

UTILIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO OPACIFICANTES EN PASTAS DE GRES PORCELÁNICO

⁽¹⁾ S. Mestre, ⁽¹⁾ M.D. Palacios, ⁽¹⁾ M. Soriano, ⁽¹⁾ E. Sánchez,
⁽²⁾ L. Rodríguez, ⁽²⁾ J.F. Núñez, ⁽²⁾ P. Rivera

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).

Universitat Jaume I.

Avd. Vicent Sos Baynat s/n. 12006 Castellón. España.

⁽²⁾ Alquimia Soluciones Ambientales, S.A.

Pol Ind. Daimiel Sur. c/ Calidad, 3. 13250 Daimiel (Ciudad Real). España.

RESUMEN

La investigación se ha realizado con el objetivo de evaluar la viabilidad de utilizar dos residuos industriales como opacificantes para pastas de gres porcelánico, así como definir los tratamientos previos que serían necesarios para efectuar dicha incorporación.

Inicialmente se han caracterizado los residuos, determinando la composición química y mineralógica, así como el comportamiento térmico, con el objeto de identificar las sustancias indeseables y establecer las condiciones adecuadas para eliminarlas mediante tratamientos simples. De este modo fue posible obtener materiales aptos para su incorporación a las composiciones de gres porcelánico.

Posteriormente se han estudiado los efectos de la incorporación de los residuos tratados sobre las características del gres porcelánico. Los resultados obtenidos indican que los dos residuos investigados poseen un poder opacificante apreciable, lo que les confiere interés como posible materia prima en productos donde no sea necesario valores máximos de blancura. La única desventaja detectada con uno de ellos es la necesidad de realizar cierto reajuste en las composiciones de gres porcelánico para mantener invariable su comportamiento durante la cocción.

1. INTRODUCCIÓN

La política medioambiental con respecto a los residuos ha ido modificándose desde su gestión en vertederos hacia el desarrollo sostenible, interconectando cuestiones como el cambio climático, la gestión prudente de los recursos naturales y el crecimiento económico[1].

Dicha preocupación por el medioambiente, en ocasiones combinada con la carestía de algunas materias primas, está impulsando la investigación en la reutilización de residuos como suministro alternativo para el mismo sector industrial que los generó, o bien para sectores diferentes. En muchos casos la reutilización de un residuo dentro de un sector se ve dificultada por las impurezas o contaminantes que se han incorporado durante el proceso, pero que no impediría su utilización por otro sector diferente, ya sea directamente o con un tratamiento previo relativamente simple.

El sector cerámico ha realizado notables esfuerzos para limitar en lo posible la cantidad de residuos generados, intentando reincorporar en sus procesos una gran parte de los residuos generados, como el tiesto de soporte molturado[2], o los fangos de proceso de gres porcelánico[3]. También se han realizado numerosos estudios para incorporar como materias primas cerámicas residuos procedentes de otros sectores industriales, ya sean los propios residuos (un ejemplo es la obtención de vitrocerámicos tipo slagsitall a partir de residuos metalúrgicos[4]) o como materias primas preparadas a partir de residuos mediante procesos relativamente simples (un ejemplo es la obtención de ZnO a partir de residuos de zamak[5]).

La fabricación de gres porcelánico consume grandes cantidades de circón como opacificante[6], pero en los últimos años se ha producido un alza importante del precio de esta sustancia, debido al incremento del consumo y a las limitaciones de suministro. Una posible vía para soslayar este problema sería emplear residuos industriales en lugar de circón, al menos en las aplicaciones en las que el nivel de blancura requerido fuese moderado. Con este objetivo se han ensayado dos residuos industriales de diferente origen, un adsorbente procedente de la limpieza de disolventes no inflamables en una planta química (residuo R1), y un material procedente de la industria electrónica, concretamente del procesado de ferritas (residuo R2). Ambos residuos fueron seleccionados para este trabajo como resultado de unos ensayos previos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La caracterización química se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX), con un aparato Philips modelo PW 2400 XRF equipado con un tubo con blanco de Rh. Las muestras se prepararon en forma de perlas fundidas con un aparato Philips modelo PERL'X3. La

caracterización mineralógica se llevó a cabo sobre las muestras en polvo mediante difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance y comparando los resultados con las fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). La determinación de la distribución granulométrica se realizó mediante difracción de láser con un aparato MALVERN modelo MASTERSIZER2000, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal recogida. Las muestras se dispersaron en agua combinando la acción de ultrasonidos y un defloculante (mezcla de hexametáfosfato sódico y carbonato sódico). La caracterización térmica se realizó con un equipo de análisis térmico simultáneo de METTLER, modelo TGA/SDTA 851e. Los ensayos se realizaron con un crisol de platino en atmósfera dinámica de aire, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una temperatura máxima de 1000°C.

