



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias

Programa de doctorado: Química y Tecnologías Químicas. Materiales y Nanotecnología

TESIS DOCTORAL

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y URBANOS
MEDIANTE LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS
FERRIMAGNÉTICOS CON ALTA RESISTENCIA MECÁNICA

Autor: M^a Isabel González Triviño

Directores: José Pascual Cosp

M^a Belén Moreno Morales

Tutor: José Ramón Ramos Barrado

2019



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: María Isabel González Triviño

 <https://orcid.org/0000-0002-0012-2425>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



A mis padres, Enrique e Isabel



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



AGRADECIMIENTOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Agradecimientos.

En primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. José Pascual Cosp y la Dra. Belén Moreno Morales, por aceptar dirigir esta investigación, proveerme de los recursos necesarios para su desarrollo y por estar siempre disponibles, especialmente cuando el tiempo apremiaba.

Mil gracias Pepe por haberme guiado en este largo camino, por tu apoyo y confianza en todo momento, por despertar mi curiosidad investigadora más allá de la materia de Tesis y aclararme las muchas dudas surgidas durante el proceso. Gracias por pasarte horas sentado a mi lado delante del microscopio electrónico de barrido, enseñándome su manejo y a interpretar las imágenes. En los seis años que hemos compartido desde mi Proyecto Fin de Carrera no he dejado de aprender gracias a ti, no solo sobre ciencia sino sobre todo respecto a la forma de ver la vida.

Belén, muchísimas gracias por tu inagotable paciencia, por proporcionarme los medios y el apoyo que he precisado durante toda la investigación y por buscar siempre tiempo para ayudarme por muy ocupada que estuvieras. Te agradezco las muchas horas empleadas en los ensayos de resistencia a la rotura por flexión y lo mucho que he aprendido contigo del comportamiento mecánico de los materiales.

Quiero agradecer a mi tutor de Tesis, el Dr. José Ramón Ramos Barrado que siempre ha estado disponible cuando lo he necesitado y dispuesto a solucionar cualquier barrera burocrática con la mayor prontitud.

A la Dra. Mónica Benítez Guerrero debo agradecerle su inestimable y desinteresada ayuda en cada paso de esta investigación. Tus consejos, colaboración y ánimo han sido de enorme importancia para mí.

Gracias a la Dra. M^a Antonia Señarís Rodríguez y al Dr. Ramón Artiaga, de la Universidade da Coruña, por su colaboración en el análisis magnético y el análisis térmico de las muestras, respectivamente; al Dr. David Sales Lériada, de la Universidad de Cádiz, por su gran ayuda con la microscopía electrónica de transmisión; y al Dr. Juan B. Carda Castelló, de la Universitat Jaume I, sin cuya colaboración no se hubieran podido fabricar las muestras vitrocerámicas.

Quisiera también dar las gracias a los técnicos de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga por su colaboración en la caracterización de materiales de partida y productos obtenidos. A la Dra. María Dolores Márquez por hacer todo lo que estaba en su mano para la obtención de resultados en el ensayo de adsorción/desorción de N₂; a la Dra. Laura León por su diligencia en la determinación de XRD de las infinitas muestras caracterizadas; a la Dra. María del Valle Martínez por los análisis de XPS; a Dña. Rocío González y a Dña. Lourdes Salcedo por las determinaciones de XRF y los análisis ICP-MS; y a D. Gregorio Martín por su ayuda y consejo en los ensayos de SEM.

No puedo olvidarme de los compañeros con los que he coincidido durante estos años de laboratorio, Cristina, Antonio R., Antonio D, Margarita, Teresa, gracias por los

buenos momentos que hemos pasado, que han ayudado a relajarme en los momentos más duros. Y por supuesto quiero agradecer al Dr. Jesús Cifuentes, sin cuya colaboración en el laboratorio hubiese sido complicado completar esta investigación.

Este trabajo ha sido posible gracias a la sólida base de conocimientos de materiales cerámicos que durante años desarrollaron investigadores como el Dr. Salvador de Aza, cuyo trabajo con lodo rojo ha sido primordial en el proyecto de investigación planteado para la elaboración de esta tesis doctoral.

Y por último, pero más importante, a mi familia. Gracias por apoyarme en los momentos más bajos, por soportarme cuando la tensión me supera y el mal humor se hace dueño de mí. Gracias a mis padres por animarme siempre a seguir adelante, por enseñarme a no rendirme en ningún momento, por ayudarme a poder finalizar esta Tesis sin financiación alguna, sin vosotros hubiera sido imposible. A mi hermano no sabré nunca cómo agradecerle que me haya regalado a esas dos princesas que tengo por sobrinas y que siempre me sacan una sonrisa, aunque a veces no haya podido dedicarles todo el tiempo que quisiera. Todo esto os lo debo a vosotros.

ÍNDICE DE CONTENIDOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Agradecimientos.	VII
Índice de contenidos.	XI
Objetivos.	XVII
Capítulo 1. Introducción.	1
1.1. Materiales cerámicos.	3
1.2. Residuos y medio ambiente.	4
1.3. Fabricación de materiales cerámicos de alto valor añadido a partir de residuos.	5
Referencias del Capítulo 1.	6
Capítulo 2. Materiales de partida.	9
2.1. Origen.	11
2.2. Lodo rojo.	11
2.3. Residuos procedentes de la industria del granito.	13
2.4. Calcín de vidrio.	14
2.5. Concha de mejillón.	15
2.6. Cenizas de central térmica.	15
2.7. Caolín.	16
Referencias del Capítulo 2.	17
Capítulo 3. Metodología y técnicas de caracterización.	23
3.1. Fabricación de probetas cerámicas.	26
3.1.1. Preparación de los materiales de partida y determinación de formulaciones.	26
3.1.2. Conformación de la pieza.	28
3.1.3. Secado.	28
3.1.4. Cocción.	29
3.1.5. Acabado.	30
3.2. Fabricación de fritas.	31
3.3. Métodos de ensayo para caracterización experimental. Equipos empleados.	32
3.3.1. Caracterización composicional, morfológica y estructural.	32
A. Fluorescencia de rayos X.	32
B. Calcimetría Bernard.	32
C. Análisis químico elemental.	32
D. Difracción de rayos X.	33
E. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad.	33

Índice de contenidos

F. Microscopía electrónica de barrido.	34
G. Microscopía electrónica de transmisión.	34
H. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	35
I. Adsorción/Desorción de N ₂ .	35
3.3.2. Caracterización mecánica.	35
A. Determinación de la resistencia a la flexión.	35
B. Determinación de dureza y tenacidad a la fractura.	36
3.3.3. Estudio de estabilidad estructural. Ensayo de lixiviación.	37
3.3.4. Caracterización térmica y magnética.	37
A. Análisis térmico.	37
B. Determinación del ciclo de histéresis.	38
Referencias del Capítulo 3.	38
Capítulo 4. Caracterización de materiales de partida.	39
4.1. Lodo rojo.	41
4.2. Residuos procedentes de la industria del granito.	42
4.2.1. Granito flameado.	42
4.2.2. Lodo de corte de granito.	43
4.3. Calcín de vidrio.	44
4.4. Concha de mejillón.	45
4.5. Cenizas de central térmica.	47
4.5.1. Cenizas volantes.	47
4.5.2. Cenizas de cenicero.	48
4.6. Caolín.	49
Referencias del Capítulo 4.	50
Capítulo 5. Caracterización de productos.	51
5.1. Serie LGV.	53
5.1.1. Difracción de rayos X.	53
5.1.2. Capacidad de absorción de agua.	54
5.1.3. Densidad total.	55
5.1.4. Porosidad abierta.	56
5.1.5. Microscopía electrónica de barrido.	57
5.1.6. Análisis de lixiviados.	59
5.1.7. Resistencia a la rotura por flexión.	61
5.1.8. Dureza.	62

Conclusiones de la Sección 5.1.	63
Referencias de la Sección 5.1.	64
5.2. Serie LKV.	67
5.2.1. Difracción de rayos X.	67
5.2.2. Capacidad de absorción de agua.	68
5.2.3. Densidad total.	69
5.2.4. Porosidad abierta.	70
5.2.5. Microscopía electrónica de barrido.	70
5.2.6. Análisis de lixiviados.	73
5.2.7. Resistencia a la rotura por flexión.	74
5.2.8. Dureza.	77
Conclusiones de la Sección 5.2.	78
Referencias de la Sección 5.2.	80
5.3. Serie SMC.	83
5.3.1. Caracterización térmica de la formulación en verde.	83
5.3.1. Difracción de rayos X.	84
5.3.2. Caracterización físico-química y mecánica.	84
5.3.3. Microscopía electrónica de barrido.	85
5.3.4. Adsorción/Desorción de N ₂ .	87
5.3.5. Análisis de lixiviados.	87
5.3.6. Caracterización termomecánica.	88
5.3.7. Análisis magnético.	90
Conclusiones de la Sección 5.3.	92
Referencias de la Sección 5.3.	93
5.4. Serie FV.	95
5.4.1. Fluorescencia de rayos X.	95
5.4.2. Difracción de rayos X.	96
5.4.6. Dureza y tenacidad.	97
5.4.3. Microscopía electrónica de transmisión.	98
5.4.5. Caracterización magnética.	100
5.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	102
5.4.7. Análisis térmico.	102
5.4.8. Análisis de lixiviados.	103



