estudio [2], hemos informado sobre los resultados obtenidos con materiales preparados mezclando la mezcla de arriba con cantidades de arcilla natural roja que se iba aumentando. Se demostró que la adición de un 30% de peso de arcilla permite una producción de cocción rápida de arcilla de baldosas no esmaltadas.

El trabajo actual nos da información sobre la producción y caracterización de baldosas esmaltadas con un contenido del 42% de peso de fango de fabricación de papel, un 28% de peso de residuo de vidrio (60/40) y un 30% de peso de arcilla roja natural. Antes de la cocción, el soporte se recubrió con un engobe y luego se aplicó por pulverización un esmalte comercial "blanco mate". La sinterización se realizó con una cocción rápida simple (frío a frío), en un horno de rodillos industrial, a dos temperaturas distintas. Los materiales cocidos se caracterizaron en función de su contracción, absorción de agua, resistencia a la flexión y dureza, y se compararon sus propiedades con las de un producto de referencia, actualmente en producción, que fue cocido a una temperatura de 1140 °C.

La finalidad de este trabajo es demostrar que se puede usar PS en el proceso de producción de la monoporosa o azulejo de pasta roja. Para lograr esto, antes hay que incinerar el lodo inicial y luego mezclar este producto con cantidades adecuadas de GC y arcilla.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La descripción y caracterización de los materiales iniciales, así como el procedimiento para la preparación de los soportes crudos, se describen en [1, 2]. La composición química del esmalte y del engobe se muestra en la tabla 1. Las muestras crudas se recubrieron, primero, con un engobe blanco como capa previa y luego se aplicó el esmalte por pulverización. Se estableció el uso de engobe para minimizar el efecto de color del substrato en el aspecto final de la baldosa. La sinterización se realizó por monococción rápida (50 minutos-frío a frío) en aire, por medio de un horno de rodillos eléctrico (Nannetti), a una temperatura de 1090 y 1140 °C respectivamente. La contracción de cocción se evaluó sobre la dimensión de muestra mayor con un pie de rey usando la proporción $(h_0 - h_1)/h_0$ (los subíndices 0 y 1 se refieren a las dimensiones de la muestra, antes y después de la sinterización). La absorción de agua se determinó siguiendo la Norma EN99. Las baldosas

sinterizadas se cortaron en probetas, con una sección transversal de 6.5x4 mm y una distancia entre puntos de apoyo de aproximadamente 50 mm para los ensayos de resistencia a la ruptura por flexión. La resistencia a la ruptura (σ) se evaluó por una flexión de 4 puntos (40/20 mm) con una velocidad de travesía de 0.2 mm min^{-1} usando un equipo Shimadzu AG10. La dureza Vickers (H_v), se midió tanto sobre el sustrato, como en los esmaltes con una carga de 20 N con un indentador Zwick sobre las superficies pulidas (pasta de diamante de 1 mm). La tenacidad en la fractura (K_{IC}) se evaluó usando el método de la resistencia de indentación en la flexión (ISB). Todos los valores indicados en el trabajo actual se han calculado sobre un promedio de 5 mediciones. La resistencia se determinó bajo dos condiciones distintas: la primera con el esmalte hacia arriba, la segunda con el esmalte hacia abajo. La micrografía se adquirió por medio de un microscopio óptico Nikon Eclipse L150 sobre las superficies pulidas (pasta de diamante de 1 μm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se proporciona información sobre la composición química del esmalte y del engobe en óxidos; se puede resaltar que la composición es similar, con una cantidad baja de componentes colorantes y una proporción alta de óxidos de bario, plomo, estaño y zircón. La figura 1 muestra la distribución de tamaño de partícula de los polvos antes del prensado. Puede observarse una DTP bimodal con un primer pico a los 10 μm y un segundo con un máximo de más o menos 85 μm . Este resultado muestra que el proceso de molturación podría optimizarse aún más y las mezclas de polvo en productos con un rendimiento mejor en la sinterización; no obstante, los parámetros de molturación se seleccionaron para simular las condiciones industriales. El esmalte, que hace que la superficie de baldosas porosas se impermeabilice y que además determina la dureza de su superficie, no siempre cubre el sustrato uniformemente, razón por la que es necesario introducir una capa más de material entre el sustrato y el esmalte. Esta capa, denominada engobe, debe de tener el color requerido, y sirve para optimizar el aspecto superficial de las baldosas. El uso de engobes es particularmente importante en aquellos casos en los que el sustrato es de color, como es el caso de nuestro experimento. La tabla 1 muestra que el esmalte contiene cantidades mayores de SiO_2 , K_2O y de Na_2O que el engobe, y, consecuentemente, la temperatura de ablandamiento del primero podría ser menor que la del segundo.