El ensayo del poder opacificante de las muestras se realizó incorporándolas a una composición de gres porcelánico formulada a partir de arcilla blanca (UA-50/2), feldespato potásico (Turco extra molido) y caolín (Arevi). Como opacificante de referencia se utilizó circón (micronizado de Mario Pilato Blat con un $d_{50} = 1.6 \mu\text{m}$). Previamente a la preparación de la composición, la arcilla se deslió vía húmeda en una mezcla acetona-agua (95%-5%) con un desleidor de coronas concéntricas operando a la velocidad de 5000 r.p.m (IKA, modelo Ultra Turrax T50). Finalmente se mezclaron las distintas materias primas en los porcentajes establecidos y se molturaron vía húmeda con acetona durante 10 minutos. La suspensión obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos. Con el polvo de prensas conseguido se conformaron probetas cilíndricas por prensado unidireccional (de 4 cm de diámetro y aproximadamente 7 mm de espesor), a una humedad de prensado del 5.5% (base seca) y a una presión de 400 kg/cm². Las probetas se secaron a 110°C en una estufa eléctrica de laboratorio, con recirculación de aire. Una vez secas se pesaron, se midió su diámetro y se determinó su densidad aparente, tras lo cual se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio con un ciclo caracterizado por una velocidad de calentamiento de 25°C/min y un tiempo de permanencia a la máxima temperatura de 6 minutos. Una vez cocidas, las probetas se pesaron de nuevo, determinándose la densidad aparente, la contracción de cocción, la absorción de agua y las coordenadas cromáticas. La densidad aparente se midió por el método de inmersión en mercurio. La contracción de cocción se evaluó por diferencia entre el diámetro en seco y en cocido, definiéndose este parámetro en base seca. La absorción de agua se calculó midiendo la ganancia de peso experimentada por las probetas al introducirlas en agua en ebullición por un período de dos horas.

Las coordenadas cromáticas CIELab de las probetas se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa, MACBETH modelo Color-Eye 7000A. Las condiciones de medida del equipo fueron, componente ultravioleta y especular incluidas, iluminante estándar CIE D₆₅ y observador estándar CIE 10°.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización química.

El análisis químico de los dos residuos identificó notables diferencias entre ambos (tabla 1). El R1 estaba constituido mayoritariamente por aluminio y oxígeno, junto con pequeñas proporciones de silicio y sodio, y como rasgo característico se hallaba exento de cromóforos, aunque presentaba una pérdida por calcinación notable. En cambio, el R2 incluía mayoritariamente circonio, oxígeno y hafnio, junto con cantidades más pequeñas de otros elementos, entre los cuales se encontraban cromóforos típicos como el hierro y el titanio.

Componente	R1	R2
SiO ₂	4.7	0.8
Al ₂ O ₃	68.4	0.53
ZrO ₂	-	95.2
Na ₂ O	2.86	0.06
K ₂ O	< 0.01	0.02
MgO	0.03	0.02
CaO	0.1	0.11
ZnO		0.28
Fe ₂ O ₃	0.01	0.46
TiO ₂	< 0.01	0.2
P ₂ O ₅	< 0.01	0.02
Y ₂ O ₃	-	0.17
HfO ₂	-	1.9
PPC a 1000°C	23.7	0.07
S	0.22	-
Cl	0.03	-

Tabla 1. Composición química de los residuos (% en peso).

La caracterización química desaconsejó la incorporación directa de ambos residuos a las composiciones de gres porcelánico, dado que contenían sustancias que resultaban perjudiciales, ya fuese para el proceso (las sustancias adsorbidas en el R1) o para las propiedades finales del producto (los cromóforos en el R2). Por ello se diseñaron tratamientos previos para eliminar, o al menos reducir, la proporción de sustancias indeseables.

