

ANÁLISIS ECOTOXICOLÓGICO DE VIDRIOS OBTENIDOS DE CENIZAS VOLANTES

**⁽¹⁾ Daniela Bortoluzzi, ⁽¹⁾ Claus Tröger Pich,
^(1,2) Adriano Michael Bernardin**

⁽¹⁾ Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense,
Criciúma, Santa Catarina, Brasil

⁽²⁾ Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial,
Tijucas, Santa Catarina, Brasil
amb@unesc.net

RESUMEN

En este trabajo se utilizó un análisis de diseño de mezclas para estudiar el efecto de las cenizas de carbón y los residuos galvánicos, de feldespato y de fluorita en la fabricación de vidrio. Se diseñaron cinco formulaciones con cuatro factores a dos niveles. Los residuos se secaron, tamizaron y mezclaron de acuerdo al diseño y se fundieron a 1.450°C durante 2 h para su estabilización, utilizando 10% en peso de CaCO_3 (fundente). Los materiales fundidos se vertieron en un molde refrigerado con agua y se recocieron (600°C) y los vidrios se analizaron respecto a sus temperaturas de transición (T_g y T_m) mediante análisis térmico diferencial (ATD, aire, 20°C/min) y respecto a sus efectos biológicos mediante ensayos ecotoxicológicos (EN40). Los resultados se analizaron mediante análisis de varianza y se representaron en gráficos de superficies de respuesta para determinar la influencia individual de cada residuo en las propiedades estudiadas. Como resultado, la temperatura de fusión depende en gran medida del contenido de sílice de cada vidrio y el residuo de fluorita, compuesto principalmente de sílice, afecta en gran medida la T_m . El análisis ecotoxicológico muestra la importante influencia del residuo galvánico debido al alto contenido de hierro y cinc de este residuo.

1. INTRODUCCIÓN

La ceniza producida en centrales térmicas de carbón es muy parecida a la ceniza volcánica. Está compuesta por cal, hierro, aluminio, arena de sílice y arcilla, materiales esencialmente de la corteza terrestre, fundidos mediante calor de combustión, generando compuestos vítreos. Además, la ceniza de carbón contiene trazas (en el orden de partes por millones) de las formas oxidadas de otros elementos que existen en la naturaleza. Estos mismos elementos existen en el suelo, las rocas y el carbón, al igual que los elementos traza que pueden incluir arsénico, boro, cadmio, cromo, cobre, plomo, selenio y cinc [1,2].

La eliminación y/o cualquier uso de ceniza de carbón se están convirtiendo en una cuestión importante debido a su potencial para contaminar la superficie y el agua subterránea con arsénico, boro, metales pesados, etc. El conocimiento de la química de las cenizas volantes es esencial para poder desarrollar una metodología que pueda predecir la tasa (o tasas) de liberación y la concentración (o concentraciones) de los componentes químicos de importancia para el medio ambiente (agentes contaminantes). La eliminación segura de cenizas volantes respecto a la protección de la superficie y del agua subterránea depende de los conocimientos con que se cuente para evaluar el potencial de una ceniza volante dada para liberar agentes contaminantes tóxicos [6-9].

La ceniza de carbón está compuesta por tres tipos de sólidos: 1) sólidos químicamente estables en agua (SiO_2 , FeO , Al_2O_3), 2) sólidos relativamente solubles en agua (metal- SO_4 , metal- BO_3), y 3) óxidos metálicos que reaccionan con el agua (CaO , MgO , K_2O , Na_2O , etc.). La ceniza varía de ácida a alcalina debido a la composición química del carbón de origen. El aspecto físico varía en función del tipo de carbón y del horno. Todas las muestras de ceniza volante están compuestas principalmente por perlas porosas similares al vidrio que varían en su composición química respecto a la relación Al/Si/Fe y su pH, desde extremadamente bajo (pH próximo a 3) hasta un pH próximo a 12. La ceniza volante alcalina se asocia frecuentemente a altos niveles de boro y presenta una capacidad tampón de pH extremadamente baja [1-3].

