



Valorización de tierras filtrantes y decolorantes de la refinación de aceites y grasas en la fabricación de ladrillos cerámicos

Autor: Dolores Eliche-Quesada

Institución: Universidad de Jaén

Otros autores: Francisco A. Corpas-Iglesias (Universidad de Jaén)

Resumen

En este trabajo se ha evaluado el empleo como materia prima de tierras filtrantes (TFA) o tierras decolorantes (TDA) agotadas, obtenidas como residuo en las etapas de filtración y de blanqueo del proceso de refinado de aceites y grasas, en la fabricación de ladrillos cerámicos de arcilla.

Se prepararon ladrillos de arcilla conteniendo entre el 0-30% en peso de residuo, TFA o TDA por compresión y cocción en aire en un horno eléctrico (950 ° C, durante 4 h). Se ha estudiado la influencia de la cantidad y tipo de residuo incorporado en las propiedades tecnológicas de los ladrillos a través de la contracción lineal, densidad aparente, succión de agua, absorción de agua y porosidad aparente. Las propiedades mecánicas y microestructurales fueron evaluadas mediante resistencia a la compresión y microscopía electrónica de barrido (SEM) y su comportamiento térmico mediante la conductividad térmica. Los resultados obtenidos muestran que la adición de cantidades crecientes de TFA o TDA produce un efecto positivo; la pérdida de peso, la densidad aparente y la conductividad térmica disminuyen mientras que la porosidad aparente aumenta; y un efecto negativo; aumento de la absorción de agua y disminución de la resistencia mecánica. El equilibrio se alcanza con la adición del 10% en peso de TFA o TDA, con una con una reducción de la densidad aparente del 6,2% y 9,5% y una reducción de la conductividad térmica del 14,1 y 17,7%, respectivamente, respecto al ladrillo estándar fabricado sólo con arcilla, disminuyendo la resistencia a la compresión un 10% y 24%, respectivamente. Estos resultados pueden ser debidos al equilibrio que se alcanza con la adición del 10% de TFA o TDA, entre el efecto de formación de poros y el efecto fundente de los residuos, que aumenta la vitrificación final en los ladrillos, como indican las micrográficas SEM. La adición de una mayor cantidad de residuo, 20% en peso de TFA o TDA indicó un predominio de la formación de poros, conduciendo a valores de absorción de agua más altos con resistencia a la compresión alrededor de 30-25 MPa, que caen dentro del rango especificado por los estándares de ladrillos cerámicos, y una conductividad térmica de 0,77-0,75 W / mK. Por lo tanto, estos residuos, TFA y TDA, se pueden utilizar para obtener ladrillos con mayor capacidad de aislamiento térmico y altas propiedades mecánicas, consiguiendo además de una reducción de los costes de deposición de los residuos en vertedero, una reducción de los costes de fabricación de ladrillos cerámicos de arcilla, tanto en el consumo de materias primas como en el consumo de energía, al poder aprovechar el poder calorífico del residuo durante el proceso de cocción.

Palabras clave: valorización, residuos, tierras filtrantes, tierras decolorantes, sostenibilidad, ladrillos cerámicos

Resumen

En este trabajo se ha evaluado el empleo como materia prima de tierras filtrantes (TF) o tierras decolorantes (TD) agotadas, obtenidas como residuo en las etapas de filtración y de blanqueo del proceso de refinado de aceites y grasas, en la fabricación de ladrillos cerámicos de arcilla.

Se prepararon ladrillos de arcilla conteniendo entre el 0-30% en peso de residuo, TF o TD, por compresión y cocción en aire en un horno eléctrico (950 ° C, durante 4 h). Se ha estudiado la influencia de la cantidad y tipo de residuo incorporado en las propiedades tecnológicas de los ladrillos a través de la densidad aparente, absorción de agua y porosidad aparente. Las propiedades mecánicas y microestructurales fueron evaluadas mediante la resistencia a la compresión y microscopía electrónica de barrido (SEM) y su comportamiento térmico mediante la conductividad térmica. Los resultados obtenidos muestran que la adición de cantidades crecientes de TF o TD produce un efecto positivo; la densidad aparente y la conductividad térmica disminuyen mientras que la porosidad aparente aumenta; y un efecto negativo; aumento de la absorción de agua y disminución de la resistencia mecánica. El equilibrio se alcanza con la adición del 10% en peso de TF o TD, con una reducción de la densidad aparente del 6,2% y 9,5% y una reducción de la conductividad térmica del 14,1 y 17,7%, respectivamente, respeto al ladrillo estándar fabricado sólo con arcilla, disminuyendo la resistencia a la compresión un 10% y 24%, respectivamente. Estos resultados pueden ser debidos al equilibrio que se alcanza con la adición del 10% de TF o TD, entre el efecto de formación de poros y el efecto fundente de los residuos, que aumenta la vitrificación final en los ladrillos, como indican las micrografías SEM. La adición de una mayor cantidad de residuo, 20% en peso de TF o TD indicó un predominio de la formación de poros, conduciendo a valores de absorción de agua más altos con resistencia a la compresión alrededor de 30-25 MPa, que caen dentro del rango especificado por los estándares de ladrillos cerámicos, y una conductividad térmica de 0,77-0,75 W / mK. Por lo tanto, estos residuos, TF y TD, se pueden utilizar para obtener ladrillos con mayor capacidad de aislamiento térmico y altas propiedades mecánicas.

1.-Introducción

Los países desarrollados empezaron a ser conscientes a partir de los años 70 de que su prosperidad económica se basaba especialmente en el uso intensivo de recursos naturales finitos y que, por lo tanto, además de las cuestiones económicas y sociales, un tercer aspecto estaba descuidado: el medio ambiente. Surge así en el año 1987 el concepto de “desarrollo sostenible” [1] que fue definido por la ONU a través de la *Comisión Brundlandt* como aquel “desarrollo que asegura las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para enfrentarse a sus propias necesidades”

En el ámbito de la construcción también está surgiendo con fuerza la aplicación de los principios de desarrollo sostenible. Un error habitual hasta ahora ha sido atribuir exclusivamente a la industria y a los medios de transporte el origen principal de la contaminación, ya que el entorno construido, donde pasamos más del 90% de nuestra vida es, en gran medida, culpable de dicha contaminación, teniendo efectos importantes en el medio ambiente. El sector de la construcción es uno de los pilares de la economía a nivel mundial y uno de los principales gestores de desarrollo; sin embargo, es uno de los sectores menos sostenibles del planeta, si nos centramos en diversos indicadores ambientales se puede ver hasta qué punto es importante la incidencia de la construcción.

Representa en torno al 60% de las extracciones de la litosfera, produce aproximadamente el 40% de los desechos sólidos, que llegan a vertedero a pesar de tener un gran potencial de reciclabilidad, consume el 32% del total de los recursos en el mundo, el 12% del agua potable, el 40% de la energía y genera el 38% de las emisiones de gases de efecto invernadero con la consecuente incidencia sobre el cambio climático [2, 3]. De hecho, todo lo anterior la convierte en una de las actividades menos sostenible del planeta. Ante este panorama, se están planteando diferentes iniciativas para reducir el impacto ambiental de las edificaciones. El aspecto más avanzado es el relativo a la eficiencia energética de las construcciones. Entre las diferentes estrategias para conseguir esta eficiencia energética [4], se apuesta en muy amplia medida por la utilización de fuentes renovables producidas in situ, en el edificio o en el entorno, y por mejorar la calidad de los cerramientos/envolventes de los edificios mediante el uso de materiales con menor conductividad térmica y la integración de diferentes materiales aislantes. Así, la energía que se consume en los edificios representa el principal coste para el medio ambiente pero, además del aspecto energético, se incluyen también otros factores como son el tipo de materiales utilizados, el grado de reutilización de residuos y la calidad del ambiente interior (calidad del aire, aislamiento acústico, etc.). Con estas medidas se pretende que la Unión Europea cumpla el Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, así como su compromiso a largo plazo de mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 2 °C y de reducir, para 2020, las emisiones totales de gases de efecto invernadero en un 20 % como mínimo con respecto a los niveles de 1990 y en un 30 % en el caso de lograrse un acuerdo internacional.