3.2. Tratamiento previo de los residuos.

El residuo R1 presentaba un color marrón oscuro debido a las sustancias adsorbidas superficialmente, las cuales dependiendo de su naturaleza podrían actuar desfavorablemente sobre el procesado del gres porcelánico (alterar la estabilidad de las barbotinas, generar corazón negro durante la cocción, etc.). Su caracterización térmica demostró que la pérdida peso detectada en el análisis químico se concentra en el intervalo entre 25°C y 600°C (figura 1), y en ella se pueden distinguir dos tramos:

- El primero corresponde a la eliminación de humedad y posibles sustancias volátiles débilmente adsorbidas (pérdida de peso asociada a un proceso endotérmico).
- El segundo tramo corresponde a la combustión de las sustancias adsorbidas, y posiblemente existan dos tipos de sustancias diferentes, con diferente punto de ignición (pérdida de peso asociada a un proceso exotérmico con dos máximos).

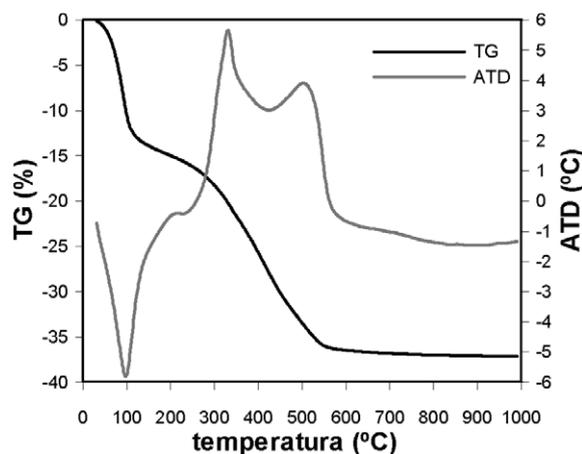


Figura 1. Curvas correspondientes al análisis térmico simultáneo del residuo R1.

Tras el tratamiento térmico el residuo R1 poseía un color blanquecino, lo cual era coherente con su escaso contenido en cromóforos. En base a este resultado, el residuo se calcinó a 600°C durante dos horas en un horno eléctrico, para eliminar toda la materia orgánica, y el material blanquecino obtenido se molturó en un molino de bolas vía húmeda con acetona, recogándose el sólido tras el secado.

El residuo R2 poseía un aspecto heterogéneo, formado mayoritariamente por partículas de color anaranjado claro, entre las que se distinguían partículas de color oscuro. Aparentemente los cromóforos estaban concentrados en una fracción de las partículas, y podrían hallarse formando parte de ferritas, y por tanto serían susceptibles de separarse mediante un campo magnético.

Se realizó una primera separación magnética dispersando el residuo en agua destilada, y sumergiendo en la suspensión un imán de elevada intensidad, separándose una fracción importante de partículas negras. El residuo seco libre de la

fracción magnética gruesa, se molturó en un molino de anillos con jarra de carburo de wolframio, y el material pulverizado se volvió a someter al proceso de separación magnética, fruto del cual se recogió una fracción magnética de tamaño muy fino, y otra fracción no magnética de color anaranjado claro, que se recogió como producto de la separación.

3.3. Caracterización de los residuos tratados.

El residuo R1 tratado sólo presentaba una fase cristalina, una γ -alúmina con baja cristalinidad, mientras que el R2 estaba formado mayoritariamente por baddeleyita, junto con algo de circón (figura 2). Los dos residuos tratados poseían un d_{50} inferior a las 10 micras (concretamente 7.1 μm para el R1 y 2.6 μm para el R2), y por lo tanto resultaban más gruesos que el circón utilizado como referencia (figura 3).

De acuerdo a su composición mineralógica, los dos residuos tratados podrían utilizarse, al menos en principio, como opacificantes para gres porcelánico. El R1 tendería a generar partículas de corindón durante el tratamiento térmico, mientras que la baddeleyita presente en el R2 podría reaccionar parcialmente para generar circón. El R1 tendría en contra su menor índice de refracción (1.76 frente a 2.20 de la circonia o 1.96 del circón), pero esta desventaja podría verse compensada en parte por su carencia de cromóforos, con respecto al R2 tratado, el cual a pesar de la separación magnética de la fracción de ferrita, posiblemente mantenía una pequeña proporción de hierro y titanio.