Componente	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SrO	BaO	Na_2O	K_2O	ZrO_2	SnO_2	PbO	Sin deter.	ppc
Engobes	43.23	14.88	2.16	2.39	3.38	6.12	1.98	1.42	13.44	5.87	1.76	2.10	3.28
Esmalte	50.21	13.39	<0.01	0.87	0.21	4.92	3.89	1.95	9.20	6.37	7.01	1.47	0.93

Tabla 1. Composición (% en peso) y ppc (%) de los engobes y del esmalte.

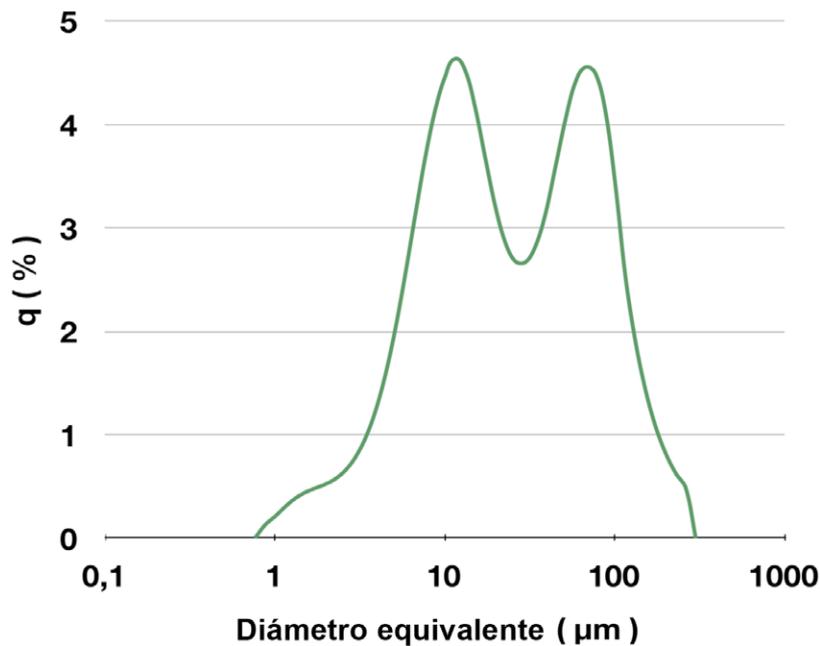


Figura 1. Distribución del tamaño de partícula de los polvos tras la molturación y antes del prensado.

