

Como obtener un material de construcción a partir de un desecho contaminante

Lefter, Marilena, Gonzalez Luisa, Almazan Laura, Guzman Silvio

*Univ. Nacional de Salta, Consejo de Investigación, Fac. de Ingeniería
Av. Bolivia 5150 4400 Salta Email: lefterm@unsa.edu.ar*

RESUMEN

El enfoque “mas con menos” puede adoptarse para la gestión de residuos sólidos, lo que se traduce como “la recuperación de mas valor a partir del residuo en forma de materiales y energía, con el consumo de menos energía y otros recursos y la liberación de menos emisiones. La E/S, Estabilización y Solidificación, es una de las técnicas más utilizadas en el tratamiento de residuos industriales y suelos contaminados. Sus aplicaciones más importantes se refieren al tratamiento de residuos mayoritariamente inorgánicos que contienen elementos tóxicos. Se producen reacciones de tipo puzolanico cuando compuestos con sílice y alúmina reactivas se combinan con el elemento contaminante inmovilizándolo como insoluble, con un producto térmicamente estable en el rango de temperaturas estudiado.

El presente trabajo se propone demostrar la factibilidad de obtener material cerámico usando el residuo de planta boratera como componente principal de la pasta base. Se usa residuo y arcilla tipo caolín para la pasta base. El aumento de la masa vítrea en la estructura del material cerámico se debe a la presencia de Boro en la materia prima. A la temperatura de calcinación de 900°C y 1000°C se obtuvo mayor proporción de liga vítrea que une los granos cristalinos, según los espectros RX. Las propiedades físicas analizadas: porosidad aparente, absorción de agua, Tensión de corte, modulo de ruptura, muestran dependencia con la temperatura en un rango de 800°C hasta 1000°C y la composición, con porcentajes de residuo desde 50% a 70% en la composición de la pasta base. Se demuestra la posibilidad del uso de este residuo como materia prima base para la obtención de un material cerámico de buena resistencia mecánica y térmica. El alcance del trabajo se traduce en la eliminación de material contaminante para el suelo y las napas subterráneas y se recupera el residuo como materia prima sin costo.

Palabras clave: Boro, contaminante, cerámico, construcción, residuo.

ABSTRACT

The “more with less” approach can be adopted in the solid residue management, translated on to a more value recuperation from residue, as materials and energy, consuming less energy and other resources and less emission liberation. The E/S Stabilization and Solidification is one of the most employed technology used in the industrial residues and contaminated soils systems treatment. Their most important application is preponderantly inorganic residue containing toxic element treatment. Since silica and alumina compounds combines with the contaminant element immobilizing it as an insoluble, puzzolanic reactions occur with a heat stable product within the limits of temperature studied.

The purpose of this work is to demonstrate the feasibility for ceramic material obtaining from borate industry residue as a main component of the basic paste. The differences in physical properties are determined by differences in composition and thermal treatment. The increase of vitreous phase en the ceramic material structure is because of boron presence in the raw material. More amount of vitreous phase as shown in RX spectra was obtained at 900°C to 1000°C calcinations temperature. The analyzed physical properties: apparent porosity, water absorption, tensile stress, modulus of rupture show temperature dependence in the temperature range of 800°C to 1000°C. Composition dependence appears as residue percentage varies from 50% to 70% in the basic paste. In conclusion it has been demonstrated the possible use of this residue as base raw material to obtain a thermal and mechanical resistant ceramic material. The removal and use of this toxic material for soil and ground water recuperates the residue as low cost raw material.

Key words: Boron, contaminant, ceramic, construction, residue.

1. INTRODUCCION

La legislación ambiental y la demanda de un desarrollo sustentable presionan a las industrias a un mejor uso de los recursos naturales el reciclado de los residuos y minimizar el impacto ambiental en todas las etapas de producción. Las exigencias crecientes con respecto a la descarga de residuos y efluentes contaminantes hacen que el desarrollo de procesos de purificación eficientes y económicos sea un tema actual de investigación de tecnología industrial. El actual estilo de vida industrial y la economía de mercado afectan la integridad de la biosfera de la que depende la vida humana. Esto indica la necesidad de buscar nuevos caminos de desarrollo sustentable. Los materiales compuestos proveen una solución para la contaminación ambiental [1].