Los residuos procedentes de las actividades industriales generan un considerable impacto medioambiental, traduciéndose del mismo modo en un problema social y económico. Así, la política nacional y la política de la Unión Europea en materia medioambiental propone en primer lugar, la prevención o minimización de residuos en relación al empleo de tecnologías limpias como medios idóneos para reducir en origen la generación de los mismos [5]. Si bien los progresos en estos campos han sido notables en los últimos tiempos, la producción de residuos sigue en cotas muy altas. De ahí que la industria se encuentre continuamente investigando la forma de reducir la producción de residuos y de encontrar un uso alternativo a los que inevitablemente se producen, mediante el fomento de la reutilización, el reciclaje y reducción de la contaminación asociada al tratamiento de los residuos, es decir las tres «r» sobre otras técnicas de gestión [6].

La reutilización de los residuos puede contribuir a una diversificación de los productos, a una disminución de los costes finales por disposición de los mismos en vertederos autorizados, a una disminución de los costes de producción para las empresas usuarias de los mismos, debido al coste cero de estos residuos en comparación con los precios cada vez mayores de las materias primas hasta el momento utilizadas, además de proporcionar un material alternativo para una serie de sectores industriales. Es por esto, que la valorización de residuos es un tema de gran actualidad e importancia y es clave para dar un vuelco a esta situación. En este sentido la industria cerámica o del cemento presentan procesos de fabricación que hacen especialmente viable la valorización de residuos [7-10], bien aprovechando el poder calorífico procedente de la combustión de los mismos, bien incorporando el residuo a la estructura interna de los materiales, formando parte de su propia matriz y pasando a ser un elemento inerte. En el caso de materiales cerámicos podemos encontrar un primer grupo de residuos orgánicos o de biomasa [11-

23], la naturaleza orgánica de estos residuos implica un aporte de energía al liberar su poder calorífico durante la combustión en el proceso de cocción cerámico, permitiendo disminuir los gastos energéticos de fabricación y disminuyendo el uso de combustibles. Además, dicha combustión proporciona a los productos que emplean como materia prima, arcilla cocida, una microestructura más porosa, disminuyendo su densidad y mejorando previsiblemente su capacidad de aislamiento. El segundo grupo de residuos estaría constituido por aquellos de naturaleza inorgánica [24-29] similar a la de las materias primas cerámicas, que tienen una composición en óxidos principalmente del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, que pasan a formar parte de la matriz cerámica del producto debido a la formación de fases cristalinas o vítreas durante el proceso de cocción consiguiendo un ahorro de materias primas y un descenso de la temperatura de cocción y por tanto, suponen un ahorro energético.

El proceso de refinación es un paso esencial para la producción de aceites y grasas vegetales. Las tierras de filtración y tierras de blanqueo se utilizan generalmente para la refinación de aceites vegetales en las etapas de filtración y decoloración, respectivamente, y el producto agotado se conoce como tierras filtrantes (TF) y tierras decolorantes agotadas (TD). Estos residuos contienen entre el 20-40% en peso de aceite residual, impurezas metálicas y otros compuestos orgánicos [30]. Las TF y TD agotadas son un tipo de residuo con difícil manejo y gestión, tanto por su naturaleza como por el volumen generado, así como por la falta de alternativas reales para su recuperación. Durante muchos años, la ruta convencional para la eliminación de estos residuos ha sido el vertido directo. Sin embargo, los cambios actuales en la legislación ambiental han hecho que la disposición directa de estos residuos en vertederos sea inaceptable debido a los potenciales riesgos ambientales [3]. Los problemas ambientales relacionados con la eliminación de TF y TD podrían ser en gran parte solucionados recuperando el aceite y los materiales colorantes absorbidos en las arcillas. En la actualidad, se está realizando un gran esfuerzo para encontrar alternativas viables para el uso de estos residuos, dando lugar a algunas soluciones muy prometedoras, sin embargo, las técnicas de preparación no son aplicables con suficiente garantía, calidad y rentabilidad. Por lo tanto, la solución más factible en este momento se centra en la recolección y eliminación de estos residuos por agentes autorizados, su empleo como materia prima por empresas de construcción (materiales de construcción, canteras...) y su reutilización como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales [21, 22, 30-33].

En este trabajo se propone obtener ladrillos de arcilla empleando residuos inorgánicos-orgánicos, tierras filtrantes o tierras decolorantes agotadas, como materias primas alternativas. El efecto de la incorporación de diferentes cantidades de residuos (0-30 % en peso) se ha evaluado mediante la determinación de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los ladrillos cocidos, junto con la caracterización microestructural.

2.-Experimental

2.1.-Materiales

La arcilla fue recogida en una cantera local ubicada en Bailen, Jaén (España). La arcilla empleada como materia prima se ha obtenido mediante la mezcla de tres tipos de arcilla en partes iguales: arcilla roja, amarilla y negra. Los residuos tierras filtrantes y decolorantes agotadas fueron suministradas por la empresa de refinación de aceites, Coosur S.A. Aceites del Sur, situada en Vilches, Jaén (España).

La preparación inicial de la arcilla consiste en el desmenuzamiento en molino de martillos para obtener un tamaño de partícula adecuado para pasar por un tamiz de 150 μm . Se ha adicionado a la arcilla diferentes cantidades de residuo (0-30 % en peso), mezclándose arcilla y residuo hasta obtener una buena homogeneización. En orden de obtener resultados comparativos, se han preparado diez muestras por serie. Los residuos tienen suficiente cantidad de aceite para que las mezclas tengan suficiente plasticidad y ausencia de defectos, principalmente grietas, en la etapa de moldeo por compresión en estado semiseco bajo presión de 54,5 MPa, usando una prensa de laboratorio uniaxial Mega KCK-30 A. También se han preparado mezclas libres de residuo como referencia. Las probetas conformadas tienen aproximadamente 60 mm de longitud, 30 mm de anchura y 10 mm de espesor. Después de ser conformada la pieza cerámica se somete a una etapa de secado durante 48 h a 110 °C y finalmente las muestras se cuecen en un horno eléctrico a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 950 °C durante 4 horas. Las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente por convección natural dentro del horno. Las muestras se denominan como A los ladrillos sin residuos, A-xTF las mezclas con tierras filtrantes y A-xTD las mezclas con tierras decolorantes, donde x denota el contenido en peso (%) de residuo en la matriz de arcilla.

2.2.- Técnicas de caracterización

Para determinar las fases cristalinas presentes se empleó un difractómetro Philips X'Pert Pro automático equipado con un monocromador primario de Ge (111). La composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos (XRF) usando un equipo Philips Magix Pro (PW-2440). El comportamiento térmico se determinó mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG-ATD) empleando un equipo Mettler Toledo 850° donde las muestras fueron puestas en el crisol de platino y calentadas a una velocidad de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. La determinación del contenido en materia orgánica se realizó según la norma ASTM D-2974 [34]. La temperatura de ignición fue 440 °C. La determinación de carbono, hidrógeno nitrógeno y azufre de las muestras se ha determinado por análisis químico elemental CNHS usando un equipo Thermo Finnigan Flash EA1112 CNHS-O por combustión a 950 °C en atmósfera de O₂. La potencia calorífica superior (PCS) de los residuos se determinó usando un calorímetro de bomba de oxígeno Parr 1341.

2.3.- Caracterización de las piezas conformadas

La pérdida de peso tras sinterización se obtiene pesando la pieza conformada tanto después de la etapa de secado a 110 °C como después de la etapa de cocción a 950 °C. Los valores de absorción de agua se determinaron por diferencia de peso entre las muestras secas y las muestras saturadas de agua (sumergidas en agua hirviendo durante 2 h), según la norma ASTM C373 [35]. La densidad aparente se determinó por el método de Arquímedes [35]. La compresión del ladrillo, es la carga unitaria aparente a la rotura, bajo un esfuerzo axial de compresión. Para este ensayo se tomaron seis probetas cocidas de cada muestra. El ensayo de resistencia a compresión se realizó siguiendo la norma UNE-EN 772-1[36], en una prensa de laboratorio Suzpecar CME 200 SDC. Se mide el área de las dos caras de apoyo y se realiza la media. Todas las probetas fueron sometidas a un esfuerzo normal progresivamente creciente, aplicando la carga centrada

en la cara superior de la probeta hasta la rotura. La resistencia a la compresión de cada probeta se obtendrá dividiendo la carga máxima entre la superficie media de sus dos caras de apoyo, siendo expresada en MPa con precisión de 0.1 MPa.

La microestructura de las piezas conformadas se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio de transmisión electrónica de alta resolución JEOL SM 840. Las muestras fueron puestas en una rejilla de aluminio y cubiertas por una capa de oro usando un metalizador iónico JEOL JFC 1100.