La tabla 2 muestra algunas de las propiedades de los productos cocidos. Se observa que los valores medidos están en consonancia con la norma oficial para la producción de monoporosa o azulejo de pasta roja [3] y no son muy diferentes de los datos medidos en la baldosa de referencia. También se puede señalar que la contracción es muy baja, minimizando de esta forma los cambios de forma o de dimensiones durante el proceso de sinterización. En cambio, la dureza Vickers es baja, de 2.6 GPa en el producto cocido a una temperatura de 1090 °C, y de 4.1 para el producto sinterizado a 1140 °C; la baldosa de referencia tiene un valor promedio de 3.2 GPa. También se midió la dureza del esmalte. Los datos promedio son de 5.6 GPa para los materiales cocidos a 1090 °C, 5.4 GPa para los cocidos a 1140 °C y 5.2 GPa para la baldosa de referencia. Tales valores hacen que nuestros productos resulten adecuados también para baldosas de pavimento [3]. La resistencia a la ruptura por flexión está en consonancia con las normas oficiales para todos los ciclos de sinterización y para todos los productos ensayados. La tabla 2 muestra dos valores de resistencia: el primero de ellos se determinó manteniendo el esmalte cara arriba, y el segundo, por el contrario, cara abajo. Parece razonable considerar que la diferencia que se observa entre ambos valores sea despreciable. La presencia de una capa sellante sobre la superficie bajo tensión (el esmalte) podría incrementar la tenacidad a la fractura limitando el número y la dimensión de los defectos así como su rápido crecimiento desde la superficie en la que las cargas de tensión alcanzan los valores más elevados. Debido a la presencia de una capa sellante externa, los resultados de nuestros experimentos muestran valores de tenacidad relativamente altos para todas las muestras probadas.

	Temperatura máxima de sinterización		Referencia
	1090 °C	1140 °C	1140 °C
Absorción de agua (%)	15.5	13.7	14.0
Contracción (%)	0.25	1.85	2.3
Dureza Vickers (GPa)	2.6 (± 0.3)	4.1 (± 0.5)	3.2 (± 0.5)
Resistencia a la ruptura por flexión (MPa) 1*	34 (± 5)	38 (± 4)	27 (± 5)
Resistencia a la ruptura por flexión (MPa) 2**	35 (±2)	39 (± 2)	29 (± 4)
Tenacidad a la fractura (MPa m ^{1/2})***	2.4 (± 0.3)	2.3 (± 0.2)	2.1
Dureza Vickers del vidriado (GPa)	5.6 (± 0.5)	5.4 (± 0.4)	5.2 (± 0.4)

* ensayos realizados manteniendo el esmalte cara arriba (superficie no esmaltada bajo tensión).

** ensayos realizados manteniendo el esmalte cara abajo (superficie esmaltada bajo tensión).

*** medidas realizadas manteniendo el esmalte cara abajo.

Tabla 2. Algunas propiedades medidas en los productos cocidos.

La figura 2 muestra las baldosas tras la sinterización a 1090 (izquierda) y 1140 °C (derecha), respectivamente. Se puede observar que la baldosa cocida a 1090 °C mantiene la naturaleza mate del esmalte, mientras que en la cocida a 1140 °C, el esmalte se vuelve requemado y por tanto indica que la temperatura de 1140 °C sea una temperatura demasiado elevada para el proceso de sinterización de nuestros materiales. La figura 2 también deja claro que la planeidad del producto cocido a una temperatura de 1140 °C resulte parcialmente comprometida, ya que los bordes exteriores son más gruesos que la parte interna misma de la baldosa, todo esto debido a un mayor nivel de contracción.

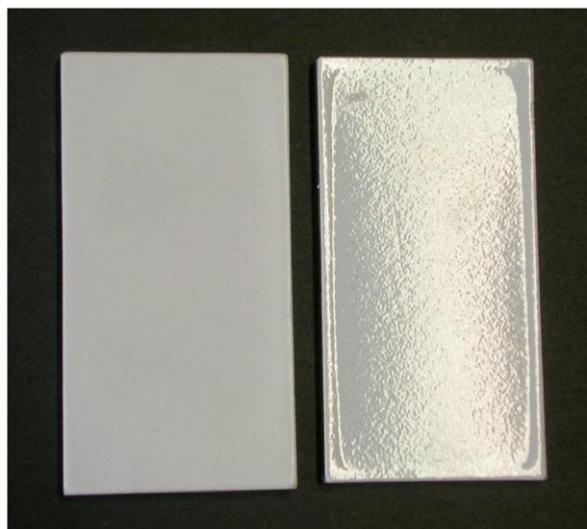


Figura 2. Baldosas tras la sinterización a 1090 (izquierda) y 1140 °C (derecha), respectivamente.