Índice de contenidos

5.4.9. Cristalización de FV4.	104
Conclusiones de la Sección 5.4.	106
Referencias de la Sección 5.4.	107
Conclusiones finales.	113
Anexos.	119
Anexo A. Diagramas de equilibrio de fases.	119
Serie LGV.	120
Serie LKV.	122
Serie SMC.	124
Serie FV.	126
Referencias del Anexo A.	128
Anexo B. Difractogramas de las series LGV y LKV.	129
Serie LGV.	129
Serie LKV.	133
Referencias del Anexo B.	137
Anexo C. Análisis de lixiviados de las series LGV y LKV.	139
Serie LGV.	140
Serie LKV.	142
Referencias del Anexo C.	144
Anexo D. Diagramas de gresificación de las series LGV y LKV.	145
Serie LGV.	145
Serie LKV.	146

OBJETIVOS



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta investigación es diseñar y desarrollar tecnología que permita la fabricación de materiales cerámicos cuyo comportamiento físico-químico, mecánico, magnético y cuya estabilidad frente a la lixiviación garanticen la valorización de los residuos industriales y urbanos que constituyen sus materias primas.

Los materiales fabricados deben cumplir con los términos y requisitos de la normativa vigente al respecto y poseer características que supongan un alto valor añadido de dichos productos. Específicamente, deberán presentar algunas de las siguientes propiedades:

- Resistencia mecánica. Elevados valores de resistencia a la rotura por flexión, dureza y tenacidad a la fractura.
- Resistencia térmica. Estabilidad frente a cambios de temperatura en condiciones ambientales ordinarias.
- Resistencia química. Estabilidad frente a agentes químicos de uso doméstico e industrial especificados en la normativa vigente.
- Carácter magnético. Relacionado con el ciclo térmico y la formulación.
- Microestructura y características adecuadas para aplicaciones específicas:
 - a) Adhesión de microorganismos. Aplicación en tratamiento de aguas residuales, bioremediación y biofiltración.
 - b) Soporte de catalizadores. Área superficial y rugosidad apropiadas.
 - c) Escudo frente a radiaciones. Comportamiento ferrimagnético blando.
 - d) Adsorbente. Metales pesados y/o elementos tóxicos o peligrosos.

Objetivos



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales cerámicos.

1.2. Residuos y medio ambiente.

1.3. Fabricación de materiales cerámicos de alto valor añadido a partir de residuos.

Referencias del Capítulo 1.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos inorgánicos o soluciones complejas, constituidos por elementos metálicos y no metálicos unidos entre sí principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes, generalmente frágiles.

En la actualidad, se impone abandonar la idea de que los cerámicos son productos resultantes de procesar la arcilla como materia prima introduciendo diferentes constituyentes en su composición, y proporcionar al producto de características muy variables en función estos constituyentes y de los rangos de presión y temperatura alcanzados en el procesado.

Dentro del extenso conjunto de ramas de actividad que abarca el sector cerámico, el subsector de las baldosas cerámicas, es el más importante en nuestro país, por lo que a volumen de producción y posición competitiva a nivel mundial se refiere.

Las baldosas pueden ser moldeadas por extrusión (grupo A) o por prensado en seco (grupo B). De este modo, la normativa clasifica las baldosas en función tanto del tipo de moldeo como de la capacidad de absorción de agua y establece requisitos de las restantes características para cada grupo normalizado. En la Tabla 1.1 se resume esta clasificación:

Tabla 1.1. Clasificación de baldosas, donde E se refiere a la capacidad de absorción de agua de la baldosa [1].

		Grupo I $E \leq 3\%$	Grupo IIa $3\% < E \leq 6\%$	Grupo IIb $6\% < E \leq 10\%$	Grupo III $E > 10\%$
Tipo de moldeo	A Baldosas extruidas	Grupo AI Absorción de agua baja ($E \leq 3\%$)	Grupo AIIa Absorción de agua media-baja	Grupo AIIb Absorción de agua media-alta	Grupo AIII Absorción de agua alta
		Grupo BIa Absorción de agua muy baja ($E \leq 0.5\%$)	Grupo BIa Absorción de agua media-baja	Grupo BIb Absorción de agua media-alta	Grupo BIII Absorción de agua alta
	B Baldosas prensadas en seco	Grupo BIb Absorción de agua baja ($0.5 < E \leq 3\%$)			

Capítulo 1

Los grupos de mayor interés según las especificaciones requeridas de resistencia mecánica son I y IIa, ya que sus características corresponden a materiales cerámicos gresificados.

Las fritas cerámicas se definen como una mezcla de sustancias químicas inorgánicas obtenida por enfriamiento rápido de un fundido, que es una combinación compleja de materiales, convirtiendo las sustancias químicas así elaboradas en compuestos vítreos insolubles que se presentan en forma de escamas o gránulos. El proceso de fritado consiste en la fusión de las materias primas a alta temperatura (1350 °C - 1550 °C) y posterior enfriamiento rápido del fundido, ya sea mediante corriente de aire o por inmersión en agua. El resultado es un sólido fragmentado insoluble en agua y en ácidos y bases de uso corriente.

Las fritas se encuentran incluidas dentro de la industria del vidrio debido al proceso de fabricación y al tipo de producto, pero frecuentemente son asociadas a la industria cerámica, ya que es considerada una materia prima principal para la fabricación de esmaltes para baldosas cerámicas. La aplicación del esmalte sobre la baldosa puede ser tanto en seco como en húmedo y, tras la cocción del producto, proporciona a ésta resistencia al rayado y al desgaste, impermeabilidad y resistencia mecánica. Además, es posible mediante la aplicación del esmalte, dotar a la superficie de la baldosa cerámica de funciones especiales (estéticas, magnéticas, etc.).

Entre los principales óxidos formadores de vidrio de interés técnico e industrial, el SiO_2 y el B_2O_3 destacan por su capacidad de vitrificación cuando se mezclan con otros óxidos que no alcanzan el estado vítreo por sí mismos. Para la fabricación de fritas suelen usarse como materias primas bórax, carbonatos alcalinos, feldespatos, cuarzo, compuestos de circonio, alúmina, óxidos metálicos,...

1.2. Residuos y medio ambiente.

Cualquier proceso de producción conlleva generación de residuos y con la industrialización, la cantidad y velocidad de ésta crecen significativamente. A las consecuencias negativas desde el punto de vista ambiental por la acumulación en los lugares de generación o disposición (ocupación de terreno, deterioro visual del paisaje, generación de olores, contaminación de suelos, agua y aire) y a los riesgos sanitarios que puede suponer (bioacumulación de sustancias peligrosas, proliferación de gérmenes), se suman los costes que supone la gestión de residuos y recuperación de espacios contaminados.

Aun cuando los procesos de fabricación sean optimizados, es inevitable la producción de desechos. Sin embargo, la preocupación por el medioambiente ha hecho que en las últimas décadas se haga necesaria la investigación de métodos tanto de reducción como de utilización de los residuos generados, pasando así a ser considerados como subproductos [2]. En esta búsqueda nace la denominada “ecología industrial”, que pretende identificar posibles usos de materiales considerados como residuo e introducirlos en procesos de fabricación de productos con salida comercial [3].

Es importante que la industria haga un esfuerzo en la fabricación e incorporación al mercado de una nueva generación de productos que presenten propiedades similares a los productos que se han venido fabricando hasta ahora, obtenidos a partir de lo que se ha venido considerando un residuo inútil.

Es necesario aprovechar al máximo los recursos usados en el proceso que ha dado lugar a éstos (energía, agua, materias primas,...) y evitar que estos recursos queden “bloqueados” tras su disposición [4]. Se trata de reducir la disposición de desechos mediante la extensión en tantos pasos como sea posible del aprovechamiento de cualquier materia prima, complementar la producción ordinaria a partir de la materia prima con una producción secundaria a partir del subproducto que se extienda para reducir al mínimo la cantidad de material que llega a disposición. Este concepto de reducción de material que acaba en vertederos o balsas de disposición se ajusta a la propuesta de la Unión Europea de pensamiento de ciclo vital en la nueva directiva en el marco de residuos [5].