Para la determinación experimental de la conductividad térmica de los ladrillos conformados se empleó un analizador C-Therm TCi de Mathis Instruments Ltd. con sensor universal. El equipo está basado en la Técnica Modificada Transitoria de Fuente Plana. Utiliza un sensor de reflectancia de calor de un solo lado, interfacial, que aplica una fuente de calor constante y momentáneo a la muestra.

Por último, la lixiviación de los metales pesados contenidos en las muestras fue estudiada aplicando el método 1311 [37] establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). El extracto líquido obtenido después de la lixiviación es analizado mediante ICP-masas utilizando un equipo ICP-AES Agilent 7500.

3.- Resultados y Discusión

3.1.- Caracterización de las materias primas

La composición química obtenida por FRX de la arcilla y los residuos tierras filtrantes y tierras decolorantes agotadas se muestra en la Tabla 1. Antes del análisis de FRX, las muestras se calcinan a 950 ° C durante 4 h. La mezcla de arcilla muestra la composición típica esperada: rica en sílice, alúmina y óxido de calcio con una pequeña cantidad de K₂O, MgO (componentes menores de Ti y óxidos de Na), acompañada de una cantidad significativa de óxido de hierro (6,49% en peso), un agente fundente de alta temperatura, que es responsable del color oscuro en las piezas cocidas. El residuo TF contiene gran cantidad de sílice (64,2% en peso), óxido de manganeso (16,7% en peso) y alúmina (8,27% en peso) y menor cantidad de Fe₂O₃ (2,6% en peso), CaO (1,2% en peso) así como una baja cantidad de agentes fundentes, tales como óxidos alcalinos, Na₂O y K₂O. El residuo TD contiene principalmente sílice (82,2% en peso) con menores cantidades de alúmina (2,8% en peso), óxido de sodio (2.5wt%) y óxido férrico (2,2% en peso). En ambos residuos, como elementos minoritarios en muy baja proporción se encuentran algunos óxidos de metales pesados, tales como Cr₂O₃ (0,02% en peso). El residuo TD también contiene PbO (0,02% en peso). Por lo tanto, se deben realizar ensayos de lixiviación para identificar el impacto ambiental de los ladrillos que emplean como materia prima TF o TD.

Tabla 1. Composición química de la arcilla cocida, cenizas de TF y cenizas de TD

Contenido en óxidos (%)	Arcilla	Cenizas TF	Cenizas TD
SiO ₂	47.17	64.18	82.16
Al ₂ O ₃	12.51	8.27	2.84
Fe ₂ O ₃	6.49	2.58	2.19
CaO	13.52	1.15	0.63
MgO	2.11	16.62	0.25
MnO	0.05	0.04	0.03
Na ₂ O	0.31	0.43	2.47
K ₂ O	3.61	1.06	0.29
TiO ₂	0.78	0.26	0.54
P ₂ O ₅	0.14	0.43	0.34
SO ₃	1.58	0.15	0.06
Cr ₂ O ₃	-	0.016	0.018
NiO	0.0086	0.003	0.009
CuO	0.0017	0.002	0.001
ZnO	0.0082	0.005	0.004
Ga ₂ O ₃	0.0027	-	-
Rb ₂ O	0.017	0.006	0.001
SrO	0.043	0.009	0.01
ZrO ₂	0.035	0.022	0.009
Nb ₂ O ₅	0.0021	-	-
BaO	0.047	0.022	0.015
PbO	0.07		0.17
Cl	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-
LOI	10.6	27.0	53.5

El patrón de difracción de rayos X de la mezcla de arcilla en crudo (Figura 1a (1)) indica que contiene principalmente cuarzo (SiO₂), con la presencia de calcita (CaCO₃) y dolomita (CaMg (CO₃)₂). Se puede observar también trazas de filosilicatos como moscovita, ortoclasa, faujasita, albita y clorita. El patrón de difracción de rayos X de la arcilla cocida (Figura 1a (2)) muestra que está compuesta principalmente por cuarzo, con cantidades mucho menores y en proporciones similares de diversos aluminosilicatos,

calcita y hematita. El contenido de hematita de la arcilla cocida es más alto que el observado para la arcilla en crudo, lo que sugiere que parte de la hematita se forma a elevada temperatura, a expensas de los óxidos de hierro producidos por la descomposición de los filosilicatos.

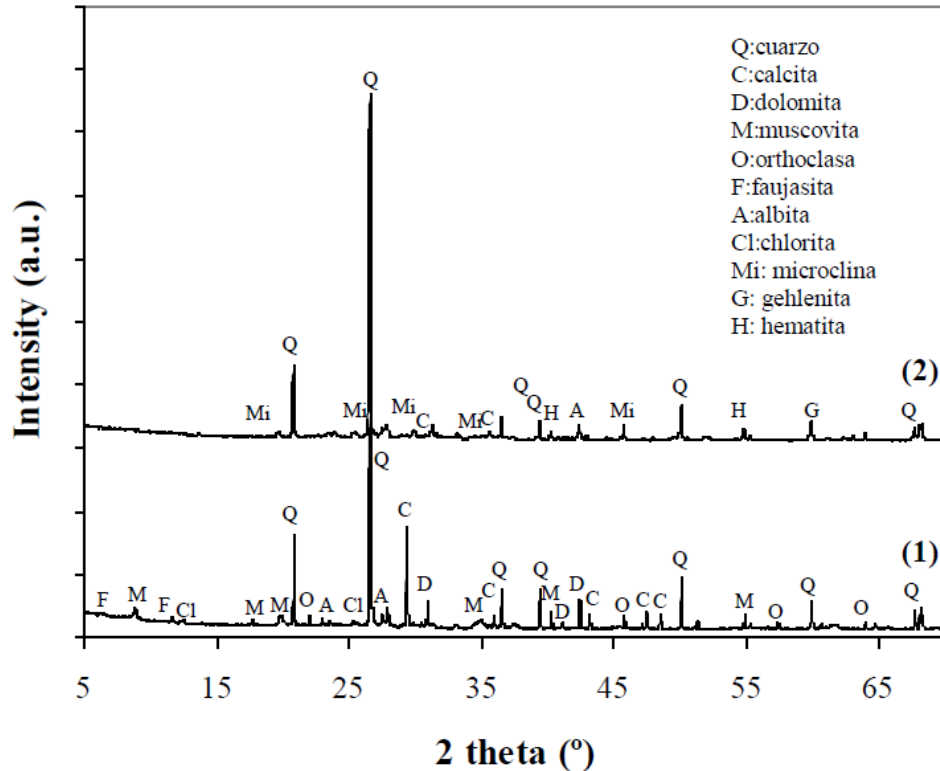


Figura 1. DRX de (1) arcilla cruda y (2) arcilla cocida.

El análisis elemental de las materias primas (Tabla 2) indica grandes cantidades relativas de carbono e hidrógeno en los residuos y un contenido de azufre menor, en comparación con la arcilla. El residuo TD contiene mayor cantidad de carbono e hidrógeno y no contiene azufre. El carbono e hidrógeno contenido en las muestras se asocia principalmente a la presencia de carbonatos y de materia orgánica. Por tanto, la pérdida de peso de TF (27,00 % en peso) y TD (53,5 % en peso) puede ser debida a la descomposición del aceite residual, la materia orgánica, 21,2% en peso para TF y 54,4% en peso para TD y a la presencia de calcita en las muestras.

Tabla 2. Contenido en material orgánica, análisis CNHS y potencia calorífica superior (PCS) de los materiales

Muestra	Contenido en M.O. ^(a) (%)	%C	% H	%N	%S	PCS (KJ/Kg)
Arcilla	3.50± 0.37	2.30 ± 0.004	0.50 ± 0.004	0.05 ± 0.0	0.03 ±0.008	-
TF	21.2 ± 0.11	13.95± 0.02	3.04± 0.02	0.07 ± 0.001	0.0018±0.007	6,117
TD	51.4± 0.18	35.08± 0.50	6.06 ± 0.08	0.03 ± 0.00	0	17,824

^(a)Determinado de acuerdo con la norma ASTM D-2974

La incorporación de estos residuos con alto contenido carbonoso podría proporcionar un aporte energético importante en el proceso de fabricación de los ladrillos cerámicos. Por lo general, en la fabricación de ladrillos se incluyen algunos materiales que contienen materia orgánica, como el coque o el orujo de oliva, que proporcionan algunas de las necesidades caloríficas. Las TF y las TD podrían utilizarse para este propósito, ya que contienen como promedio una potencia calorífica superior (PCS) de 6.117 kJ/kg y 17.824 kJ/kg, respectivamente (Tabla 2).