Las figuras 3 a y b muestra la sección transversal pulida (1 mm de pasta de diamante) de las baldosas cocidas a 1090 y 1140° respectivamente. Puede observarse que el grosor del engobe en la baldosa cocida a 1090 °C es el doble, aproximadamente, que el de la baldosa cocida a 1140 °C. En cambio, el grosor del esmalte no sufre grandes cambios cuando se modifica la temperatura máxima de sinterización. Se podría asociar, razonablemente, un grosor mayor a un efecto más logrado de recubrimiento en el producto cocido a 1090 °C con respecto a los cocidos a 1140 °C. También se puede observar que el esmalte sobre la baldosa que ha sido cocida a una temperatura de 1090 °C contiene un número mayor de zonas cristalinas que la otra. Esto es una consecuencia razonable derivada de la mayor temperatura de sinterización que permite la transformación a la fase vítrea de la mayor parte de componentes cristalinos del esmalte antes de la sinterización.

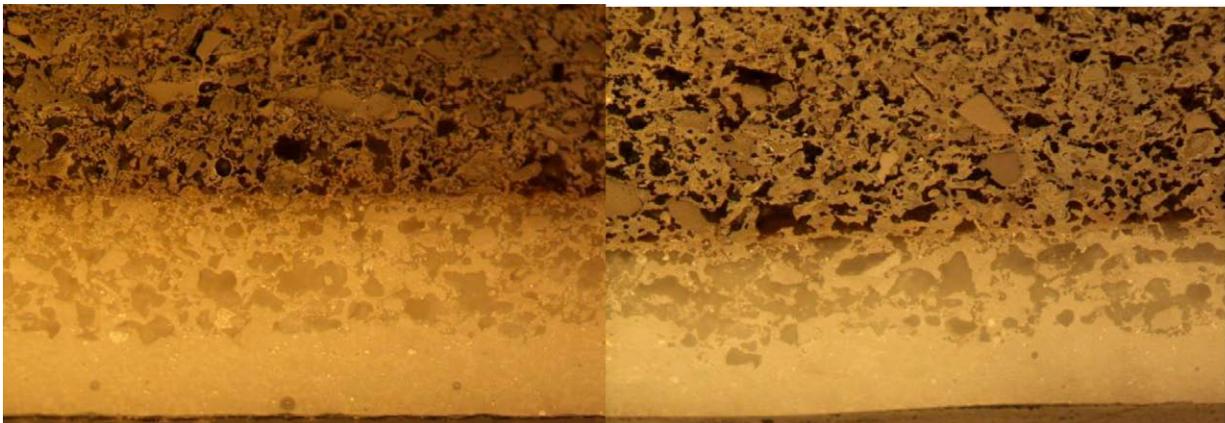


Figura 3. Sección transversal pulida de piezas cocidas a 1090 (izquierda) y 1140 °C (derecha), respectivamente.

4. OBSERVACIONES FINALES

En esta investigación se ha demostrado que se pueden usar mezclas de polvo con un contenido de peso del 42% de fango de fabricación de papel, un 28% de peso de residuo de vidrio y un 30% de peso de arcilla roja natural para la producción industrial de baldosa de cocción rápida. La temperatura de sinterización que se ha seleccionado de 1090 °C, da como resultado materiales que cumplen con las Normas Italianas para la producción de gres y/o monoporosa de cocción roja.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Región Italiana de Friuli Venezia Giulia su apoyo económico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Asquini, L., Furlani, E., Bruckner, S., Maschio, S., 2008. Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet. *Chemosphere*, 71, 83-89.
- [2] Maschio, S., Furlani, E., Tonello, G., Faraone, N., Aneggi, E., Minichelli, D., Fedrizzi, L., Bachiarrini A., Bruckner, S. 2009. Fast firing of tiles Containing paper mill sludge, glass cullet and clay. *Waste Manag.*, en prensa.
- [3] Manfredini, T., Pellacani, G. C., 1992. *Engineering Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramics and Glasses-ASTM. 925-929.