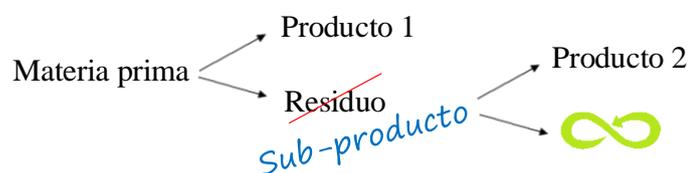


Figura 1.1. Esquema de pensamiento de ciclo vital.

No sólo los desechos directos de la industria son de interés para su valorización, sino que es importante considerar además que muchos productos acaban su vida útil en ambiente urbano. Aunque hoy en día se dispone de medios de recogida y tratamiento, reciclaje y/o transformación de estos residuos urbanos, a menudo no son suficientes.

1.3. Fabricación de materiales cerámicos de alto valor añadido a partir de residuos.

Entre las diversas opciones de valorización, son destacables los procesos de ceramización y vitrificación, al ser éstos procesos potenciales para lograr la inmovilización de elementos tóxicos o peligrosos. Además de reducir la cantidad de materias primas naturales utilizadas para la fabricación de nuevos productos cerámicos, el uso de residuos supone un importante ahorro de energía en su producción, así como menor cantidad de CO₂ emitido a la atmósfera. A menudo, la temperatura necesaria para lograr la sinterización, o incluso fusión, del producto es menor cuando se utilizan residuos en lugar de materiales naturales, debido a su que su punto de fusión es inferior.

En general, los materiales cerámicos suelen fabricarse usando arcillas, feldspatos y cuarzos. Todas estas son materias ricas en silicio, aluminio y distintos alcalinos y alcalinotérreos, como el sodio, el potasio o el calcio. Muchos residuos industriales y

Capítulo 1

urbanos poseen estos mismos compuestos y pueden ser, por tanto, usados como material de partida en la fabricación de materiales cerámicos.

Son muchas las investigaciones cuyo objetivo se centra en el uso de residuos tanto industriales como urbanos para la obtención de materiales cerámicos de distinta naturaleza [6-19]. En la mayoría de los casos su uso se reduce a pequeñas cantidades en la formulación final, por lo que no resultan una solución definitiva dada la enorme cantidad de residuos que se generan. Por tanto, el uso de residuos en una proporción mayoritaria, o incluso única, dentro de la formulación debe convertirse en objetivo principal de cara a la incorporación de éstos en los procesos industriales.

Otro inconveniente a tener en cuenta es el aumento de costes debido a que los puntos de producción de estos residuos están a menudo alejados de los centros de transformación y de consumo de los productos obtenidos, así como las posibles modificaciones necesarias para incorporar los subproductos en las cadenas de producción existentes. La generación de nuevos materiales con propiedades y aplicaciones especiales puede ser una solución a dicho incremento de costes dado su alto valor añadido.

Referencias del Capítulo 1.

- [1] Comité AEN/CTN 138. (2016). UNE-EN 14411:2014. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado. Madrid: AENOR.
- [2] European Commission. Communication from the commission to the council and the European parliament on the interpretative communication on waste and by-products. Brussels, 2007.
- [3] Allen D.T., Behmanesh N. Wastes as raw materials. In: *The Greening of Industrial Ecosystems*, National Academy Press, Washington (DC), (1994).
- [4] Crawford R.H., Mathur D., Gerritsen R. Barriers to improving the environmental performance of construction waste management in remote communities. *Creative Construction Conference 2017, Primosten, Croatia. Procedia Eng.* 196 (2017), 830-837.
- [5] European Commission. *Being wise with waste: the EU's approach to waste management*. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2010.
- [6] Gargori C., Prim S.R., LLusar M., Folgueras M.V., Monrós G. Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments, *Mater. Lett.* 218 (2018), 341-345.
- [7] Karamanov A., Kamusheva A., Karashanova D., Rangelov B., Avdeev G. Structure of glass-ceramic from Fe-Ni wastes, *Mater. Lett.* 223 (2018), 86-89.
- [8] Stoch P., Ciecínska M., Stoch A., Kuterasiński Ł., Krakowiak I. Immobilization of hospital waste incineration ashes in glass-ceramic composites, *Ceram. Int.* 44 (2018), 728-734.

- [9] Wang H., Sun Y., Liu L., Ji R., Wang X. Integrated utilization of fly ash and waste glass for synthesis of foam/dense bi-layered insulation ceramic tile, *Energy Build.* 168 (2018), 67-75.
- [10] Ji R., Wu S., Yan C., Wang H., He Y., Zhao D., Wang X. Preparation and characterization of the one-piece wall ceramic board by using solid wastes, *Ceram. Int.* 43 (2017), 8564-8571.
- [11] Kim K., Kim K., Hwang J. Characterization of ceramic tiles containing LCD waste glass, *Ceram. Int.* 42 (2016), 7626-7631.
- [12] Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Leonelli C., Manfredini T. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies, *Ceram. Int.* 42 (2016), 13333-13338.
- [13] Nemat S., Ramezani A., Emami S.M. Possible use of waste serpentine from Abdasht chromite mines into the refractory and ceramic industries, *Ceram. Int.* 42 (2016), 18479-18483.
- [14] Hubadillah S.K., Othman M.H.D., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J., Iwamoto Y., Honda S., Dzahir M.I.H.M., Yusop M.Z.M. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application, *Ceram. Int.* 44 (2018), 10498-10509.
- [15] Taha Y., Benzaazoua M., Mansori M., Yvon J., Kanari N., Hakkou R. Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes, *J. Clean. Prod.* 127 (2016), 500-510.
- [16] Ferreira A., Fagnani K.C., Alves H.J., Colpini L.M.S., Kunh S.S., Nastri S., Conserva L.R.S., Melchiades F.G. Effect of incorporating sludge from poultry slaughterhouse wastewater treatment system in ceramic mass for tile production, *Environ. Technol. Innovation* 9 (2018), 294-302.
- [17] Schettino M.A.S., Holanda J.N.F. Characterization of Sugarcane Bagasse ash Waste for Its Use in Ceramic Floor Tile, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015), 190-196.
- [18] Contreras M., Martín M.I., Gázquez M.J., Romero M., Bolívar J.P. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic, *Constr. Build. Mater.* 72 (2014), 31-40.
- [19] Kizinievič O., Žurauskienė R., Kizinievič V., Žurauskas R. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013), 464-473.



Capítulo 2

MATERIALES DE PARTIDA

2.1. Origen.

2.2. Lodo rojo.

2.3. Residuos procedentes de la industria del granito.

2.4. Calcín de vidrio.

2.5. Concha de mejillón.

2.6. Cenizas de central térmica.

2.7. Caolín.

Referencias del Capítulo 2.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



2. MATERIALES DE PARTIDA.

Los materiales de partida empleados en este estudio han sido: lodo rojo, residuos de la extracción y procesado del granito, calcín de vidrio, conchas de mejillón, cenizas de central térmica y caolín. En este capítulo se recoge el origen y descripción de dichos materiales.

2.1. Origen.

La procedencia de los materiales empleados es la siguiente:

- El lodo rojo (residuo de bauxita), de la fábrica que Alcoa Corp. tiene en San Ciprián (Lugo).
- Los residuos del procesado (flameado) de granito, de una empresa cercana a la balsa de lodo rojo, y el lodo de corte generado durante la extracción de la roca, de la cantera que Granitos de Galicia S.A. tiene en Pontearreas (Pontevedra).
- El calcín de vidrio se obtuvo a partir de envases triturados.
- Las conchas de mejillón, de la industria conservera gallega.
- Las cenizas, de la central térmica situada en Los Barrios (Cádiz).
- El caolín, de uno de los yacimientos situados en Burela (Lugo).

2.2. Lodo rojo.

El proceso Bayer (Figura 2.1) por el que se obtiene alúmina a partir de bauxita genera varios residuos, entre los que cabe destacar el conocido como lodo rojo. Se trata de una suspensión más o menos densa que contiene la porción no deseada de bauxita así como parte de la sosa cáustica (NaOH) utilizada como agente extractor en el proceso. Este hecho hace que el residuo resultante sea altamente alcalino, con un pH entre 10 y 13, lo que, unido a la presencia en éste de metales pesados como manganeso, cromo o plomo lo configuran como un material de alto riesgo para el medioambiente.