Debido a que la ceniza volante contiene elementos tóxicos, se deberían controlar los vertederos por la acumulación excesiva de metales pesados, sales y alcalinidad. Los problemas potenciales con los metales pesados de los residuos de las centrales térmicas se reducen en gran medida gracias al pronunciado efecto alcalizador de los residuos. Un cuestión que algunos consideran un problema medioambiental es el desplazamiento de los metales pesados de las cenizas volantes en los estanques o vertederos hasta el agua de drenaje. Los niveles de metales pesados o metaloides, por ejemplo, selenio, cromo, boro y, en algunos casos, mercurio y bario, superaban las pautas reguladoras de suministro de agua pública. El pasaje de los lixiviados a través de columnas de suelo eliminó la mayor parte de los elementos disueltos. Por consiguiente, se comprobó que el pasaje de las aguas residuales del estanque a través del suelo ofrecía una protección significativa con-

tra la contaminación del agua subterránea. Una consideración importante es que el suelo que recibe las cenizas volantes o los vertederos de cenizas deberían conservar siempre un pH superior a 6 para mantener inmóviles la mayor parte de los metales pesados [1].

Actualmente, la ceniza volante peligrosa se estabiliza incorporándola en materiales a base de cemento. Sin embargo, las técnicas basadas en la utilización de cemento plantean problemas en los vertederos debido a su baja estabilidad química y física. Particularmente, en casos en que la ceniza volante presenta altas concentraciones de cloruros alcalinos es difícil aplicar las técnicas con cemento puesto que los cloruros alcalinos inhiben la hidratación del cemento de forma que la matriz de cemento no logra estabilizarse o solidificarse completamente [4-8].

Por lo tanto, es necesario buscar nuevas técnicas de tratamiento de cenizas volantes. La vitrificación es una de las soluciones más prometedoras de las tecnologías disponibles. Además, los componentes orgánicos tóxicos tales como las dioxinas pueden destruirse durante el proceso de vitrificación. Existen varios trabajos sobre la vitrificación de los residuos sólidos [8-13]. Se ha demostrado que la adición de cenizas de fondo y residuos de vidrio a las cenizas volantes facilita la formación de vidrios mediante fusión y enfriamiento rápido.

Un punto relevante es cómo determinar si cualquier material o producto elaborado a partir de cenizas volantes u otros residuos es realmente inerte o estable. Las normas (EN 13657:2002; EN 14735:2005; ISO 11932:1996; ISO 17616:2008 y otras) intentan determinar si un material sólido es tóxico o no, basándose en la solubilidad, la lixiviabilidad y los ensayos ecotoxicológicos, pero no existen ensayos de ecotoxicidad ni metodologías de ensayo reguladas para materiales residuales. Han surgido varios temas importantes, entre otros: (i) métodos de dispersión y si los ensayos de ecotoxicidad deberían o no utilizar residuos sólidos dispersos; (ii) caracterización química del material de ensayo; (iii) materiales de referencia para la ecotoxicología regulada; (iv) modificaciones de los métodos de ensayo o preparación de soluciones que permitan el uso de materiales residuales en los ensayos de ecotoxicidad regulados ya existentes; (v) activadores para realizar los ensayos y si son necesarios o no nuevos ensayos, o medidas adicionales para los ensayos existentes, para cuantificar propiedades toxicológicas nuevas o inusuales. Por tanto, en esta nueva área de la ecotoxicología existe una oportunidad para fijar estándares de caracterización química y ecotoxicológica de materiales residuales para la investigación fundamental, así como para los ensayos regulados de toxicidad [14-17].