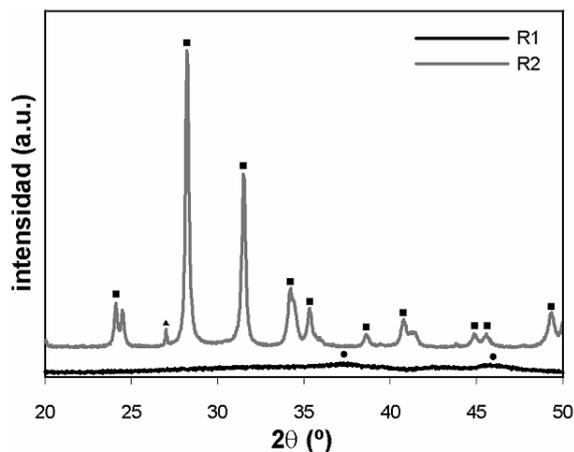


Figura 2. Detalle de los difractogramas de los dos residuos tratados y molturados (* γ -alúmina, ■ baddeleyita, ▲ circón).

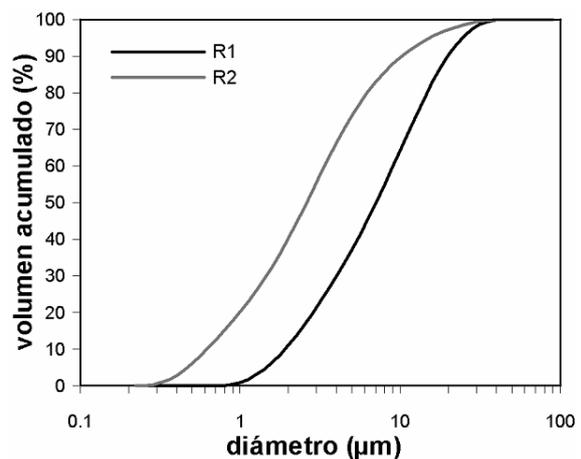


Figura 3. Distribuciones de tamaño de partícula de los dos residuos tratados y molturados.

3.4. Ensayo en gres porcelánico.

El análisis del poder opacificante de los residuos tratados, así como de sus efectos sobre el comportamiento del gres porcelánico durante la cocción y sus propiedades finales, se realizó incorporando a una composición base de gres porcelánico (STD), un porcentaje del 5% en peso de opacificante, ensayando el circón y los dos residuos investigados (ver tabla 2). Adicionalmente se formuló una com-

posición base más fundente para corregir los efectos indeseables que el R1 ejercía sobre la composición STD.

Materia prima	STD	A	B	C	D
Arcilla	31.6	30.0	30.0	30.0	30.0
Feldespato	52.6	50.0	50.0	50.0	60.0
Caolín	15.8	15.0	15.0	15.0	5.0
Circón	-	5.0	-	-	-
R1 tratado y molturado	-	-	5.0	-	5.0
R2 tratado y molturado	-	-	-	5.0	-
Densidad aparente (g/cm ³)	1.880	1.910	1.813	1.942	1.791

Tabla 2. Composiciones ensayadas (porcentaje en peso) y densidad aparente de las probetas prensadas crudas.

Los efectos de la incorporación de los residuos a la composición STD sobre el comportamiento en el prensado se pueden inferir a partir de la densidad aparente en crudo (ρ_a), considerando que se comportan como material no plástico similar al circón. La incorporación del R1 tiende a reducir ρ_a con respecto a la composición STD, lo cual puede ser debido a que la γ -alúmina posee una densidad relativamente reducida, o bien a que dificulta la compactación de la pieza por su elevado tamaño de partícula. Por el contrario, la incorporación del R2 incrementa ρ_a notablemente incluso por encima de la composición que incluye circón, lo cual es coherente con la mayor densidad de la baddeleyita (4.68 g/cm³ frente a 5.68 g/cm³), con lo cual se enmascara cualquier efecto desfavorable sobre la compactación.