Principalmente se trata de compuestos de hierro (20-45%), aluminio (10-22%) y titanio (4-20%), con cantidades apreciables de sílice (5-30%), óxidos de calcio (<14%) y de sodio (2-8%), variando la composición según su origen [1].

La producción mundial de alúmina está en torno a los 126 MTn/año y se estima que se generan entre 1 y 1.5 toneladas de lodo rojo por tonelada de alúmina producida [2]. Teniendo en cuenta estos datos, puede determinarse que la cantidad de lodo rojo generado a nivel mundial es de unas 140 MTn/año y se estima que el total de residuo acumulado ronda los 3500 MTn [3].

Durante años la descarga marina ha sido la práctica habitual de disposición del lodo rojo. Diversas investigaciones en cuanto a su efecto sobre el fondo marino han concluido que se producen importantes cambios en la fauna y la flora cercana al punto de descarga [4-6]. Se han elaborado diversos protocolos para reducir progresivamente la descarga marina hasta llegar a su cese definitivo en 2015 [7].

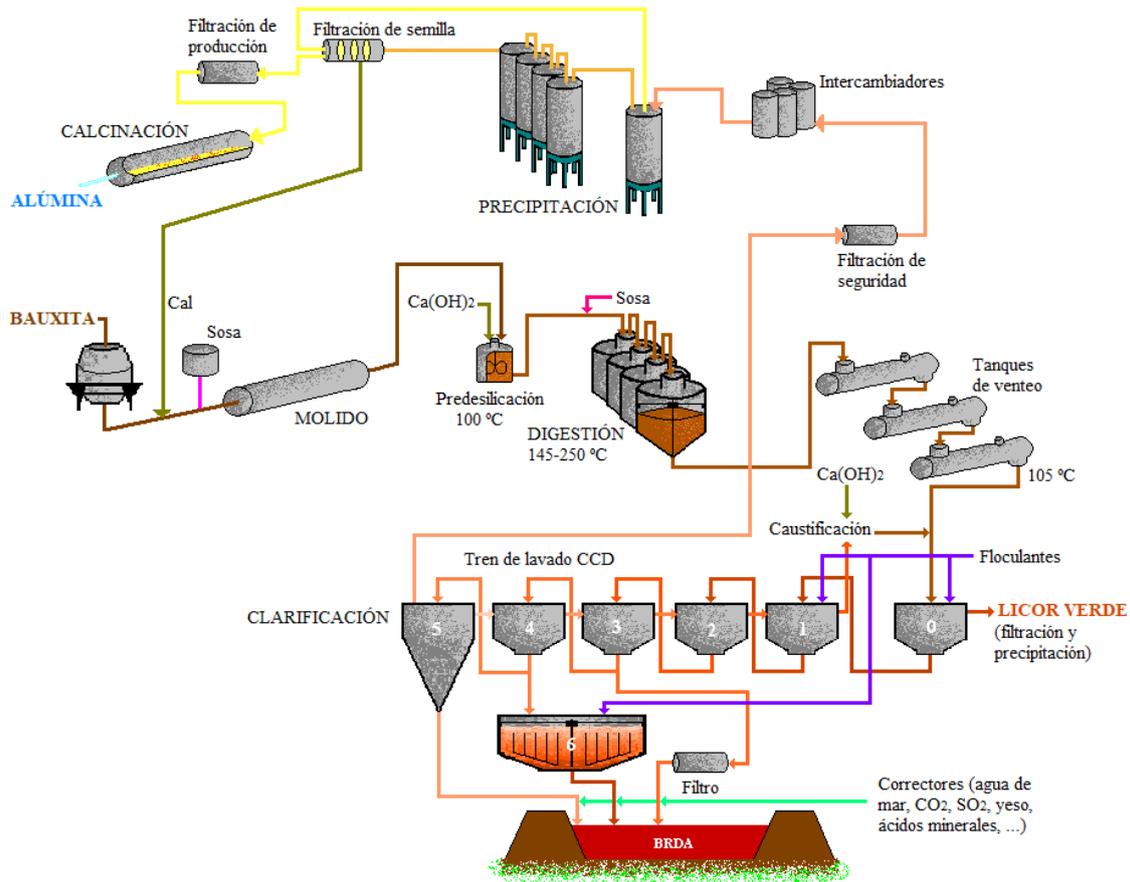


Figura 2.1. Esquema del proceso Bayer.

Debido a una mayor concienciación y al endurecimiento de las leyes medioambientales en cuanto a disposición de residuos, la descarga marina dio paso al almacenamiento del lodo rojo en enormes balsas, pero el alto volumen generado y el incremento exponencial de éste en los últimos años revelaron los inconvenientes que este método presenta. El lagunaje es el método más sencillo de descarga a la intemperie, pero debido al bajo contenido en sólidos es también el más dependiente de una buena práctica ingenieril para la contención del residuo.

En algunos países se está llevando a cabo una restauración vegetal de los terrenos sobre los que se encuentran las balsas de almacenamiento utilizando especies capaces de soportar la alcalinidad del medio [8].

Para el almacenamiento del residuo durante largo tiempo o para su uso posterior, puede ser necesario liberar licor al entorno. Éste requerirá generalmente ser neutralizado de alguna manera y diluido antes de su descarga. Los fluidos que quedan en la pila necesitarán también ser diluidos y/o neutralizados. Para disminuir la alcalinidad del lodo existen varios métodos, como son la neutralización con CO₂ [9], cenizas volantes, yeso, agua de mar [10], etc. Pero la neutralización no consigue evitar el problema que supone la cantidad de residuo producido. Esto, unido a la necesidad de preservar el medioambiente de la contaminación y degradación producida por los vertidos, obliga a adoptar nuevas medidas eficaces mediante el diseño de métodos de valorización de este residuo.

Se han dado diferentes soluciones para utilizar lodos rojos incluyendo procesos metalúrgicos (producción de hierro y acero, titanía, alúmina y álcali), catálisis (oxidación de compuestos orgánicos en aguas residuales [11]), corrección de suelos, relleno para carreteras [12], adsorción de elementos peligrosos [13,14], extracción de metales y tierras raras, como pigmento... Sin embargo, es con diferencia su uso en la fabricación de elementos para construcción la solución más extendida, por ser ésta una industria que necesita grandes cantidades de materia prima. En este campo, se usa como material de partida junto a compuestos tradicionales como la arcilla, la sílice o la cal. Existen diferentes estudios que avalan su uso en la fabricación de cementos [15] y cerámica (ladrillos, gres) [16-18] que cumplen con los estándares que exige la normativa del sector.

2.3. Residuos procedentes de la industria del granito.

El granito es una roca de origen ígneo formada principalmente por cuarzo, feldespatos y micas en una proporción estimada entre 10-40%, 30-60% y 0-35%, respectivamente.

En España la mayor parte de granito se extrae en Galicia, con una producción superior al medio millón de toneladas [19]. Un aspecto poco conocido de la industria de extracción y tratamiento de rocas ornamentales es el gran volumen de residuos que se producen.

Las piedras de granito se cortan con un flujo continuo de agua fría, cal hidratada y granalla para facilitar el proceso de corte, lo que produce un lodo residual cuya descarga provoca una seria degradación medioambiental. Este lodo presenta un alto potencial como materia prima en la industria cerámica debido a sus características físicas y mineralógicas, ya que es un material no plástico con una fina granulometría menor que 75 micras [20-24].

Por otro lado, uno de los acabados estéticos habituales en las superficies de granito es el flameado. Mediante la aplicación de una llama a unos 2800 °C con un ángulo de 45° se consigue que se desprenda parte del material confiriendo a la pieza cierto aspecto rústico. Las esquirlas desprendidas en forma de “flakes” actualmente son un residuo sin aplicación industrial aparente, pero dado que apenas han sido modificadas

composicionalmente pueden ser incorporadas en la producción de elementos cerámicos de igual forma que se hace con el granito [25].

La industria cerámica usa como materias primas principalmente arcilla, cuarzo y una importante cantidad de fundentes. Una fuente habitual de fundentes son los feldespatos sódico y potásico, pero su alto precio ha ocasionado una búsqueda de otras fuentes más económicas. Además de contener feldespatos, uno de los componentes fundamentales del granito es el cuarzo, que resulta indispensable también en dicha industria. Por tanto, los residuos procedentes de la extracción y/o el tratamiento de granito pueden ser considerados una buena opción para la adición de sílice sin renunciar al contenido en óxidos fundentes.

2.4. Calcín de vidrio.

El vidrio usado para la fabricación de envases se compone de materias primas abundantes y naturales [26]:

- 71% de arena.
- 14% de sosa procedente de carbonato sódico.
- 11% de cal procedente de carbonato de calcio.
- 4% de constituyentes varios, en especial colorantes.