El objetivo del presente trabajo fue obtener y caracterizar un material de construcción tipo cerámico a partir del residuo de una planta boratera.

Las piedras artificiales se fabrican para obtener materiales pétreos con características especiales como resistencia mecánica, térmica, impermeabilidad. Se clasifican en productos cerámicos cuando adquieren la consistencia pétrea por procesos físicos al cocer las tierras arcillosas; vidrios, los obtenidos por la fusión de ciertos óxidos y aglomerados, cuando se preparan con materiales simplemente comprimidos o unidos por un aglomerante en frío mediante el proceso químico del fraguado [2].

Las arcillas son rocas sedimentarias disgregadas contienen silicatos aluminicos hidratados cristalizados procedentes de los feldspatos por la acción erosiva de la atmósfera, junto con la acción química del dióxido de carbono y emanaciones volcánicas. Las arcillas empleadas en cerámica no pertenecen a una especie mineral sola, estando formadas por la asociación de varias, comunicándoles sus propiedades características.

Durante la cocción de las materias arcillosas se producen una serie de transformaciones fisicoquímicas, variando sus estructuras químicas y cristalinas, lo que se traduce en las propiedades que después alcanzan: compacidad, resistencia mecánica [3].

Los fenómenos observados al cocer las arcillas son los siguientes:

1. De 0° a 400°C. Se elimina la humedad, se quema la materia orgánica. El material se dilata hasta los 100°C sufriendo después a 250°C una retracción y volviéndose a dilatar. No se producen cambios químicos ni estructurales.
2. De 400° a 600°C. Se desprende el agua químicamente combinada, descomponiéndose la arcilla en óxidos, cesando la dilatación e inicia la contracción de volumen.
3. De 600° a 900°C. Se forma un meta caolín muy inestable, tendiendo a formar alúmina γ , siendo muy higroscópico.
4. De 900° a 1000°C. Durante este periodo reacciona la alúmina con la sílice, formándose el silicato aluminico $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ del que existen tres variedades en la naturaleza: sillimanita, andalucita y distena.
5. A temperaturas mayores que 1000°C el silicato $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ tiende a transformarse en $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, mullita, de gran dureza, pequeño coeficiente de dilatación.

La cocción se realiza de manera tal que la forma de los productos moldeados cerámicos permanezca inalterable, debido a la consistencia pétrea que adquieren por las reacciones que se verifican entre los elementos constructivos de las arcillas.

Cada tipo de producto cerámico necesita cierta temperatura: en alfarería y tejería 900°-1000°C; loza y gres cerámico, 1000°-1300°C; porcelana y productos refractarios, 1300°-1500°C [4].

El contenido de B_2O_3 y el carácter alcalino del residuo hizo posible su uso en mezcla con arcilla tipo caolín para industria cerámica, con una estructura y composición predeterminada, mediante un análisis racional, para obtener a una temperatura de 800° y 1000°C un material compacto de aspecto vítreo. El vidrio es una solución sólida de varios silicatos de sodio, calcio y otros cationes obtenidos por fusión a elevada temperatura y una vez enfriada, la masa adquiere el estado amorfo, es duro, transparente ó translucido, frágil ó resistente térmicamente, mecánicamente y químicamente. En forma general el vidrio se puede representar por la formula $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{MO} \cdot p\text{N}_2\text{O}$, siendo M: Ca, Pb y N: Na, K, [1,3].

Para obtener un silicato con una expansión térmica reducida es necesario sustituir los metales alcalinos por aluminio y boro, con lo cual aumenta la temperatura de ablandamiento del vidrio resultante y se reducen los coeficientes de expansión térmica y las tensiones internas[3,4]. Para que un vidrio sea usado como material de construcción debe cumplir las siguientes condiciones: ser resistente a los agentes atmosféricos y tener la resistencia correspondiente al empleo a que se destinen[5,6]. Por su contenido en B, los barros de plantas industriales que producen ácido bórico H_3BO_3 ó bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ constituyen una materia prima interesante para la obtención de un material cerámico sinterizado por liga vítrea [7].

A las temperaturas habituales de cocción existen importantes cantidades de fase líquida. Al enfriar, en parte cristaliza, pero la mayor parte queda como vidrio. El vidrio que se forma tiene varios efectos de importancia para un material cerámico destinado a la construcción [8]:

- Disminución ó eliminación de la porosidad y disminución del tamaño de los poros.
- Consolidación del material por efecto de la tensión superficial
- Incremento de la densidad.