El objetivo de este trabajo fue determinar la efectividad de la técnica de vitrificación en la estabilidad de los vidrios obtenidos a partir de cenizas volantes y de residuos minerales y de galvanización mediante un ensayo ecotoxicológico. Se utilizó un diseño de mezclas para determinar la influencia de cada residuo en la estabilidad del sistema vítreo y se utilizaron dos microorganismos para los ensayos ecotoxicológicos, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, mediante el ensayo de difusión en agar.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cenizas de fondo secas de la planta termoeléctrica de Tractebel Energia S.A. (Capivari de Baixo, Brasil) se vitrificaron con residuos de feldespato, fluorita y de galvanización. Todos los residuos se analizaron mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX, Philips PW2400, muestra fundida), tabla 1. La vitrificación de los residuos se realizó añadiendo 10% de Na_2CO_3 a 1450°C durante 2 h, en aire, en un horno de cámara, utilizando crisoles de alúmina. Los vidrios resultantes eran de color marrón oscuro.

residuo	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	Na_2O	CaO	F	Zn	Cl	SO_3	ppc
ceniza de carbón	69,0	24,8	1,9	1,9	1,1	0,3	0,2	0,2	-	-	-	-	0,3
fluorita	80,0	9,7	1,6	3,3	0,4	0,3	0,6	0,9	0,9	-	-	0,2	1,7
galvánico	1,2	0,2	19,9	-	-	-	-	9,3	4,1	9,4	14,0	0,3	41,3
feldespato	73,5	16,3	1,3	2,2	0,1	0,3	3,3	1,0	-	-	-	-	0,9

Tabla 1. Análisis químico de los residuos.

Se diseñaron cinco formulaciones con cuatro factores a dos niveles. Los residuos se secaron, tamizaron y mezclaron de acuerdo al diseño y se fundieron a 1.450°C durante 2 h para su estabilización. Los materiales fundidos se enfriaron rápidamente en un molde refrigerado por agua y se recocieron a 600°C en un horno de muflas. La ceniza, el lodo galvánico, el residuo de fluorita y el residuo de feldespato fueron los factores y sus cantidades en cada vidrio fueron los niveles, como se observa en la tabla 2. La composición 5C representa el punto central del diseño y las otras (V) representan los vértices.

comp. [%]	ceniza volante	feldespato	fluorita	lodo galvánico	EC [mm]	SA [mm]
1V	20	30	20	30	0,0	0,0
2V	20	30	40	10	0,0	0,0
3V	20	50	20	10	0,0	0,0
4V	40	30	20	10	0,0	1,6
5C	25	35	25	15	1,8	2,9

Tabla 2. Diseño de mezclas para el proceso de vitrificación.

Los materiales de vidrio en polvo presentados en la tabla 2 (muestras 1 a 5) se sometieron a análisis microbiológico para evaluar si eran inertes (estabilidad). El ensayo de difusión en agar se utilizó para cada muestra y se aplicó a las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* (EC y SA respectivamente en la tabla 2) se-

gún el procedimiento siguiente: Las células bacterianas de la preinoculación (placas de Petri con medio PDA) cultivadas durante 16 horas se traspasaron a placas nuevas con el mismo medio. Para cada especie de bacteria se creó una placa y se añadieron dos muestras de cada material de vidrio en círculos de 1,1 cm de diámetro sobre la superficie. Las placas se incubaron a 37°C durante 24 horas y luego se fotografiaron (cámara digital) para medir el diámetro total de los halos de inhibición, expresados como diámetros medios (dos muestras por cada composición de vidrio).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de los residuos se muestra en la tabla 1: los residuos de ceniza, feldespato y fluorita tienen composiciones similares con contenidos relativamente altos de SiO_2 , Al_2O_3 y óxidos alcalinos; el residuo galvánico contiene principalmente Fe_2O_3 , CaO y halógenos, con gran pérdida por calcinación.

La tabla 3 presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el ensayo de difusión en agar aplicado a la bacteria *Escherichia coli* para el diseño de mezclas. El análisis no muestra significancia estadística, dada por el valor F (~ 0). Un **test F** es cualquier ensayo estadístico en el que la estadística del ensayo tenga una distribución F si la hipótesis nula es verdadera. Se usa más frecuentemente para comparar modelos estadísticos ajustados a una serie de datos, para identificar el modelo que más se ajusta a la población de la cual fueron tomados los datos. Los test F exactos se obtienen principalmente cuando con modelos ajustados a los datos utilizando los mínimos cuadrados.