A esta mezcla se le suele añadir calcín (vidrios rotos procedentes de residuos de fabricación, de la recogida selectiva de residuos o de los contenedores de reciclaje). El uso de vidrio recuperado permite ahorrar materias primas y energía, ya que la temperatura de fusión de éste es mucho menor que la necesaria cuando se parte de las materias primas, reduciendo a su vez la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera.

El vidrio se define como material 100% reciclable, ya que puede ser fundido infinitas veces sin que pierda propiedades. Pero el color es una gran limitación en cuanto a su reciclaje, los agentes coloreados del vidrio hacen imposible que los envases verdes o ámbar sean adecuados para la fabricación de vidrio transparente. En España se recupera cerca de un millón de toneladas de vidrio [27], con un contenido medio de 60% de envases verdes, 35% de transparentes y 5% de ámbar [28]. De este modo la obtención de vidrio transparente reciclado solo es posible si se realiza una recogida selectiva con discriminación de color o si la incorporación de esta combinación se reduce a un máximo del 10%. Además, existen limitaciones para la fabricación de envases de colores, los ámbar no pueden incorporar más de 30-35% de vidrio recuperado y los verdes pueden integrar un 80-85% [29].

El vidrio tal como se recoge en los contenedores urbanos puede ser una fuente para la industria cerámica sin necesidad de ser separado por colores, además de por su composición rica en silicatos, por su capacidad densificante, facilitando la sinterización.

Existen diversas investigaciones enfocadas al uso de calcín en la industria cerámica, fabricando productos cerámicos de aspecto vítreo [30-34], materiales vitrocerámicos [35-37], espumas vitrocerámicas [38,39], baldosas cerámicas [40,41] y porcelana [42].

2.5. Concha de mejillón.

La industria del mejillón es una de las más importantes en la economía del noroeste español, siendo Galicia el segundo productor a nivel mundial por detrás de China. La producción anual de la industria gallega es de 0,2-0,3 millones de toneladas, de las que el 65% se destina a los sectores del enlatado y el congelado [43]. Esto supone la generación de unas 80 mil toneladas de conchas de mejillón como residuo en la zona [44].

La concha de mejillón no es considerado como residuo peligroso por el Catálogo Europeo de Residuos, pero la descomposición de las proteínas que forman parte de su estructura y de la posible materia orgánica adherida a ésta produce olores y emanaciones tóxicas y facilita la aparición de microorganismos patógenos que pueden ser transmitidos a animales y humanos. Por otro lado, su acumulación causa a su vez una gran degradación del paisaje.

La concha de mejillón está compuesta por un 95% - 99% en peso de carbonato cálcico cuyos cristales se encuentran unidos entre sí por proteínas, además de pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre, fósforo, potasio y magnesio.

Hoy en día, las conchas de mejillón son mayoritariamente destinadas directamente a vertederos, pero también son usadas en pequeñas proporciones como correctores de suelos [45], aunque con baja efectividad a corto plazo y siempre sobre suelos muy ácidos como los ultisoles. Además, existen investigaciones para su utilización en la fabricación de carbonato cálcico [46], hidroxapatito [47,48] u óxido de calcio para producción de biodiesel [49,50], retención de elementos contaminantes [51,52], etc. Las investigaciones dirigidas a su uso en la fabricación de cementos son muy recientes [53,54], pero no existen apenas en la elaboración de baldosas como sí las hay en el caso de otros moluscos como la ostra o el caracol manzana.

2.6. Cenizas de central térmica.

Durante la generación de energía mediante combustión de carbón se producen dos tipos de cenizas: de cenicero (bottom ash) y volantes (fly ash). Las primeras quedan en el fondo de la cámara de combustión debido a su mayor tamaño de partícula, mientras que las cenizas volantes son recogidas en precipitadores tras ser arrastradas por la corriente de gas al tener un menor tamaño. La producción anual aproximada de estas cenizas es de

unos 600 millones de toneladas, de las que aproximadamente el 80% son cenizas volantes [55], cantidad que está en aumento debido al incremento de demanda de energía.

Aunque los constituyentes de los dos residuos son muy similares, existe una diferencia importante en el tamaño y forma de las partículas. Las cenizas de cenicero tienen mayor tamaño y son muy irregular, conteniendo poros y cavidades, por lo que son menos usadas que las cenizas volantes. Algunos estudios apuntan a que tan solo el 30% de las cenizas volantes son utilizadas [56], mientras que en el caso de las cenizas de cenicero el porcentaje se reduce al 15% [57].

Se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre el uso potencial de este subproducto en la construcción [58-61], como agregado ligero, adsorbente de bajo coste [62,63], soporte de catalizador, además de para la síntesis de zeolita, mullita y vitrocerámicas [64,65]. Sin embargo, solo una pequeña proporción de las cenizas producidas son utilizadas con estos fines, el resto se descarga en terrenos baldíos y lagos, lo que provoca polución de suelos y aguas subterráneas debido a la presencia de metales pesados en su composición.

2.7. Caolín.

El caolín es una arcilla de color casi blanco cuyo constituyente principal es el mineral caolinita, un silicato de aluminio hidratado formado por la edafogénesis de feldespatos y otras rocas con alto contenido en los mismos, como los granitos.

Las necesidades actuales de caolín son superiores a 35 millones de toneladas, debido en gran parte a su opacidad brillante, a la forma plana de sus partículas, a su textura no abrasiva y a que es químicamente inerte, lo que lo hace atractivo a diversos usos industriales.

En la Figura 2.2 se muestran los porcentajes aproximados de consumo de caolín según su aplicación en el mercado a nivel mundial. La industria del papel es la principal consumidora de este mineral, como recubrimiento o como carga [66], pero la tendencia creciente del uso de carbonato cálcico con este mismo fin hace que el uso de caolín se haya frenado en esta industria.

Aunque tiene una extensa variedad de usos en producción de productos farmacéuticos, pintura, gomas, aislamiento de cables y fertilizantes [67-70], la aplicación del caolín en la fabricación de cerámicas es la más importante tras la industria del papel y está en continuo crecimiento. Es muy apreciado especialmente en la fabricación de porcelana y gres porcelánico [71,72], por la fácil obtención de mullita a partir de éste, que proporciona buenas propiedades mecánicas al producto final. El uso de metacaolín en la industria cementera ayuda a reducir la emisión de dióxido de carbono, constituyendo así una alternativa más ecológica a los materiales tradicionales [73,74].

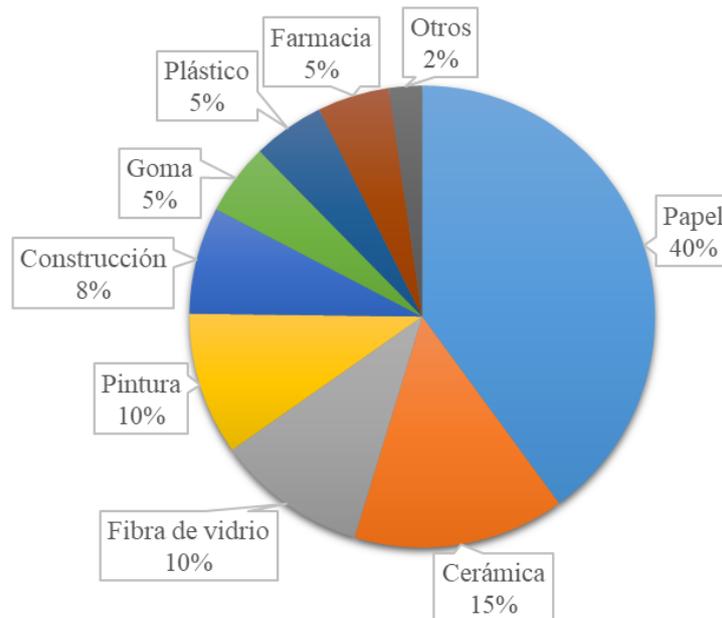


Figura 2.2. Mercado mundial de caolín según su aplicación [75].

Referencias del Capítulo 2.