El comportamiento térmico de los residuos y la arcilla fue estudiado por ATG-ATD hasta la temperatura máxima de 1000 ° C. Los procesos más significativos de la pérdida de peso asociados a la fabricación de ladrillos de arcilla son agua físicamente adsorbida o libre, eliminación de agua por deshidroxilación de minerales de la arcilla y la descomposición del carbonato. La pérdida del agua agua libre se produjo principalmente a temperaturas inferiores a 100 °C, aunque el proceso se extiende hasta 200 °C en la muestra de arcilla (Figura 2a). Se observa un efecto endotérmico ATD en el rango de temperatura hasta 200 °C, y la pérdida de peso asociada a este proceso es 1,4 % en peso. En el rango de temperaturas de 200-600 °C , con pérdida de peso de 2,3 % se observan otros efectos térmicos asociados a la combustión de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos. La curva de ATD muestra un ligero pico endotérmico centrado a 565 °C que también podría asociarse a la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo. Por último, en el intervalo de 600 ° C a 800 ° C, la pérdida de peso del 7,8 % se debe probablemente a la descomposición de CaCO_3 , observándose un fuerte pico endotérmico a 750 ° C.

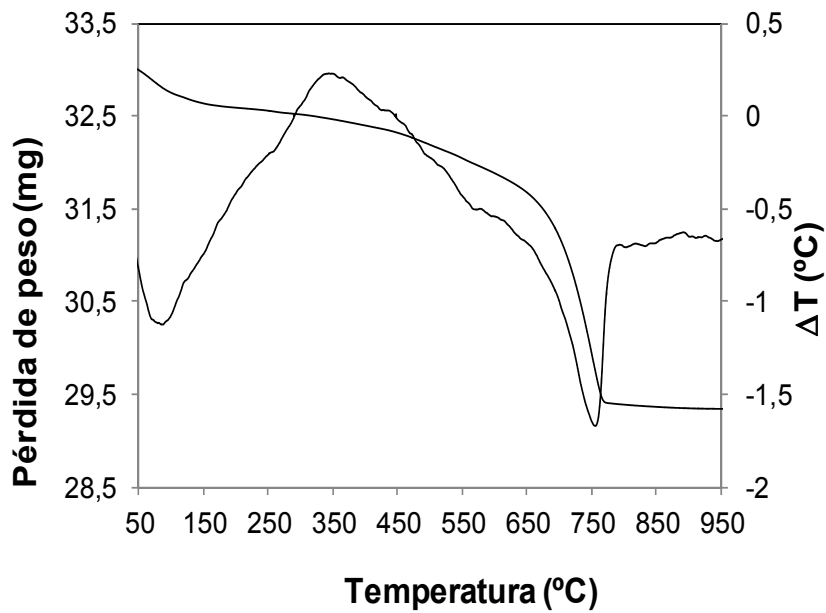


Figura 2 a. ATG-ATD de la arcilla cruda.

La curva de ATG-ATD de los residuos TF y TD es típica de un combustible sólido. En la curva DTA del residuo TF (Figura 2 b) se observan dos picos exotérmicos centrados a 375 y 450 °C asociados a la combustión de la materia orgánica. El efecto endotérmico a aproximadamente 820 °C se podría asociar a la descomposición de la calcita. El residuo combustiona completamente a 840 °C.

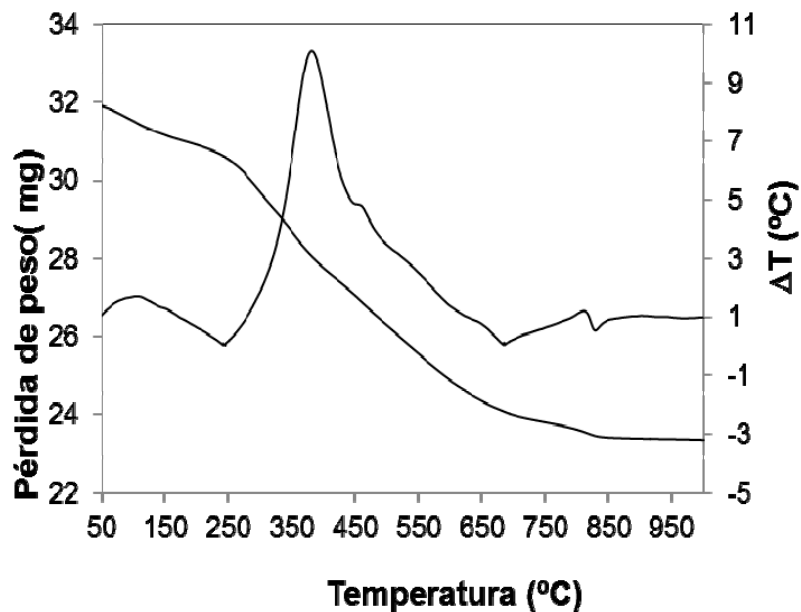


Figura 2 b. ATG-ATD del residuo tierras filtrantes

En la curva ATG-ATD del residuo TD (Figura 2c) se observa una descomposición gradual del residuo, evidenciando tres etapas de pérdida de peso por descomposición de la materia orgánica. El residuo combustiona completamente a 540 °C

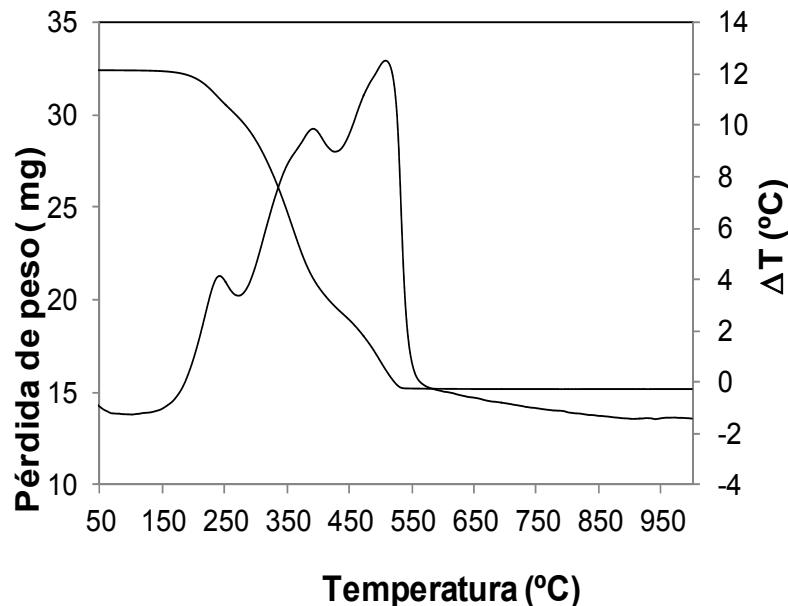


Figura 2 c. ATG-ATD del residuo tierras decolorantes

3.2.- Propiedades tecnológicas de los materiales conformados

Se han determinado las propiedades tecnológicas de ladrillos con diferentes proporciones de residuo TF o TD (0-30 % en peso). No se producen defectos como grietas después del proceso de cocción de las mezclas a 950 °C. Tampoco se observaron diferencias significativas de color entre el ladrillo de referencia que contenía sólo arcilla y las composiciones que contenían residuos TF o TD. A pesar del alto contenido en materia orgánica de los residuos tampoco se observa el defecto conocido como corazón negro debido a la combustión incompleta del carbón orgánico durante el proceso de cocción.

La pérdida de ignición (LoI) de los ladrillos después de la cocción a 950 °C está relacionada con la pérdida de humedad, con las reacciones de deshidroxilación de los minerales de la arcilla, la descomposición de carbonatos y la combustión de la materia orgánica presente en la arcilla y, principalmente, en los residuos (Figura 3). Los ladrillos de arcilla tienen una LoI del 10,99 %. La adición de TF o TD da lugar a mayores valores de LoI, aumentando este valor con la cantidad de residuo incorporado, siendo mayor este incremento con la adición de TD, debido al mayor contenido de materia orgánica de este residuo.