El **valor p** es la probabilidad de obtener un resultado al menos tan extremo como uno realmente observado, suponiendo que la hipótesis nula es verdadera. Es crucial para su correcta interpretación, el hecho de que los valores p se basan en esta suposición. Cuanto menor sea el valor p, menos probable el resultado: por tanto, más "significante" el resultado, considerando la hipótesis nula en el sentido de la significancia estadística. Para los valores p se utilizan frecuentemente 0,05 o 0,01, correspondientes a una probabilidad del 5% o del 1% de un resultado tan extremo dada la hipótesis nula. Puesto que el valor p para el ensayo de difusión en agar de EC se acerca a 1, los resultados no tienen significancia estadística (EC, tabla 2), y no pudieron ser analizados en este estudio.

modelo	SS _{efect}	dF _{efect}	MS _{efect}	SS _{error}	dF _{error}	MS _{error}	F	p	R ²
lineal	0,00112	3	0,00037	2,65	1	2,65	0,00014	0,999	0,00042
total	2,65	4	0,66						

SS=suma de cuadrados; dF=grado de libertad; MS=cuadrados medios.

Tabla 3. ANOVA para el ensayo de difusión en agar para el sistema vítreo utilizando la bacteria *Escherichia coli* (diámetro de los halos de inhibición, en mm).

La figura 1 presenta los halos de inhibición del ensayo de difusión en agar. La figura muestra las placas de Petri para todas las muestras luego de la preincubación con bacteria *Escherichia coli* y la incubación (24 h, 37°C) con cada vidrio. Aunque los resultados ANOVA no presentan significancia estadística, tabla 3, no hay halos de inhibición para las muestras 1 a 4, lo que significa que las muestras de vidrio son inertes para la bacteria EC, es decir, que son químicamente estables y que el proceso de vitrificación fue eficiente. La muestra 5, que presenta un halo de 1,8 mm, es el punto central del diseño de mezclas, con 25% en peso de ceniza volante y 15% en peso de residuo galvánico. Los resultados indican que existe una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crítica para evitar que los vidrios sean tóxicos para los microorganismos utilizados en este estudio. Aunque el lodo galvánico y los residuos de fluorita son claramente tóxicos, tabla 1, si hay suficientes formadores de vidrio y estabilizantes, dados por la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, estos residuos quedan inertes mediante la vitrificación. Cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no es la adecuada, muestra 5, el vidrio no es inerte.