El comportamiento de las cinco composiciones en la cocción fue relativamente similar, ya que la densidad aparente en cocido (ρ_{ac}) alcanzaba su máximo valor en el mismo intervalo de temperaturas (1200°C-1220°C), excepto para la B cuya temperatura de máxima densificación se situaba más allá de 1220°C (figura 4). En todos los casos se apreció que la absorción de agua en cocido era inferior al 0.1% para la temperatura de máxima densificación, de modo que la incorporación de los residuos no se había traducido en un aumento de la porosidad abierta de la pieza cocida (figura 5). A partir de los datos de densidad aparente en cocido frente a la temperatura de cocción, se estimó la temperatura de máxima densificación (T_{max}), mediante el ajuste de los datos a una ecuación polinómica de tercer grado y calculando analíticamente la posición del máximo. Los datos de T_{max} permitieron estimar los valores de las diferentes propiedades de las composiciones de gres porcelánico a la temperatura de máxima densificación, introduciendo el valor de T_{max} en las curvas de ajuste de las diferentes propiedades frente a la temperatura.

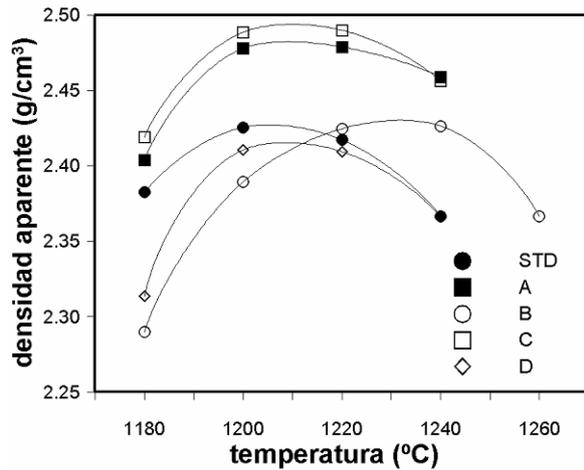


Figura 4. Evolución de la densidad aparente de las cinco composiciones frente a la temperatura de cocción.

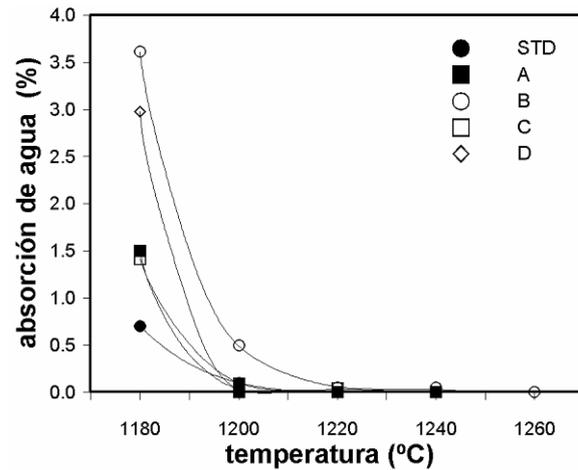


Figura 5. Evolución de la absorción de agua de las cinco composiciones frente a la temperatura de cocción.

La T_{\max} de la composición STD apenas resultó modificada por la incorporación de circón o del residuo R2, lo cual permitió inferir que la interacción entre dichos materiales y la fase vítrea generada durante la cocción era escasa (figura 6). Sin embargo el residuo R1 incrementa dicha T_{\max} en 25°C, lo cual apunta a que parte del óxido de aluminio se disuelve en la fase vítrea, incrementando su viscosidad y por tanto desplazando la sinterización hacia temperaturas más elevadas. Dicho efecto pudo ser corregido con la modificación planteada en la composición D, en la cual el incremento de la relación feldespato/caolín permitió obtener una T_{\max} en el mismo intervalo que las composiciones A y C.

La ρ_{ac} de las composiciones que incorporaban el residuo R2 o el circón resultó claramente superior al resto de composiciones (figura 6), lo cual se atribuye al efecto dominante de la mayor densidad de los opacificantes incorporados. Sin embargo, en las otras tres composiciones, se obtuvieron valores de ρ_{ac} muy similares entre sí, lo cual demuestra que el efecto de la sinterización puede compensar las notables diferencias en ρ_a de las piezas crudas. Sin embargo ello conlleva cambios notables en la contracción lineal de cocción en función del opacificante incorporado (figura 7). La adición de circón o del residuo R2, provocaba cambios de escasa magnitud, un ligero aumento en el primer caso y una ligera disminución en el segundo. Sin embargo las composiciones que incluyen el residuo R1 mostraron unos valores de la contracción lineal bastante superiores al resto, fenómeno que se puede relacionar en ambos casos con la menor compacidad de la pieza cruda.