En el presente trabajo las probetas de ensayo se obtuvieron con mezcla de residuo-arcilla a temperaturas de cocción desde 800 °C a 1000°C. Se compararon con las propiedades de una probeta de cerámico comercial.

Las propiedades físico mecánicas analizadas: porosidad, absorción de agua, tensión de corte, modulo de ruptura, se completaron con estudios microscópicos, RX. Se estudiaron los cambios producidos con la temperatura.

2. METODOLOGIA

En el presente trabajo las probetas de ensayo se obtuvieron con distintas mezclas de residuo-arcilla a temperaturas de cocción desde 800 °C hasta 1000°C. Se compararon con las propiedades de una probeta de cerámico comercial.

Tabla 1. Composición de los materiales usados

Muestra	I	II	III
arcilla	50	40	30
residuo	50	60	70

La metodología de obtención de las piezas cerámicas consta de los siguientes pasos:

1ª A la mezcla sólida se le agrega la cantidad de agua necesaria para obtener una pasta de consistencia adecuada. La masa se amasa en una mezcladora de tipo planetario. El agua se puede reemplazar con residuo líquido de la planta para mantener la concentración de Boro y el pH.

2ª Con la pasta así obtenida se rellenan y se compactan moldes de 9×7×1 cm. En los moldes la pasta se seca al aire durante 3 días. Se desmoldan y se secan en estufa a 60°C durante 48 horas, a 120°C durante 48 horas, luego se calcinan a 900°C y 1100°C durante 2 horas y se enfría.

3ª Se realizan ensayos para medir las siguientes propiedades físicas: absorción de agua, porosidad, fuerza de corte, modulo de ruptura MOR. Las probetas que indicaron las mejores propiedades fisicomecánicas se sometieron a análisis microscópico, de RX e IR con el fin de relacionar las propiedades con cambios en estructura.

4ª El análisis microscópico se realizó con un microscopio ORTHOMAT-POL-LEITZ con luz polarizada por transmisión, con un objetivo de 2,5 un filtro CB 12, luz 100%, nicoles paralelos y un aumento de 2,5×12×1,5. La microestructura se analiza sobre preparados de 30µ de espesor.

5ª Los análisis químicos se realizaron sobre material seco libre de sustancias orgánicas. El Si se determino por el método gravimétrico. Los elementos Al, Fe, Ca, Na, K, Mg se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica usando un equipo SHIMADZU-AA-6500F, el B se determino por espectrofotometría UV-Visible con un equipo SPECTRONIC 401 usando el método de la azometina H.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Propiedades físico mecánicas.

Las propiedades físico mecánicas analizadas: porosidad, absorción de agua, tensión de corte, modulo de ruptura, se completaron con estudios microscópicos, RX. Se estudiaron los cambios producidos con la temperatura y la composición.

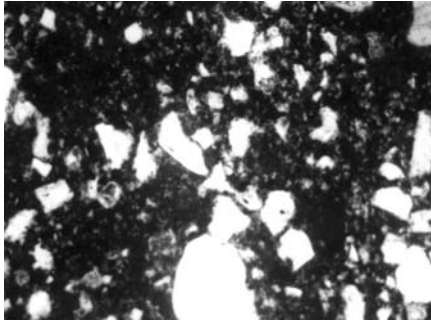
Tabla 2. Valores de propiedades físicas y mecánicas

Muestra	porosidad	abs.agua	τ [MPa]	MOR[MPa]
residuo,arcilla: 50-50 800°C	2,58	0,30	0,24	2,50
residuo,arcilla: 50-50 900°C	1,78	0,15	0,36	4,80
residuo,arcilla: 50-50 1000°C	0,7	0,05	0,78	9,80
residuo,arcilla: 60-40 800°C	1,6	0,22	0,30	3,40
residuo,arcilla: 60-40 900°C	1,4	0,10	0,46	5,20
residuo,arcilla: 60-40 1000°C	0,4	0,00	0,80	10,20
residuo,arcilla: 70-30 800°C	1,1	0,10	0,46	8,20
residuo,arcilla: 70-30 900°C	0,6	0,05	0,70	10,15
residuo,arcilla: 70-30 1000°C	0,2	0,00	0,95	12,40
comercial	5,10	1,20	0,10	1,80