- [1] Bauxite Residue Management: Best Practice. International Aluminium Institute, 2015.
- [2] Agrawal A., Sahu K.K., Pandey B.D. Solid waste management in non-ferrous industries in India, *Resour. Conserv. Recycl.* 42 (2004), 99-120.
- [3] Xue S., Zhu F., Kong X., Wu C., Huang L., Huang N., Hartley W. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud). *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23 (2016), 1120-1132.
- [4] Dauvin J.C. Towards an impact assessment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (North-Western Mediterranean Sea), *Mar. Pollut. Bull.* 60 (2010), 197–206.
- [5] Fabri M.C., Pedel L., Beuck L., Galgani F., Hebbeln D., Freiwald A. Megafauna of vulnerable marine ecosystems in French mediterranean submarine canyons: Spatial distribution and anthropogenic impacts, *Deep Sea Res. II.* 104 (2014), 184–207.
- [6] Fontanier C., Fabri M.C., Buscail R., Biscara L., Koho K., Reichart G.J., Cossa D., Galaup S., Chabaud G., Pigot L. Deep-sea foraminifera from the Cassidaigne Canyon (NW Mediterranean): Assessing the environmental impact of bauxite red mud disposal, *Mar. Pollut. Bull.* 64 (2012), 1895–1910.
- [7] Report of the 28th meeting of the scientific group, International Maritime Organization Publishing, London (UK) 2005.
- [8] Wong J.W.C., Ho G.E. Use of waste gypsum in the revegetation on red mud deposits: a greenhouse study, *Waste Manag. Res.* 11 (1993), 249-256.

- [9] Sahu R.C., Patel R.K., Ray B.C. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010), 28-34.
- [10] Hanahan C., McConchie D., Pohl J., Creelman R., Clark M., Stocksiek C. Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud), *Environ. Eng. Sci.* 21 (2004), 125-138.
- [11] Orescanin V., Nad K., Mikelic L., Mikulic N., Lulic S. Utilization of bauxite slag for the purification of industrial wastewaters, *Process Saf. Environ. Prot.* 84 (2006), 265-269.
- [12] Kehagia F. A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (2010), 417-421.
- [13] Gray C.W., Dunham S.J., Dennis P.G., Zhao F.J., McGrath S.P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud, *Environ. Pollut.* 142 (2006), 530-539.
- [14] Summers R.N., Guise N.R., Smirk D.D. Bauxite residue (red mud) increases phosphorus retention in sandy soil catchments in Western Australia, *Fertil. Res.* 34 (1993), 85-94.
- [15] Singhl M., Upadhayay S.N., Prasad P.M. Preparation of iron rich cements using red mud. *Cement Concrete Res.* 27 (1997), 1037-1046.
- [16] Pérez Rodríguez G.A., Guitián Rivera F., de Aza Pendás S. Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 38 (1999), 220-226.
- [17] Moya J.S., Morales F., García Verduch A. Utilización cerámica de los barros rojos de las plantas de alúmina. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 26 (1987), 21-29.
- [18] Guitián Rivera F., Conde-Pumpido Tourón R., Aza Pendás S., Moya Corral J.S., inventores; Universidad de Santiago de Compostela, solicitante. Procedimiento para la obtención de bloques cerámicos acumuladores de calor a partir de barros rojos del Proceso Bayer. Patente española ES2099033, 1997.
- [19] Estadística minera de España 2015. 1ª ed. Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, Madrid (ES), 2017.
- [20] Vieira C.M.F., Soares T.M., Sánchez R., Monteiro S.N. Incorporation of granite waste in red ceramics, *Mater. Sci. Eng.: A* 373 (2004), 115-121.
- [21] Menezes R.R., Ferreira H.S., Neves G.A., Lira H.L., Ferreira H.C. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005), 1149-1158.
- [22] Acchar W., Vieira F.A., Hotza D. Effect of marble and granite sludge in clay materials, *Mater. Sci. Eng.: A* 419 (2006), 306-309.
- [23] Moreira J.M.S., Freire M.N., Holanda J.N.F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica* 49 (2003), 262-267.
- [24] Segadães A.M., Carvalho M.A., Acchar W. Using marble and granite rejects to enhance processing of clay products, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005), 42-52.
- [25] El-Maghraby H.F., El-Omla M.M., Bondioli F., Naga S.M. Granite as flux in stoneware tile manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011), 2057-2063.

- [26] Verallia. <https://es.verallia.com/el-vidrio/proceso-de-fabricacion> (Última consulta: Diciembre 2018)
- [27] Ecovidrio. <https://www.ecovidrio.es/reciclado/datos-de-reciclado/estadísticas> (Última consulta Diciembre 2018)
- [28] Reciclamos para ayudar. <http://reciclamosparaayudar.org/2018/01/12/reciclaje-infinito-vidrio/> (Última consulta Diciembre 2018)
- [29] El País. <https://blogs.elpais.com/eco-lab/2010/04/por-que-un-suizo-recicla-el-vidrio-por-colores.html> (Última consulta Diciembre 2018)
- [30] McCarthy T., Rangarajan S., inventores; Icestone Llc., solicitante. Method for producing materials from recycled glass and cement compositions. Patente estadounidense US7700017, 2010.
- [31] McPherson D.M., inventor; Polycor Vetrazzo, Inc., solicitante. Cementitious composition incorporating high levels of glass aggregate for producing solid surfaces. Patente estadounidense US8137454, 2012.
- [32] Ramón Moreno J.L., Rodríguez García S.C., Piñero González E., Solar Moya L., Medina Jiménez A., inventores; Cosentino S.A., solicitante. Board or slab formed by stone agglomerate containing an organic binder of vegetable origin. Patente europea EP2409959, 2014.
- [33] Whaley T., inventor y solicitante. Method of making a terrazzo surface from recycled glass. Patente estadounidense US6770328, 2004.
- [34] Otamendi Zusberro A., inventor; Reviglass, S.A., solicitante. Vitreous mosaic piece provided with micropores. Patente española ES2339086, 2011.
- [35] Furlani E., Tonello G., Maschio S., Aneggi E., Minichelli D., Bruckner S., Lucchini E. Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials, *Ceram. Int.* 37 (2011), 1293-1299.
- [36] Hanpongpun W., Jiemsirilers S., Thavorniti P. Effects of clear and amber cullet on physical and mechanical properties of glass-ceramics containing zinc hydrometallurgy waste, *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 1 (2007), 1305-1312.
- [37] Ljatifi E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunovic P., Karamanov A. Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture, *Ceram. Int.* 41 (2015), 11379-11386.
- [38] Apkar'yan A.S., Gubaidulina T.A., Kaminskaya O.V.. Foam-glass ceramic based filtering material for removing iron and manganese from drinking water, *Glass Ceram.* 71 (2015), 413-417.
- [39] Gong Y., Dongol R., Yatongchai C., Wren A.W., Sundaram S.K., Mellott N.P. Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams, *J. Clean. Prod.* 112 (2016), 4534-4539.
- [40] Hwang J.Y., Huang X., Garkida A., Hein A. Waste colored glasses as sintering aid in ceramic tiles production, *J. Minerals Mater. Charact. Eng.* 5 (2006), 119-129.
- [41] Matteucci F., Dondi M., Guarini G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.* 28 (2002), 873-880.



- [42] Bragança S.R., Bergmann C.P. Waste glass in porcelain, *Mater. Res.* 8 (2005), 39-44.
- [43] Labarta U., Fernández-Reiriz M.J. The Galician mussel industry: Innovation and changes in the last forty years, *Ocean Coast. Manage.* 167, (2019), 208-218.
- [44] Quintáns-Fondo A., Ferreira-Coelho G., Paradelo-Núñez R., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M.J., Álvarez-Rodríguez E., Núñez-Delgado A. Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution, *J. Clean. Prod.* 131, (2016), 485-490
- [45] Álvarez E., Fernández-Sanjurjo M.J., Seco N., Núñez A. Use of mussel shells as a soil amendment: effects on bulk and rhizosphere soil and pasture production, *Pedosphere* 22 (2012), 152-164.
- [46] Barros M.C., Bello P.M., Bao M., Torrado J.J. From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate, *J. Clean. Prod.* 17 (2009), 400-407.
- [47] Edralin E.J.M., Garcia J.L., Rosa F.M., Punzalan E.R. Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic properties of hydroxyapatite nano-rods derived from mussel shells, *Mater. Lett.* 196 (2017), 33-36.
- [48] Kumar G.S., Girija E.K., Venkatesh M., Karunakaran G., Kolesnikov E., Kuznetsov D. One step method to synthesize flower-like hydroxyapatite architecture using mussel shell bio-waste as a calcium source, *Ceram. Int.* 43 (2017), 3457-3461.
- [49] Buasri A., Rochanakit K., Wongvitvichot W., Masa-ard U., Loryuenyong V. The application of calcium oxide and magnesium oxide from natural dolomitic rock for biodiesel synthesis, *Energy Procedia* 79 (2015), 562-566.
- [50] Rezaei R., Mohadesi M., Moradi G.R. Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst, *Fuel* 109 (2013), 534-541.
- [51] Quintáns-Fondo A., Ferreira-Coelho G., Paradelo-Núñez R., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M.J., Álvarez-Rodríguez E., Núñez-Delgado A. Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution, *J. Clean. Prod.* 131 (2016), 485-490.
- [52] Seco-Reigosa N., Cutillas-Barreiro L., Nóvoa-Muñoz J.C., Arias-Estévez M., Fernández-Sanjurjo M.J., Álvarez-Rodríguez E., Núñez-Delgado A. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury, *J. Clean. Prod.* 84 (2014), 680-690.
- [53] Martínez-García C., González-Fonteboa B., Martínez-Abella F., Carro- López D. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete, *Construct. Build. Mater.* 139 (2017), 570-583.
- [54] Ez-zaki H., El Gharbi B., Diouri A. Development of eco-friendly mortars incorporating glass and shell powders, *Construct. Build. Mater.* 159 (2018), 198-204.
- [55] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010), 327-363.