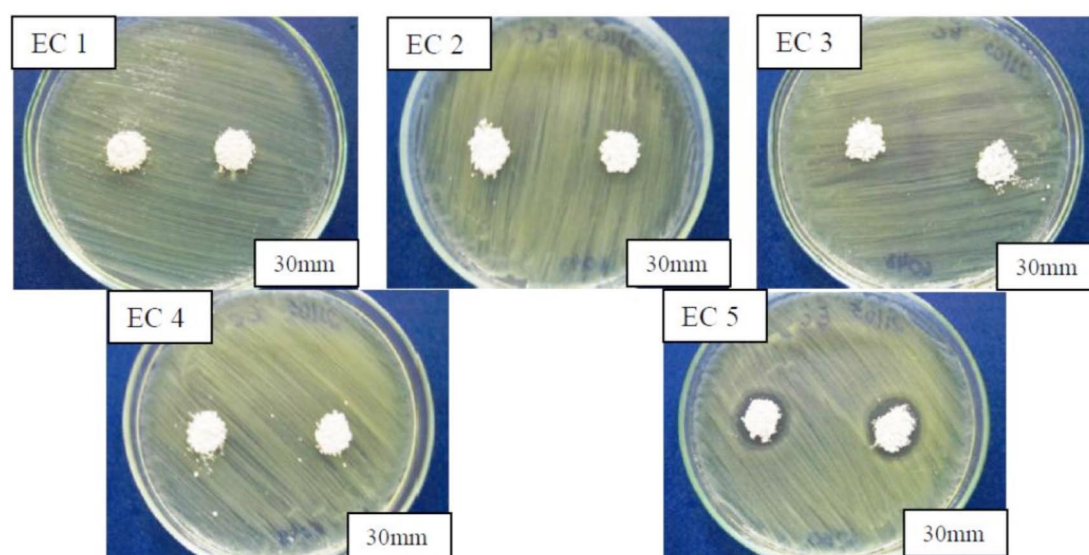


Figura 1. Halos de inhibición del ensayo de difusión en agar utilizando *Escherichia coli* para el sistema vítreo.

Debe observarse que varios ensayos ecotoxicológicos estándar utilizan otros microorganismos, tales como *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri*, como indicadores de que una sustancia o un material no es inerte y puede afectar el medio ambiente. El uso de *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* en este trabajo se debe a la simplicidad de los procedimientos del ensayo de difusión en agar, en comparación con otros ensayos [18, 19].

La tabla 4 presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el ensayo de difusión en agar aplicado a la bacteria *Staphylococcus aureus* para el diseño de mezclas. El análisis de varianza tampoco muestra significancia estadística, dada por el valor F (~ 0) y el valor p (~ 1).

modelo	SS _{efect}	dF _{efect}	MS _{efect}	SS _{error}	dF _{error}	MS _{error}	F	p	R ²
lineal	1,835	3	0,611	4,895	1	4,89	0,125	0,934	0,273
total	6,725	4	1,68						

SS=suma de cuadrados; dF=grado de libertad; MS=cuadrados medios.

Tabla 4. ANOVA para el ensayo de difusión en agar para el sistema vítreo utilizando *Staphylococcus aureus* (diámetro de los halos de inhibición, en mm).

Nuevamente, puesto que el valor p para el ensayo de difusión en agar de SA se acerca a 1, los resultados no tienen significancia estadística (SA, tabla 2), y no pudieron ser analizados en este estudio. Los mismos comentarios hechos para los ensayos con la bacteria EC son válidos para los ensayos con la SA, siendo las muestras más agresivas para esta bacteria, una bacteria Gram positiva, permitiéndole producir “coagulasa”, un producto proteico que es una enzima que provoca la formación de coágulos. La figura 2 muestra los halos de inhibición del ensayo de difusión en agar con *Staphylococcus aureus*.

La estructura del vidrio se considera normalmente como una red aleatoria. Los elementos se clasifican generalmente en tres tipos: (1) átomos formadores de red: tales como Si, B, P, Ge; (2) modificadores de red (o fundentes vítreos): tales como Na, K, Li, Ca, Mg; y (3) intermedios: tales como Al, Fe, Zn, Ti y Mo. La estructura del vidrio está influenciada principalmente por la composición del vidrio. Los componentes que forman los enlaces más fuertes en un vidrio tienen como consecuencia una gran mejora de la estabilidad del vidrio, mientras que los que forman los enlaces más débiles generalmente resultan el mayor perjuicio de la estabilidad del vidrio, es decir, el vidrio tiende a no ser inerte [13].