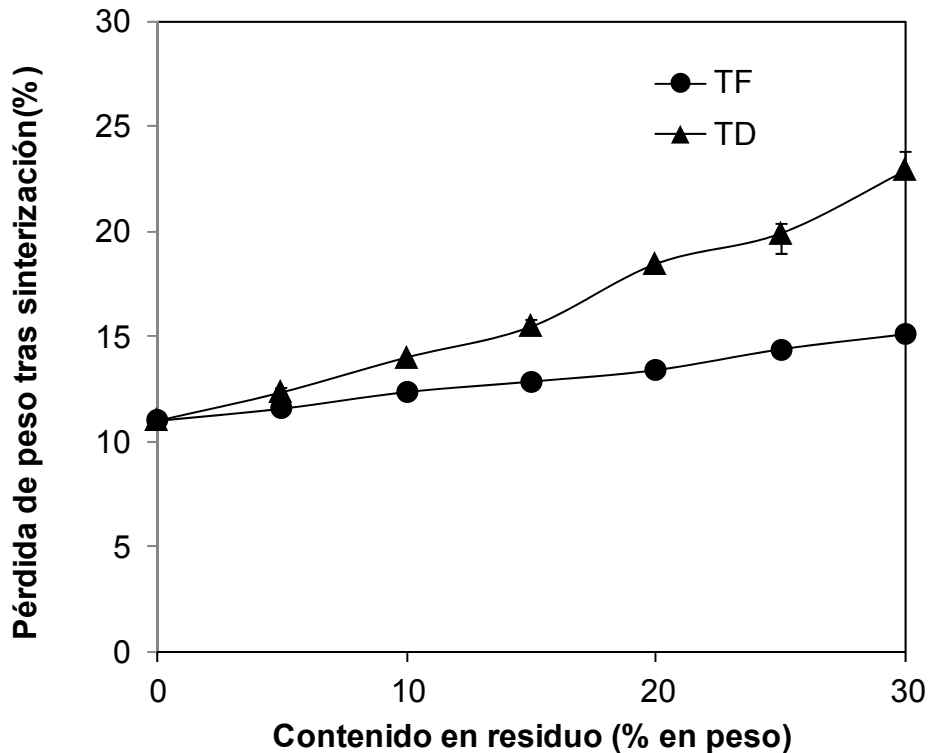


Figura 3. Variación de la pérdida de peso tras sinterización en función del contenido en residuo

La absorción de agua y la densidad aparente en función del contenido en residuo TF o TD se presenta en la figura 4. La densidad aparente del ladrillo de referencia conteniendo sólo arcilla fue 1.760 kg/m^3 . La adición de TF (5-30% en peso) produjo una disminución del 15,3% de la densidad aparente (1.488 kg/m^3), mientras que la adición de TD (5-30% en peso) produjo una mayor disminución de esta propiedad, reduciéndose el valor un 23,7% hasta 1.341 kg/m^3 , como se esperaba, debido al mayor contenido de materia orgánica en el residuo TD. Por lo tanto, la incorporación de TD produjo un mayor aumento en la porosidad total.

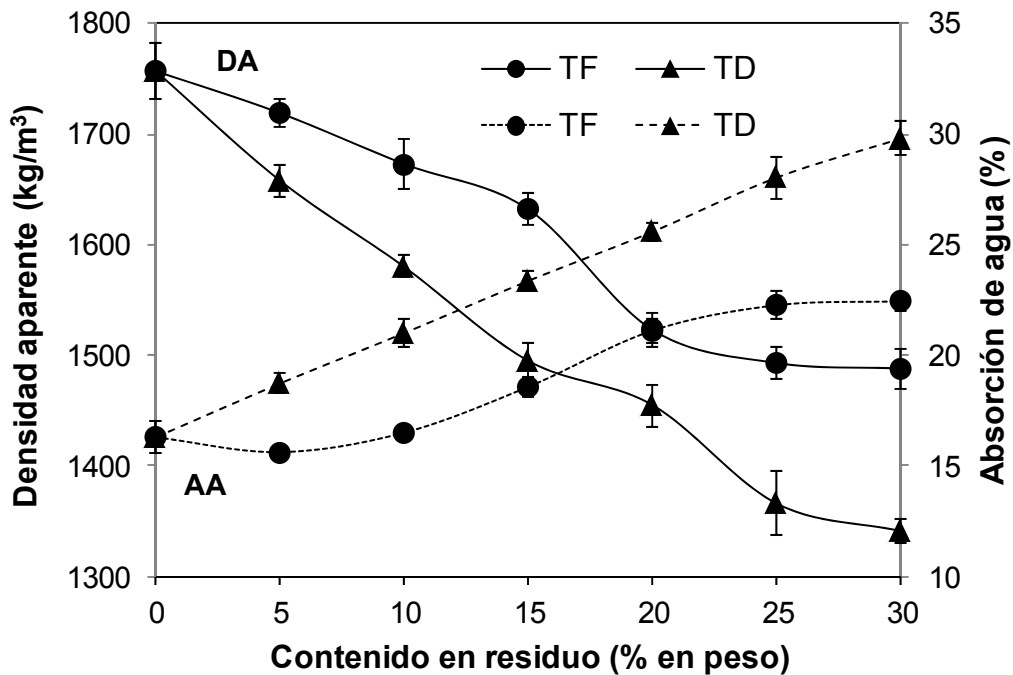
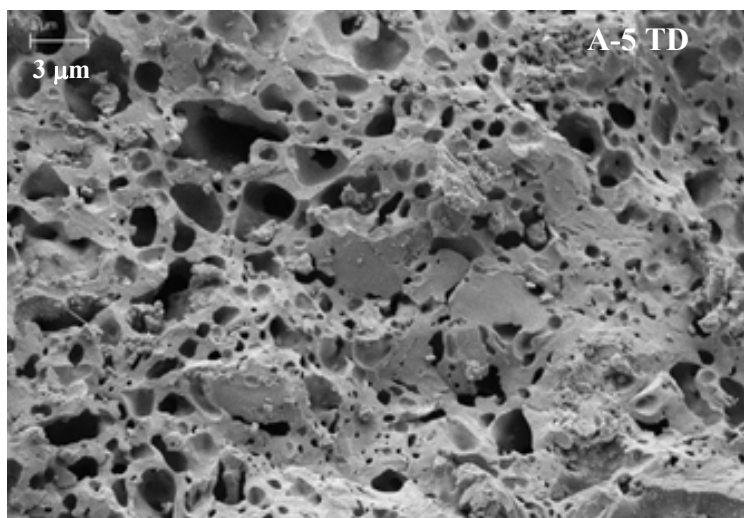
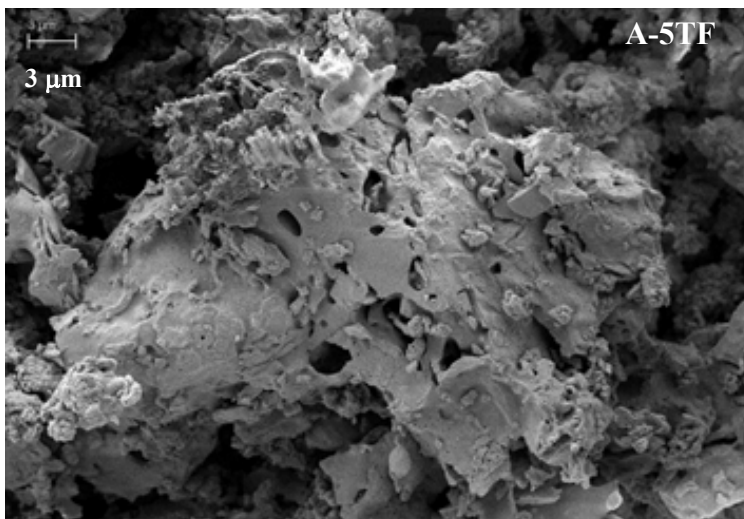
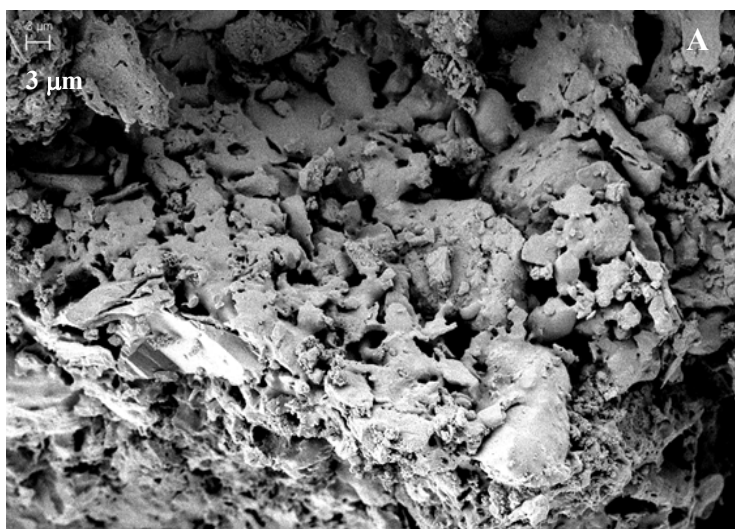


Figura 4. Densidad aparente (DA) y absorción de agua (AA) de los ladrillos cocidos en función de la adición de residuo (0-30 % en peso), TF o TD, a la arcilla.