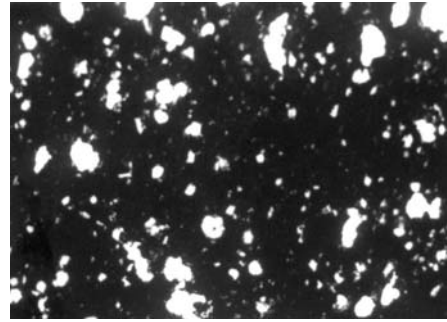
3.2 Microestructura

La diferencia de composición y tratamiento térmico determinan diferencias de micro estructura como se puede observar en las micrografías correspondientes.

A



B



C

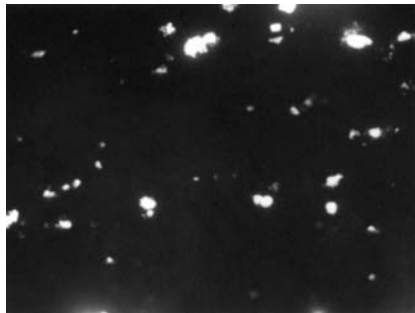


Figura 1: Micrográfias de muestras cerámicas

-Para muestra II, fig 1-A cerámica obtenida por tratamiento térmico a 800°C, se observa una parte vítrea heterogénea. La fusión es parcial, el borato actúa como fundente. Presenta una alta densidad de poros grandes.

-Para muestra II, fig. 1-B cerámica obtenida por tratamiento térmico a 900°C se observa una masa vítrea con pequeños fragmentos de cuarzo. Presenta menor densidad de poros, son poros pequeños.

-Para muestra II, fig. 1-C cerámico obtenido por tratamiento térmico a 1000°C la masa vítrea presenta una menor densidad de poros muy pequeños y restos cristalinos pequeños ocluidos en la masa vítrea.

Como se puede observar, el aumento de la temperatura aumenta la cantidad de masa vítrea, se eliminan gran parte de los poros grandes y la densidad de los poros pequeños disminuye considerablemente.

3.3. Estudio de espectros RX

Los restos de anhidrita, cuarzo, plagioclasa y hematita identificados como minerales en los picos del difractograma por comparación con los patrones adecuados disponibles en el programa confirman que se produjo una sinterización en el material sometido a esta temperatura y pequeños cristales y restos de minerales se encuentran dispersos en la masa vítrea.

En los espectros c y d la zona amorfa indica la ausencia de cristales debido a la vitrificación del material producida por efecto de la temperatura y la presencia de boro en la composición de las piezas cerámicas.



Figura 2. Difractogramas de rayos X comparadas para la muestra II residuo60-arcilla 40: a, cerámico commercial; b, probeta calcinada a 800°C; c, probeta calcinada a 900°C; d, probeta calcinada a 1000°C;

3.4. Ensayos de lixiviación

Los ensayos de lixiviación con soluciones de HCl, HNO₃, H₂SO₄ y NaOH de concentración 0,1M y 1 M seguida por la medida de peso y de la concentración de Boro soluble en la solución indican una menor pérdida de peso así como concentración de Boro para el cerámico que contiene y un tratamiento térmico a mayor temperatura, 1100°C. Los resultados se pueden apreciar en la Tabla 3 y Tabla 4.

Tabla 3: Concentración de Boro soluble en ppm después de tratamiento con agentes químicos

	HCl 0,1 M	HCl 1 M	HNO ₃ 0,1 M	HNO ₃ 1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	NaOH 0,1 M	NaOH 1 M
I	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04
II	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
III	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 4: Pérdida de peso en mg/100g después de tratamiento con agentes químicos

	HCl 0,1 M	HCl 1 M	HNO ₃ 0,1 M	HNO ₃ 1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	NaOH 0,1 M	NaOH 1 M
I	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
II	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
III	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Se uso un modelo matemático representativo de la solubilidad de electrolitos derivados de ácidos débiles y bases fuertes que mediante el uso de ecuaciones logarítmicas permite resolver el problema práctico de la solubilidad de boratos en un material cerámico, calculando para un intervalo de pH similar a condiciones naturales, la solubilidad del meta borato de calcio.