- [56] Jayaranjan M.L.D., Van Hullebusch E.D., Annachhatre A.P. Reuse options for coal power plant bottom ash and fly ash, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13 (2014), 467-486.
- [57] Rashidi N.A., Yusup S. Overview on the potential of coal-based bottom ash as low-cost adsorbents, *Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016), 1870-1884.
- [58] Luo Y., Zheng S., Ma S., Liu C., Wang X. Ceramic tiles derived from coal fly ash: Preparation and mechanical characterization, *Ceram. Int.* 43 (2017), 11953-11966.
- [59] Wang H., Zhu M., Sun Y., Ji R., Liu L., Wang X. Synthesis of a ceramic tile base based on high-alumina fly ash, *Construct. Build. Mater.* 155 (2017), 930-938.
- [60] Luo Y., Zheng S., Ma S., Liu C., Wang X. Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash, *Construct. Build. Mater.* 163 (2018), 529-538.
- [61] Canpolat F., Yilmaz K., Köse M.M., Sümer M., Yurdusev M.A. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004), 731-735.
- [62] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004), 87-96.
- [63] Mittal A., Kurup L, Gupta V.K. Use of waste materials – bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 117 (2005), 171-178.
- [64] Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: a brief review, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014), 1208–1212.
- [65] Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel.* 97 (2012), 1–23.
- [66] Bundy W.M., Ishley J.N. Kaolin in paper filling and coating, *Appl. Clay Sci.* 5 (1991), 397-420.
- [67] Awad M.E., López-Galindo A., Setti M., El-Rahmany M.M., Viseras Iborra C. Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine, *Int. J. Pharm.* 533 (2017), 34-48.
- [68] Murray H.H., Bundy W.M., Harvey C.C. The Diverse Industrial Applications of Kaolin. In: *Kaolin Genesis and Utilization, Volumen 1*, Clay Minerals Society, Boulder (CO) 1993.
- [69] Prasad M.S., Reid K.J., Murray H.H. Kaolin: processing, properties and applications, *Appl. Clay Sci.* 6 (1991), 87-119.
- [70] Murray H.H. Overview - clay mineral applications, *Appl. Clay Sci.* 5 (1991), 379-395.
- [71] Sánchez E., García-Ten J., Sanz V., Moreno A. Review: porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceram. Int.* 36 (2010), 831–845.
- [72] Dondi M., Raimondo M., Zanelli C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification, *Appl. Clay Sci.* 96 (2014), 91-109.
- [73] Gutiérrez R.M., Torres J., Vizcayno C., Castello R. Influence of the calcinations temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin, *Clay Miner.*, 43 (2008), 177-183.

Capítulo 2

- [74] Oliveira L.A.P., Jalali S., Fernandes J.M., Torres E. L'emploi de métakaolin dans la production de béton écologiquement efficace, *Materiaux et Constructions* 38 (2005), 403-410.
- [75] Kaolin market research report – Forecast to 2023, MRFR (2018). <https://www.marketresearchfuture.com/reports/kaolin-market-5865>

Capítulo 3

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Fabricación de probetas cerámicas.

3.1.1. Preparación de los materiales de partida y determinación de formulaciones.

3.1.2. Conformación de la pieza.

3.1.3. Secado.

3.1.4. Cocción.

3.1.5. Acabado.

3.2. Fabricación de fritas.

3.3. Métodos de ensayo para caracterización experimental. Equipos empleados.

3.3.1. Caracterización composicional, morfológica y estructural.

A. Fluorescencia de rayos X.

B. Calcimetría Bernard.

C. Análisis químico elemental.

D. Difracción de rayos X.

E. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad.

F. Microscopía electrónica de barrido.

G. Microscopía electrónica de transmisión.

H. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

I. Adsorción/Desorción de N₂.

3.3.2. Caracterización mecánica.

A. Determinación de la resistencia a la flexión.

B. Determinación de dureza y tenacidad a la fractura.

3.3.3. Estudio de estabilidad estructural. Ensayo de lixiviación.

3.3.4. Caracterización térmica y magnética.

A. Análisis térmico.

B. Determinación del ciclo de histéresis.

Referencias del Capítulo 3.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



3. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para la consecución de los objetivos marcados se considerarán los siguientes factores:

- Composición de partida.
 - a) Elección de residuos. Contenido de componentes utilizados en la industria cerámica, así como elementos que aporten funcionalidades específicas.
 - b) Formulaciones de trabajo. Basado en estudio de diagramas de equilibrio de fases.
- Ciclo térmico.
 - a) Establecimiento de mesetas. Basado en la caracterización de los materiales de partida.
 - b) Temperatura máxima de cocción.

Se han fabricado dos tipos de materiales cerámicos formulados a partir de diferentes residuos.

A. Probetas cerámicas.

- Serie LGV. Probetas formuladas a partir de lodo rojo, residuos del flameado de granito y calcín de vidrio de distintos colores.
- Serie LKV. Probetas formuladas a partir de lodo rojo, caolín y calcín de vidrio de distintos colores.
- Serie SMC. Probetas formuladas a partir de lodo de corte de granito, concha de mejillón y calcín de vidrio transparente.

B. Fritas.

- Serie FV. Fritas formuladas a partir de combinaciones de lodo rojo, cenizas de central térmica, lodo de corte de granito y calcín de vidrio transparente.

3.1. Fabricación de probetas cerámicas.

Para la realización de las series de probetas se siguió el siguiente proceso:

3.1.1. Preparación de los materiales de partida y determinación de formulaciones.

- Preparación previa de los materiales.

Algunas de las materias primas tan solo precisaron de secado y disgregación; este es el caso del residuo de bauxita, los pellets de caolín, el lodo de corte de granito y las cenizas volantes. En cambio, las esquirlas procedentes del flameado de granito, las conchas de mejillón y los envases de vidrio se sometieron a molienda por vía seca en molino de bolas Fritsch Pulverisette 7, con tarros de carburo de wolframio. Posteriormente, se usó tamiz con luz de 75 μm a fin de obtener un polvo fino y de granulometría homogénea.

Para las muestras LGV y LKV, se utilizó calcín de vidrio con una mezcla de colores según las proporciones siguientes: 60% de vidrio verde, 35% de vidrio transparente y 5% de vidrio ámbar. Esta combinación corresponde a la típica encontrada en los contenedores de recogida urbana en España.

- Elección de formulaciones.

Los objetivos planteados llevan a la selección de fases deseadas en el producto final, tal es el caso de fases como feldespatos cálcicos o mullita/wollastonita para aumentar la dureza y resistencia mecánica de las cerámicas fabricadas, respectivamente.

Los diagramas de equilibrio ternarios son de gran ayuda en la determinación de formulaciones finales, que resultan de la selección de dominios de las fases deseadas así como de la composición de los materiales de partida y otras consideraciones a tener en cuenta (factores económicos, ambientales, disponibilidad, ...).

En la Figura 3.1 se muestra como ejemplo el diagrama de equilibrio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ para la serie LGV. En color gris se encuentran marcados los dominios deseados, con línea roja la sección de posibles formulaciones a partir de los resultados de fluorescencia de rayos X de los materiales de partida y con sección coloreada en rojo las formulaciones utilizadas para esta tesis. Los diagramas utilizados para la determinación de formulaciones se encuentran recogidos en el Anexo A de esta memoria.