La absorción de agua es un factor clave que afecta a la durabilidad del ladrillo y una medida indirecta de la porosidad abierta. La incorporación del residuo TF o TD produce un aumento de la absorción de agua de la arcilla (16,29%) (Figura 4). De hecho, un aumento en la cantidad de residuo, TF o TD genera una mayor liberación de CO₂ y, en consecuencia, una intensificación de la porosidad abierta. La incorporación de TD produce los mayores valores de absorción de agua, aumentando este parámetro hasta el 29.8% cuando se adicionó el 30% en peso del residuo. Los resultados obtenidos para la adición del residuo TF muestran que este residuo provocó los valores más bajos en la absorción de agua. La incorporación de hasta un 30% en peso de TF produjo un aumento de la absorción de agua, obteniendo valores de aproximadamente 22,5%. Por lo tanto, el contenido de residuo aumenta la porosidad abierta de las pastas cerámicas, siendo este aumento más pronunciado cuando se incorpora el residuo TD. La materia orgánica contenida en el residuo TF y TD se transformó durante el proceso térmico, provocando un aumento en la porosidad abierta de las pastas cerámicas [38]. Tal comportamiento refleja que el efecto de formación de poros formados en el material arcilloso por los residuos es mayor que el efecto fundente que aumenta en menor proporción la vitrificación final en el material de arcilla.

La microestructura de los ladrillos que contienen arcilla, TF o TD a 950 ° C ha sido estudiada por SEM. La Figura 5 ilustra las características generales de las microestructuras.



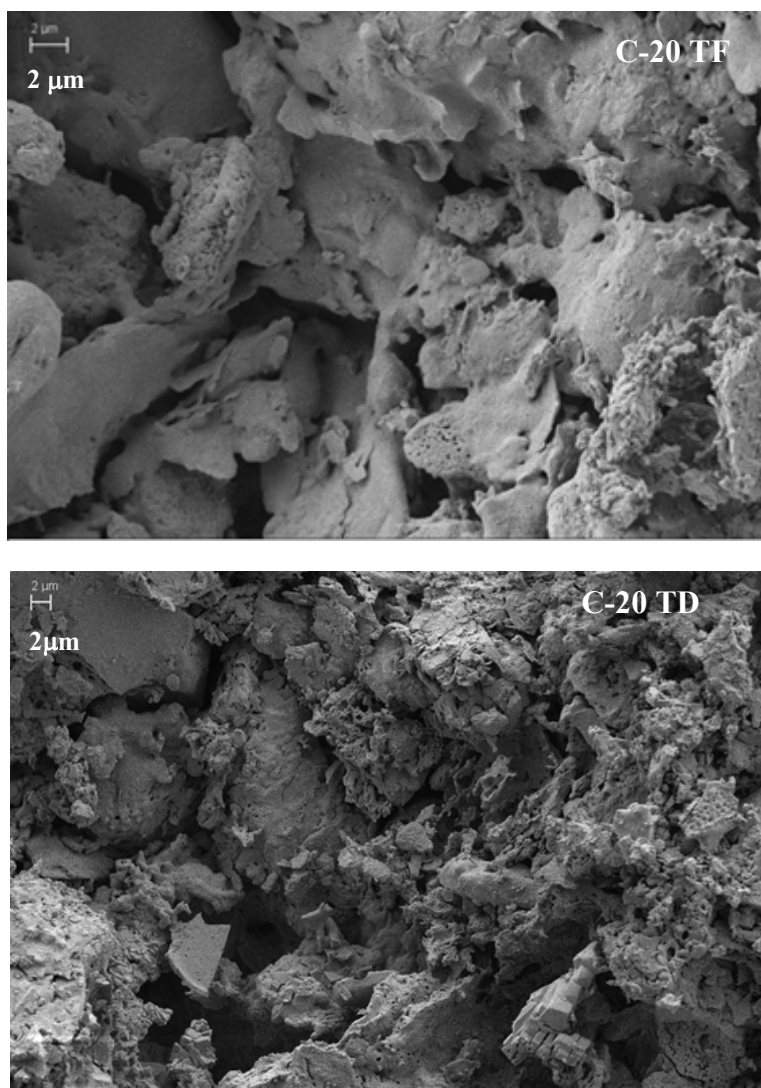


Figura 5. Micrografías SEM de los ladrillos sin residuos, ladrillos con un 5 % de TF, un 5% de TD, un 20 % de TF y un 20 % de TD.

Como se observa en las micrografías la porosidad de la arcilla tanto pequeña y cerrada (microporos), procedente de los poros intergranulares, como abierta (macroporos) debido a los poros situados en la superficie se ve modificada por la presencia del residuo TF o TD. La adición de pequeñas cantidades de TF o TD (5 o 10% en peso) apenas modifica la porosidad de la arcilla. Se puede ver una mayor proporción de poros cerrados esféricos y alargados, principalmente en las muestras que contienen el residuo TD. Por lo tanto, la adición de una pequeña proporción de residuo produce una mayor cantidad de fase vítrea, ya que la presión capilar debido a la tensión superficial en la fase líquida tiende a acercar a las partículas, lo que resulta en una porosidad más cerrada con poros esféricos aislados. Se puede observar un equilibrio entre la formación de poros y el efecto fundente de los residuos. Sin embargo, la incorporación de cantidades mayores de TF o TD (20% en peso o 30% en peso) produjo un aumento considerable de la porosidad abierta como se

esperaba de acuerdo con los datos de absorción de agua, debido a un predominio del efecto de la formación de poros. La morfología es menos compacta, con una densidad inferior y una estructura peor desarrollada. La incorporación de cantidades elevadas de TF o TD aumentó la porosidad abierta como resultado de la conexión de macroporos (Figura 5) y produjo poros más grandes debido a la combustión del aceite, materia orgánica y calcita, contenidos en los residuos.

La reducción de la conductividad térmica de los ladrillos es un factor clave para conseguir un ahorro potencial de energía en las edificaciones. Una de las formas más efectivas para disminuir la conductividad térmica de ladrillos cerámicos tradicionales se logra mediante el aumento de su porosidad, incorporando distintos combustibles orgánicos formadores de poros [39, 40]. La densidad aparente es un factor importante que gobierna la conductividad térmica de los sólidos en general. La disminución de la densidad aparente a su vez conduce a un aumento en la porosidad total de las muestras, disminuyendo su conductividad térmica. Todos los valores de conductividad térmica obtenidos con las muestras que contienen el residuo TF o TD son más bajos que el valor de conductividad en la muestra control que contiene un 100 % en peso de arcilla (0.990 W/mK) (Figura 6). La adición del 5% en peso de TF produjo una disminución en la conductividad térmica del 4,9 % mientras que la incorporación del 20% en peso de TF redujo esta propiedad hasta el 22,2%. Sin embargo, la adición del residuo TD produjo una mayor disminución de la conductividad térmica, siendo del 7,3% cuando se adicionó el 5 % en peso del residuo y aumentó hasta un 24,5% cuando se agregó el 20% en peso del mismo. Las muestras que contienen el residuo TD tenían menor densidad aparente y mayores valores de absorción de agua que las muestras conteniendo TF. Además, las muestras que contienen TD tienen un mayor contenido de fase amorfa (Figura 5) que reduce la conductividad térmica. Ciertos estudios [41] indican que, en los materiales que tienen la misma composición química, aquellos con fases cristalinas exhiben mayor conductividad térmica que los que contienen fases amorfas o vitreas. Por lo tanto, aunque la densidad aparente es el factor determinante en la conductividad térmica, otros factores afectan a la conductividad térmica en un menor grado, como la composición mineralógica o la microestructura de los ladrillos [42-44].