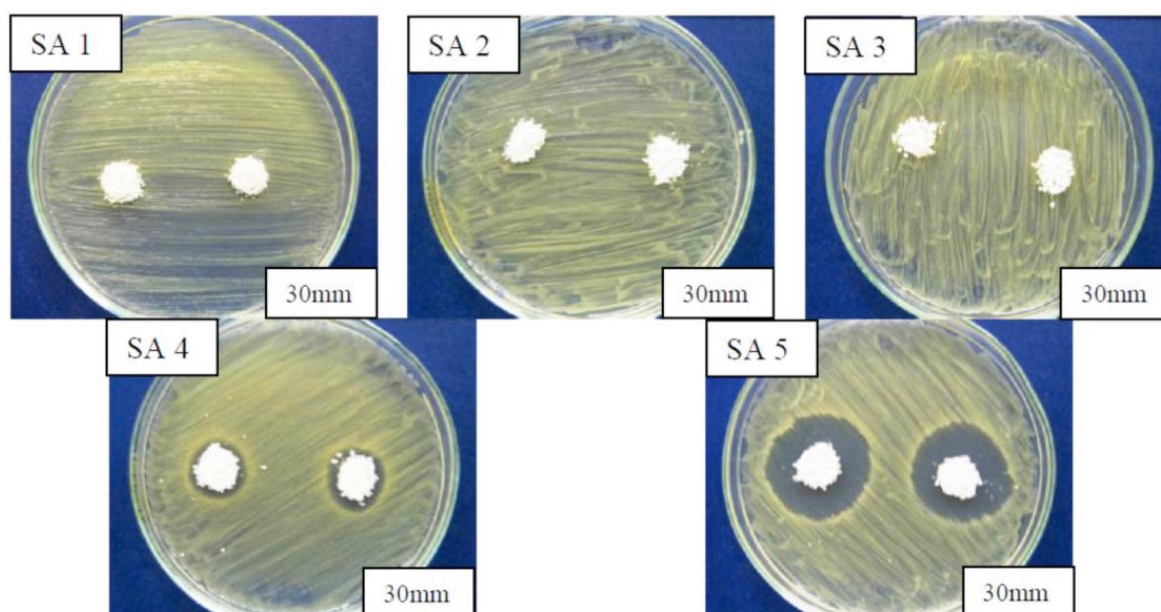


Figura 2. Halos de inhibición del ensayo de difusión en agar utilizando *Staphylococcus aureus* para el sistema vítreo.

La incorporación de SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , y ZrO_2 podría mejorar estas propiedades y la incorporación de óxidos metálicos alcalinos podría empeorarlas. Si los óxidos inorgánicos del residuo no presentan suficientes formadores de vidrio como para quedar dentro de un intervalo de formulación de vidrio aceptable, entonces deberán añadirse formadores de vidrio adicionales durante el proceso. Según los conocimientos actuales, si la ceniza volante de carbón no contiene una proporción apropiada de materiales para la formación de un vidrio, entonces podrían necesitarse aditivos. La ceniza volante de carbón presenta un alto contenido de SiO_2 y Al_2O_3 , pero no contiene suficientes modificadores de red del vidrio. Aunque los modificadores de red (tales como los metales alcalinos) podrían empeorar las propiedades del vidrio, son importantes para controlar la viscosidad del vidrio fundido y el comportamiento térmico. El modificador de vidrio más efectivo es Na_2O . Al contrario que CaO o MgO , la adición de Na_2O no aumentará la tendencia cristalina. Desde el punto de vista económico también es deseable una menor cantidad de aditivos [12].

Por tanto, el residuo galvánico es más adecuado para obtener vidrios más resistentes con temperaturas de fusión elevadas gracias a su contenido de óxidos de Zn y Fe, porque forma energías de enlace más elevadas en comparación con los residuos alcalinos y alcalinotérreos. Además, actúa como agente de nucleación favoreciendo la desvitrificación del sistema vítreo, pero esta característica no fue estudiada en este trabajo previo. Finalmente, la vitrificación de residuos sólidos es un proceso conocido utilizado para inmovilizar los elementos peligrosos, y los ensayos biológicos llevados a cabo para determinar la toxicidad del sistema vítreo muestran esta característica.

4. CONCLUSIÓN

El diseño de mezclas es útil para determinar qué residuo es capaz de formar vidrios con temperaturas de fusión elevadas o bajas y con buenas propiedades mecánicas. La vitrificación de residuos para obtener vidrios comunes de bajo coste es un mecanismo conocido para inmovilizar elementos peligrosos y para transformarlos en materiales vitrocerámicos que contengan fases cristalinas con buenas propiedades mecánicas y químicas.