Los valores de luminosidad de las probetas cocidas indicaron que las tres composiciones que incluyen los residuos se hallan en una posición intermedia dentro del intervalo de seis unidades delimitado por las composiciones A y STD (figura 7). Sin embargo, cabe resaltar que la composición que incluye residuo R2 genera un valor de L^* ligeramente mayor que las dos composiciones con R1.

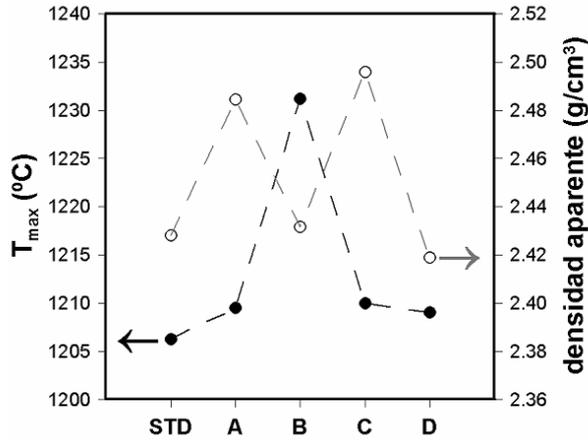


Figura 6. Temperatura de máxima densificación y valor de la densidad aparente estimados para las cinco composiciones.

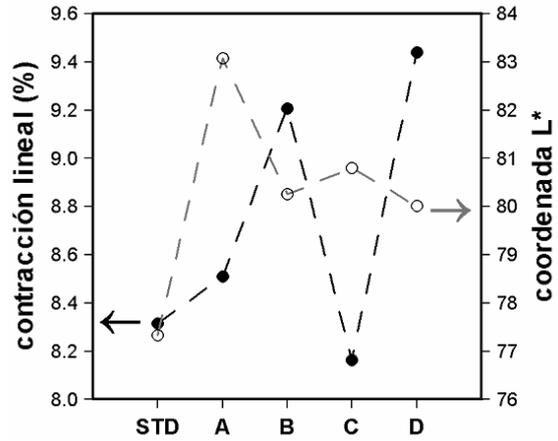


Figura 7. Contracción lineal y coordenada L* estimadas para la máxima densificación de las cinco composiciones.

La componente roja fue la que presentó un menor intervalo de variación, de lo que se dedujo que apenas resultaba influida por los opacificantes ensayados o los cambios en la composición base (figura 8). Sin embargo, cabe destacar que las cuatro composiciones con opacificante conducen a valores inferiores con respecto a la STD, si bien las composiciones que incluían el circón o el R2, conducen a valores de a^* ligeramente superiores que las dos composiciones que incluían el R1.

La componente amarilla fue notable en todas las composiciones, aunque el intervalo de variación no era tan amplio como en el caso de L^* (figura 8). La composición STD y la que incluía el R2 presentaron los valores más elevados, siendo ligeramente superior en la última, mientras que las otras tres composiciones presentaron valores notablemente más reducidos. La incorporación de circón condujo al mínimo en b^* , mientras que el R1, generó valores ligeramente superiores de b^* en las dos composiciones a las que se incorporó.

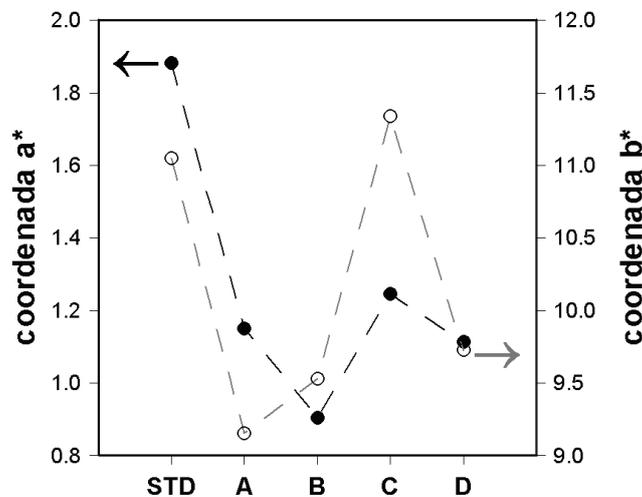


Figura 8. Coordenadas a^* y b^* estimadas para la máxima densificación de las cinco composiciones.