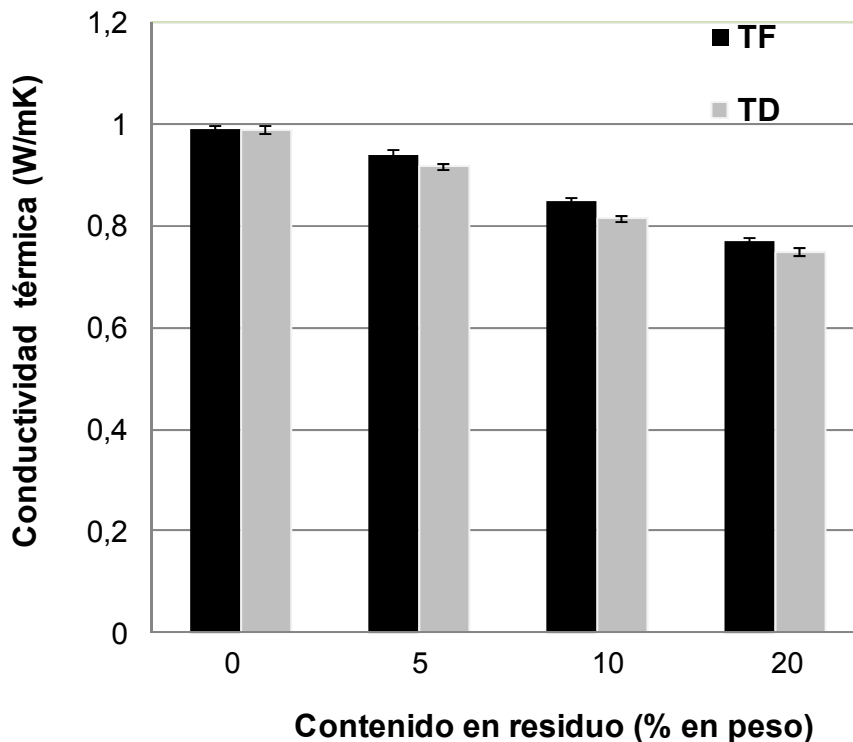


Figura 6. Conductividad térmica de los ladrillos en función del contenido en residuo

En la industria cerámica es fundamental mejorar el aislamiento térmico de los ladrillos cerámicos, sin perjudicar sus propiedades mecánicas. Una de las desventajas resultantes de la utilización de aditivos aligerantes, que aumentan la porosidad al quemarse durante la fase de cocción, es el deterioro de las propiedades mecánicas de los ladrillos que tienen funciones estructurales en edificios. El impacto de la adición de TF o TD en la resistencia a la compresión de las muestras cocidas depende de la cantidad y tipo de residuo (Figura 7). Los valores de resistencia a la compresión disminuyeron con la adición de TF o TD. Se puede observar que la adición del 5% en peso de TF o TD no produce una disminución en la resistencia a la compresión. Este mantenimiento de la resistencia a la compresión puede estar relacionado con la presencia de cantidades óptimas de fase vítrea y porosidad cerrada, que es mayor en las muestras con bajo contenido en residuo como indican las micrografías SEM. La adición del 20% en peso de TF o TD disminuyó la resistencia a la compresión un 37,9% y 46,9%, respectivamente, obteniéndose valores de 29,8 MPa y 25,5 MPa, respectivamente. El valor mínimo se obtuvo para el contenido más alto en residuo TF o TD, 30% en peso. En las muestras con alto contenido en residuos, un aumento en la porosidad abierta, ya que en los poros angulares y en las fisuras en los bordes de los poros pueden concentrarse presiones, causó una disminución en la resistencia mecánica de los ladrillos. La adición del residuo TD produjo una disminución superior en la resistencia a la compresión, ya que estas muestras tienen menor densidad aparente (mayor porosidad total) y una mayor absorción de agua (mayor porosidad abierta) que aquellos en los que se incorporó el residuo TF.

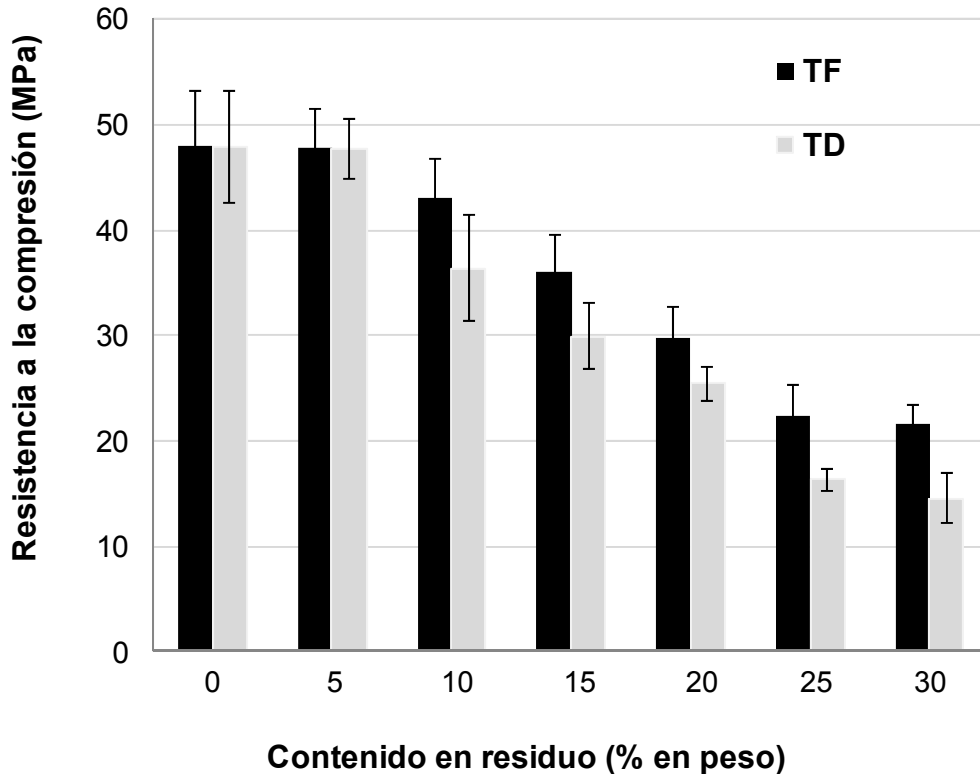


Figura 7. Resistencia a la compresión de los ladrillos en función del contenido en residuo

Los metales pesados en el medio ambiente pueden tener efectos nocivos sobre la salud humana y animal. Con el fin de evaluar el impacto ambiental de los ladrillos, la lixiviación de metales pesados es un índice importante para evaluar el comportamiento de adsorción y el efecto de inmovilización. La tabla 3 muestra los resultados del ensayo de lixiviación de metales pesados del ladrillo de referencia y de los ladrillos que contienen el residuo TF o TD. En general, como puede verse, los ladrillos de arcilla con TF (20% en peso) o TD (20% en peso) dan lugar a unas concentraciones de metales pesados que están muy por debajo de los límites prescritos establecidos por la USEPA y la legislación española sobre disposición de residuos peligrosos [45]. Estos residuos pueden clasificarse como aceptables en vertederos o residuos inertes y no-peligrosos. Por lo tanto, los test de lixiviación indicaron un alto grado de inmovilización de los metales pesados, sugiriendo que la incorporación de TF o TD en productos cerámicos es un método eficiente de inertización.

Tabla 4. Resultados del test TCLP (ppm) de muestras de arcilla, arcilla con un 20 % de TF y arcilla con un 20% de TD; y la concentración máxima permitida de contaminantes para residuos no peligrosos acordes con la legislación US-EPA

Componente (ppm)	Muestra			Límites US-EPA (ppm)
	A	A-20TF	A-20TD	
As	0.025	0.014	0.011	5
Ba	0.230	0.100	0.114	100
Cd	0.001	0.002	0.005	1
Co	0.050	0.0234	0.029	-
Cr	0.259	0.001	0.037	5
Cu	0.022	0.002	0.008	5
Ni	0.139	0.480	0.288	-
Pb	2.665	0.008	0.005	5
Sb	0.0014	0.0006	0.014	-
Se	0.0046	0.0020	0.0032	1
Sn	0.0003	0.0014	0.0018	-
V	0.013	0.073	0.088	-
Hg	0.00009	0.00005	0.00005	0.2
Zn	0.561	181.14	48.59	300

4. Conclusiones

Este trabajo propone soluciones sostenibles que utilizan residuos y arcilla natural como materia prima para la producción de una cerámica sostenible, respetuosa con el medio ambiente y con menor conductividad térmica

Los resultados de esta investigación muestran que los residuos, tierras filtrantes y tierras decolorantes agotadas se pueden utilizar como agentes formadores de poros en la matriz arcillosa, debido al alto contenido de materia orgánica; que además aporta un beneficio energético en la etapa de cocción de ladrillos, confirmada por los altos valores de PCS de los residuos.