$$pK_{st} = pH + pK_{ps} - pK_a - \log(1 + K_a/[H^+])$$

donde: K_{st} es la solubilidad del metaborato de calcio

pH es $-\log[H^+]$, la acidez del medio

pK_{ps} es $-\log K_{ps}$

K_{ps} es el product de solubilidad del metaborato de calcio

$[H^+]$ es la concentración de ions proton

K_a es la constante de acidez del acido borico

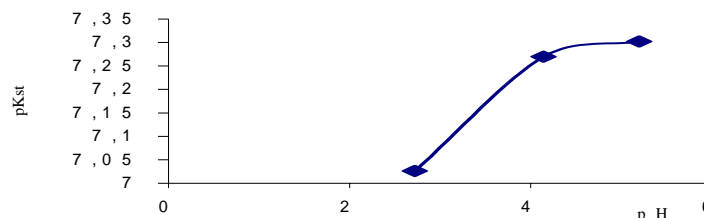


Figura 2. Grafica de solubilidad en función de acidez

Los valores de K_{ps} del orden de 10^{-21} a 10^{-23} , con la variación de pH, no difieren significativamente si a la solubilidad se refieren ya que son valores que indican que el boro se encuentra inmovilizado en forma insoluble.

4. CONCLUSIONES.

El uso del residuo para obtener materiales cerámicos por tratamiento térmico es un método de tratamiento para este tipo de residuo contaminante.

Además se usaría una materia prima sin costo, que aporta los elementos esenciales: B, Si, Na, Al, para obtener un material cerámico con buenas características físico-mecánicas. Los cambios estructurales indican la presencia de mullita un silicoaluminato resistente, restos de cuarzo y feldespatos en una masa vidriosa.

Son conocidos los efectos tóxicos del boro, esto explica la importancia de inmovilizarlo en forma insoluble evitando los depósitos al aire libre que permiten la filtración hasta el suelo y las napas de agua.

En este trabajo se presenta una clara correlación entre la composición, condiciones de procesamiento y características físico-mecánicas del material cerámico obtenido. Se encontró que el material cerámico elaborado tiene propiedades similares ó superiores a un cerámico comercial y el Boro, que es el elemento contaminante en el residuo queda inmovilizado como insoluble. Su producción y comercialización brinda una manera de acabar con materiales contaminantes para el medio ambiente, a la vez que podría llegar a brindar ganancias superiores a las que originaría un cerámico comercial común como los que hoy se encuentran en el mercado, debido a que, si bien el proceso de manufactura es básicamente el común para este tipo de producción, una buena parte de la materia prima, es residuo de otra industria, por lo que su costo de elaboración sería inferior al de sus competidores.

6. REFERENCIAS.

- [1] Coimbra M.A., dos Santos W.N., Morelli M.R. (2002), " *Recuperacao de residuos inorgánicos para a construcao civil*", *Cerámica*, vol. 48 n. 306.Sao Paulo.
- [2] Palomo A., and López de la Fuente J.I., Alkali – activated cementitious materials: *Alternative matrices for the immobilization of hazardous waste. Part I Stabilization of boron, Cement and Concrete research, volumen 33, issue 2 p. 281-288, 2003.*
- [3] Mari, A.E. Los Materiales Cerámicos. Editorial Alsina Buenos Aires (1998).
- [4] Jordan M.M., Sanfeliu T., de la Fuente C., (2001), " *Firing transformation of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies*", *Applied Clay Science*, vol. 20, Issues 1-2 pag.87-95.
- [5] Flinn, R.A. y Trojan, P.K. Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones. Mc. Graw-Hill, México (1986).
- [6] Kim, H.S.; Yong, J.A.; Rowlings, R.D. y Rogers, P.S. Interfacial behaviour of fibre reinforced glass ceramic composite at elevated temperature. *material Science and Technology*, Vol 7 N° 2: 155-157 (1991).
- [7] Kurama S., Kara A., Kurama H., (2005), " *The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracota body during firing*", *Journal of the European Ceramic Society*, in press.
- [8] Baran,B., Sarikaya Y., Alemdaroglu T., and Onal M. *The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperatura in Kaoline-wolastonite mixture*, J. Euro Ceram. Soc 23, p 2061-2066, 2003

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer al Consejo de Investigación y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta todo el apoyo brindado en la realización de todas las actividades involucradas en este trabajo en el marco de un proyecto de investigación.