El residuo R1 tratado puede emplearse como opacificante, ya que está constituido por partículas de óxido de aluminio relativamente grandes y prácticamente exentas de elementos cromóforos, por lo que su incorporación al gres porcelánico incrementa apreciablemente la luminosidad y reduce ligeramente la cromaticidad. Sin embargo, su empleo requiere formular composiciones más fundentes para mantener la T_{\max} dentro del intervalo habitual para el gres porcelánico. Este fenómeno puede interpretarse considerando la interacción de las partículas de Al_2O_3 con la fase vítrea generada durante la cocción del gres porcelánico, que provocaría su disolución parcial y por tanto el enriquecimiento en alúmina de la fase líquida, lo cual conllevaría un aumento en la viscosidad que retrasaría la sinterización y por tanto incrementa notablemente la temperatura de máxima densificación. También se ha detectado un efecto desfavorable de este residuo sobre la compactación de la pieza durante el prensado, que no se traduce en una disminución acusada de la densidad aparente en cocido, pero que conlleva un notable aumento en la contracción lineal de cocción.

El residuo R2 tratado también se comporta como un opacificante ya que mayoritariamente está formado por partículas de óxido de circonio, si bien contiene una pequeña fracción de elementos cromóforos (especialmente hierro). En consecuencia, su incorporación al gres porcelánico provoca un notable aumento de la luminosidad y un ligero incremento de b^* . Su incorporación a las composiciones de gres porcelánico no provoca cambios notables en propiedades como la temperatura de máxima densificación o la contracción lineal de cocción, y el único efecto notable apreciado es un notable incremento de la densidad aparente en cocido, que puede atribuirse a la elevada densidad del residuo.

Los resultados obtenidos indican que los dos residuos pueden utilizarse como opacificantes económicos en gres porcelánico, especialmente en aplicaciones que no requieran la máxima blancura, si bien cada uno de ellos posee características específicas que pueden limitar su posible utilización industrial, pero en ningún caso impedirla. En el caso de emplear los residuos en una planta de gres porcelánico, sería conveniente investigar el efecto de la granulometría sobre su comportamiento como opacificante, ya que es muy probable que exista una distribución de tamaños de partícula que permita maximizar el poder opacificante de cada uno de ellos, y por tanto exista una vía para aproximarse en mayor medida al comportamiento del circón.

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado que es posible reutilizar dos residuos industriales como opacificantes en gres porcelánico, si previamente son sometidos a tratamientos simples para eliminar los componentes indeseables. El adsorbente residual requiere una calcinación a baja temperatura para eliminar las sustancias orgánicas adsorbidas, seguida de una molienda para ajustar la granulometría. En el caso

del residuo de la industria electrónica, el tratamiento se puede iniciar con una molienda para separar los diferentes tipos de partículas presentes y ajustar la granulometría, seguida de una separación magnética de las fases que contienen mayoritariamente los cromóforos.

Los dos residuos tratados se comportan como opacificantes en composiciones de gres porcelánico, si bien no alcanzan el rendimiento del circón, por lo que sólo se pueden considerar una alternativa en composiciones que no requieran alcanzar la máxima blancura, las cuales son una fracción notable de las producidas actualmente.

No se ha detectado ningún impedimento desde el punto de vista técnico para la utilización de los residuos como opacificantes, ya que en el peor de los casos (la incorporación del adsorbente), los efectos desfavorables sobre las propiedades del gres porcelánico cocido, se pueden amortiguar con una variación en la composición.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Verhoef, E.V. et al. Industrial ecology and waste infrastructure development: a road-map for the Dutch waste management system. *Technological forecasting & social change*. 73, 302-315, 2006.
- [2] Monfort, E. Et al. Recycling red-fired tile scrap in red-firing floor and wall tile compositions. *Tile Brick Int.*, 16(6), 420-427, 2000.
- [3] Mestre, S. et al. Utilización de la teoría de Kubelka-Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 41 [4] 429-435, 2002.
- [4] Karamanov, A. Et al. Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [11] 3012-3016, 1999.
- [5] Mestre, S. et al. Synthesis of frits with ZnO made from zamak waste. *Cfi Ber. DKG*, 85(7-8), 15-25, 2008.
- [6] Biffi, G. *Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego*. Faenza. Faenza Editrice, 1997.