Las propiedades tecnológicas indican que la incorporación a la matriz arcillosa de hasta un 10% en peso de TF o TD produce ladrillos con buenos resultados: la densidad aparente, la resistencia mecánica y la conductividad térmica disminuyen produciéndose un aumento de la porosidad total y de la absorción de agua, con respecto al ladrillo de arcilla pura. Los ladrillos que incorporan TF presentan mejores propiedades tecnológicas que aquellos que incorporan TD. Estos resultados confirman el equilibrio entre el papel de los residuos como agentes formadores de poros y el efecto proporcionado por la capacidad de fusión, como fuente de sílice. La adición de pequeñas cantidades de

residuo producen ladrillos con mayor porosidad cerrada y mayor contenido de fase vítrea, como se observa en las micrografías SEM.

La adición del 20 % de TF o 20% de TD da lugar a ladrillos con alta resistencia mecánica (30-25 MPa, respectivamente), con valores que caen dentro del rango exigido por las normas UNE, sin embargo estos ladrillos presentan valores de absorción de agua elevados (21,1 -25,5%, respectivamente) como resultado de la conexión de macroporos y la predominio del efecto formador de poros de los residuos.

El reciclaje de estos residuos industriales puede ser una solución económica y tecnológica atractiva debido a la reducción de los costos relacionados con los bajos precios de los residuos industriales; la reducción de los costes de deposición de residuos; y del ahorro de energía durante el proceso de cocción.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Coosur S.A. Aceites del Sur por el suministro de los residuos tierras filtrantes y tierras decolorantes y a los Servicios Técnicos de la Universidad de Jaén por la ayuda en la determinación de algunas de las propiedades de las muestras. El apoyo económico de la Junta de Andalucía al grupo de investigación TEP-222 también es de agradecer.

Referencias

- [1] Comisión Mundial sobre Ambiente y Desarrollo (Comisión Brundtland), 1987.
- [2] EU Energy and Transport in Figures. Statistical Pocket Book 2007- 2009.
- [3] Proposal for a recast of the EPBD. Impact Assessment. COM (2008) 755, SEC (2008) 2821.
- [4] European Commission, Directorate-General for Research, Industrial Technologies, Unit G-2 – New generation of products, Energy – Efficient Buildings PPP, Multi-annual Roadmap and Longer Term Strategy, 2010.
- [5] European Commission, Report from the commission to the council and the european parliament on implementation of the community waste legislation. COM 2006, 406[final,Brussels], 2006.
<http://www.ec.europa.eu/environment/waste/reporting/index.htm>.
- [6] X. Elias-Castell. Reciclaje de residuos Industriales. Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora. Ed. Díaz de Santos, 2009.
- [7] J. Sorvary, By-products in earth construction-environmental assessments, J. Environ. Eng. 29 (2003) 37-46.
- [8] M.C. Shinzato, R. Hypoloto, Solid waste from aluminium recycling products: characterization and reuse of its economically valuable constituents, Waste manage. 25 (2005) 37-46.
- [9] A.M. Segadães, Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes, Adv. Appl. Ceramics 105 (2006) 46-54.

- [10] W. Lee, A.R. Boccaccini, J.A. Labrincha, C. Leoneli, C.H. Drumond III, C.R. Cheeseman, Green engineering: ceramic technology and sustainable development, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 86 (2007) 18-25.
- [11] R. Caligaris; N. Quaranta; M. Caligaris; E. Benavidez, Non traditional raw material in ceramic industry, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39 (2000) 623-626 (in Spanish).
- [12] V. Duchan, T. Kopar. Sawdust and paper-making sludge as pore forming agents for lightweight clay bricks source. *Ind. Ceram.* 21 (2001) 81.
- [13]. I. Demir. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Manage.* 28 (2007) 622.
- [14] I. Demir. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Build. Environ.* 41 (2006) 1274
- [15] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, M. M. Ribeiro and F. A. N. Silva. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 2007.
- [16] H. Mekki, M. Anderson, M. Benzina, E. Ammar. Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 308.
- [17] D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarjo, F.J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, F.A. Corpas-Iglesias. Incorporation of coffee grounds into clay brick production. *Adv. Appl. Ceram.* 110 (2011) 225.
- [18] C. Martínez-García, D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, F.A. Corpas-Iglesias. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *J. of Envir. Manag.* 95 (2012) S-343.
- [19] D. Eliche-Quesada, C. Martínez-García, M.L. Martínez-Cartas, M.T. Cotes-Palomino, L. Pérez-Villarjo, N. Cruz-Pérez, F.A. Corpas-Iglesias. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 270.
- [20] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, F.I. Iglesias-Godino, Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing, *Constr. Build. Mater.* 34 (2012) 275–284.
- [21] D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo.; F.J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, F.A. Corpas-Iglesias, Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick, *Fuel Proc. Techn.* 103 (2012) 166-173.
- [22] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, Utilisation of spent filtration earth or spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products, *Ceram Int.* 40 (2014) 16677-16687.
- [23] L. Barbieri, F. Andreola, I. Lancellotti, R. Taurino, Management of agricultural biomass wastes: preliminary study on characterization and valorization in clay matrix bricks, *Waste Managem.* 33 (2013) 2307-2015.
- [24] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, F.J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, F.A. Corpas-Iglesias. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *J. Environ. Manag.* 95 (2012) S-349.

- [25] R.C.C. Monteiro, C.F. Figueiredo, M.S. Alendouro, M.C. Ferro, E.J.R. David, M.H.V. Fernández. Characterization of MSWI bottom ashes towards utilization as glass raw material. *Waste Manag.* 28 (2005) 1119.
- [26] I. Merino, L.F. Arévalo, F. Romero. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Manag.* 25 (2005) 1046.
- [27] K.L. Lin. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1810.
- [28] C. Fernández-Pereira, J.A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90 (2011) 220.
- [29] J.A. Cusidó, L.V. Cremades, Environmental effect of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies, *Waste Managem.* 32 (2012) 1202-1208.
- [30] B. Peng-Lim, G. Shangeetha, M. Gaanty Pragas, M.H.A. Dafaalla, Ultrasound aided in situ transesterification of crude palm oil adsorbed on spent bleaching clay, *Energ. Convers Manage.* 52 (2011) 2081-2084.
- [30] V. Mymrine, M.J.J.S. Ponte, H.A. Ponte, N.M.S. Kaminari, U. Pawlowsky, G.J.P. Solyon, Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication, *Const. Build. Mat.* 41 (2013) 360-364
- [31] M.J. Ribeiro, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira, J.A. Labrinca, Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies, *Ceram. Int* 28 (2002) 319-329.
- [32] R.J. Galán-Arboledas, A. Merino, S. Bueno, Use of new raw materials and industrial wastes to improve the possibilities of using materials from Bailén (Jaén, southern Spain), *Mater. Construcc.* 63 (2013) 553-568
- [33] D. Eliche-Quesada, F.J. Iglesias-Godino, L. Pérez-Villarejo, F.A. Corpas-Iglesias, Recycling of different spent earth from filtration in the production of ceramic materials, in: C. Jeremy Cullery (Eds), *Recycling Technological systems, management practices and environmental impact*, New York: Nova Science Publishers Inc; 2013, pp.177-192.
- [34] ASTM D-2974, Standard test method for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils, 1987.
- [35] ASTM, 1994a. ASTM C373 – Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. American Society for Testing and Materials.
- [36] UNE EN 772-1:2002, Methods of test for masonry units - Part 1: Determination of compressive strength.
- [37] U.S. EPA Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Federal Register, Washington, DC, 51, 61: 11798-11877 (1990).
- [38] C.H. Weng, D.F. Lin, P.C. Chiang, Utilization of sludge as brick materials, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 679-685.
- [39] M. Sutcu, S. Akkurt, The use of recycled paper processing residues in making porous bricks with reduced thermal conductivity, *Ceram. Int* 35 (2009) 2625-2631.

- [40] M. Sutcu, J.J. del Coz Díaz, F.A. Álvarez Rabanal, O. Gencel, S Akkurt, Thermal performance optimization of hollow clay bricks made up of paper waste, *Energ Buildings* 75 (2014)96-108.
- [41] T.Z. Harmathy, Thermal properties of concrete at elevated temperatures, *J. Mater.* 5 (1970) 47–74.
- [42] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature, *Ceram Int* 36 (2010) 1951-1959.
- [43] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, G. Silva, Thermal conductivity of traditional ceramics. Part II. Influence of mineralogical composition, *Ceram Int* 36 (2010) 2017-2024.
- [44] M.L. Gualtieri, A.F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, Thermal conductivity of fired clays: Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 269-275.
- [45] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Orden AAA/ 661/2013 sobre eliminación de residuos en vertederos. MAM, BOE no. 97 23/4/2013. Spain. <http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2013-429