La ceniza de fondo termoeléctrica pertenece al sistema Si-Al-Fe y, por tanto, produce vidrio fácilmente. Para disminuir la viscosidad de los materiales fundidos (visible como una disminución de la temperatura de transición vítrea en un ATD) es necesario aumentar el contenido de Na_2O . Además, la presencia de Fe_2O_3 y ZnO en los residuos galvánicos tienen como consecuencia energías de enlace más elevadas en la estructura del vidrio y favorecen el proceso de desvitrificación con la transformación de estos materiales amorfos en los correspondientes productos vitrocerámicos no investigados en este trabajo previo.

Finalmente, la vitrificación de los residuos sólidos es un proceso conocido, utilizado para inmovilizar los elementos peligrosos, y los ensayos ecotoxicológicos llevados a cabo en este estudio muestran que existe una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ crítica para evitar que los vidrios sean tóxicos para determinados microorganismos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica del Estado de Santa Catarina, Brasil (FAPESC) por el apoyo económico para esta investigación (protocolo FCTP: 3321/08-8).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F., Journal of Hazardous Materials A, 64, 211-222, 1999.
- [2] Benavidez, E., Grasselli, C., Quaranta, N., Ceramics International, 29, 61-68, 2003.
- [3] Vilches, L.F., Fernández-Pereira, C., Valle, J.O., Vale, J., Chemical Engineering Journal, 95, 155-161, 2003.
- [4] Park, Y.J., Heo, J., Ceramics International, 28, 689-694, 2002.
- [5] Boccaccini, A., Rawlings, R., Materials World, 10, 5, 16-18, 2002.
- [6] Cimdins, R., Rozenstrauha, I., Berzina, L., Bossert, J., Bucker, M., Resources, Conservation and Recycling, 29, 285-290, 2000.
- [7] Ferreira, C., Ribeiro, A., Ottosen, L., Journal of Hazardous Materials B, 96, 201-216, 2003.
- [8] Appendino, P., Ferraris, M., Matekovits, I., Salvo, M., Journal of the European Ceramic Society, 24, 803-810, 2004.
- [9] Dana, K., Dey, J., Das, S.K., Ceramics International, 31, 1, 147-152, 2005.
- [10] Wang, K.-S., Chiang, K.-Y., Perng, J.-K., Sun, C.-J., Journal of Hazardous Materials, 59, 201-210, 1998.
- [11] Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Journal of the European Ceramic Society, 20, 1637-1643, 2000.
- [12] Cheng, T.W., Chen, Y.S., Ceramics International, 30, 3, 343-349, 2004.
- [13] Karamanov, A., Pelino, M., Salvo, M., Metekovits, I., Journal of the European Ceramic Society, 23, 1609-1615, 2003.
- [14] Lapa, N., Santos Oliveira, J.F., Camacho, S.L., Circeo, L.J., Waste Management, 22, 3, 335-342, 2002.

- [15] Pandard, P., Devillers, J., Charissou, A.-M., Poulsen, V., Jourdain, M.-J., Férard, J.-F., Grand, C., Bispo, A., *Science of The Total Environment*, 363, 1-3, 114-125, 2006.
- [16] Wilke, B.-M., Riepert, F., Koch, C., Kühne, T., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 2, 283-293, 2008.
- [17] Römbke, J., Moser, Th., Moser, H., *Waste Management*, en prensa, 2009.
- [18] ISO 17616, *Soil quality: Guidance on the choice and evaluation of bioassays for ecotoxicological characterization of soils and soil materials*, International Organization for Standardization, Ginebra, Suiza, 2008.
- [19] ISO 11348-1, *Water quality: Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (Luminescent bacteria test), Part 1: Method using freshly prepared bacteria*, International Organization for Standardization, Ginebra, Suiza, 2007.