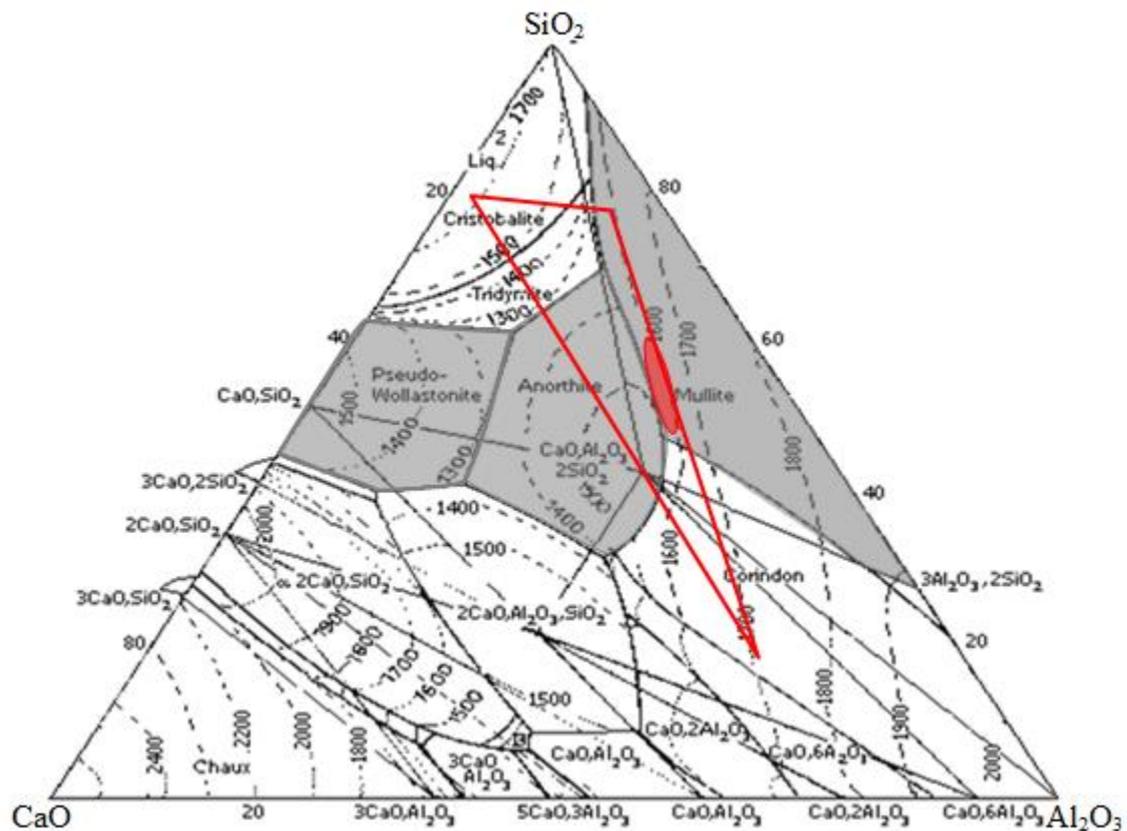


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio de fases ternario SiO₂-Al₂O₃-CaO para la serie LGV.

Según la información extraída de los diagramas triangulares de equilibrio, para lograr la formación mullita en los productos finales (es decir, que la formulación elegida quede dentro del dominio establecido para esta fase cristalina), el contenido de lodo rojo no debe superar el 75% y el porcentaje de calcín de vidrio máximo es del 10%. Además, hay que considerar que el lodo rojo es el residuo del que se genera mayor cantidad de entre los usados en esta serie. Se determina que las formulaciones para la serie LGV tengan un contenido mínimo del 50% de lodo rojo y máximo del 70% en peso, así como un contenido creciente de calcín de vidrio hasta un máximo del 10% en peso. El porcentaje restante sería el correspondiente contenido de residuo de flameado de granito.

Para la serie LKV, el estudio mediante diagramas de equilibrio muestra que el contenido máximo en lodo rojo es del 67% y el de calcín de vidrio no debe superar el 20%. Así, las formulaciones para la serie LKV serán similares a las de la serie LGV.

La serie SMC se formuló con una única combinación de residuos en la siguiente proporción: 80% de lodo de corte de granito, 10% de concha de mejillón y 10% de calcín de vidrio transparente. En un estudio previo se determinó que ésta era la formulación con mejores resultados para dicha combinación de residuos, por lo que el objetivo en este caso consiste en la determinación de la temperatura óptima de trabajo.

Las muestras fueron denominadas en base a su formulación de materiales de partida, en las Tablas 3.1 y 3.2 se presenta un resumen de dichas denominaciones para cada serie:

Capítulo 3

Tabla 3.1. Denominaciones de las muestras de la serie LGV.

Contenido de calcín de vidrio (%)	0	5	10	
Contenido de lodo rojo (%)	50	LGV50/0	LGV50/5	LGV50/10
	60	LGV60/0	LGV60/5	LGV60/10
	70	LGV70/0	LGV70/5	LGV70/10

Tabla 3.2. Denominaciones de las muestras de la serie LKV.

Contenido de calcín de vidrio (%)	0	5	10	
Contenido de lodo rojo (%)	50	LKV50/0	LKV50/5	LKV50/10
	60	LKV60/0	LKV60/5	LKV60/10
	70	LKV70/0	LKV70/5	LKV70/10

Junto a la denominación correspondiente a su formulación se añadió la temperatura de cocción de cada muestra.

Al estar compuesta de probetas con una única formulación, en la serie SMC las distintas muestras se distinguen según su temperatura de cocción.

- Dosificación y mezclado de materias primas.

Se procedió a la preparación de las distintas formulaciones y se realizó el mezclado de las mismas en seco.

3.1.2. Conformación de la pieza.

La conformación en verde de las probetas se realizó por prensado uniaxial del polvo en seco, mediante la aplicación de 10000 kgf, logrando piezas consistentes, dados los efectos cohesivos que produce la presión sobre éstas. La superficie media sobre la que se aplica esta fuerza resulta ser de $\sim 8 \text{ cm}^2$. Se usó para ello una prensa manual hidráulica Perkin-Elmer de 15 Tn. En todas las series se conformaron 5 probetas para cada formulación y temperatura de cocción.

3.1.3. Secado.

El secado se realizó en estufa a 110°C durante 24 h, asegurándose la renovación del aire en su interior mediante la libre circulación de éste.

3.1.4. Cocción.

El ciclo de cocción llevado a cabo para la fabricación de las piezas correspondientes a las series formuladas a partir de lodo rojo fue el siguiente:

- Calentamiento a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 573°C.
- Meseta de 10 minutos a 573°C, de esta forma se facilita la transformación polimórfica de α -cuarzo (trigonal) a β -cuarzo hexagonal, de mayor volumen y más reactivo que la forma α .
- Calentamiento a 10°C/min desde 573°C hasta la temperatura máxima de cocción.
- Meseta de 30 min a esta temperatura máxima.
- Enfriamiento a 5°C/min hasta 573°C.
- Meseta de 5 minutos a 573°C, para minimizar las tensiones que se puedan originar por la transformación del cuarzo de fase β a fase α .
- Enfriamiento libre desde 573°C hasta temperatura ambiente.

Para la serie LGV, el rango fue 1100 – 1160 °C con intervalos de 20 °C y en la serie LKV, fue 1120 – 1240 °C con intervalos de 40 °C. En la Figura 3.2 se muestra el esquema del ciclo de cocción al que se sometió a las piezas:

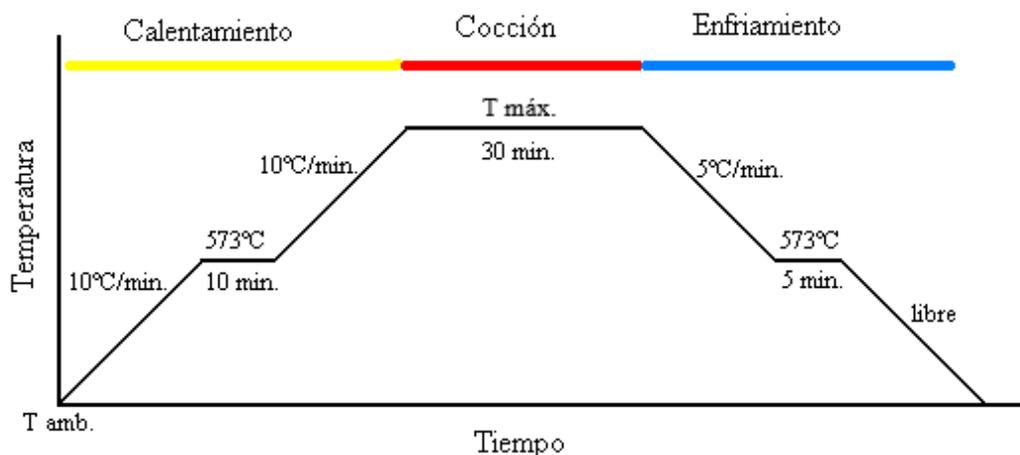


Figura 3.2. Ciclo de cocción de las series LGV y LKV.

Capítulo 3

En el caso de la serie SMC, el proceso de cocción fue el siguiente:

- Calentamiento a 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Esta velocidad tan reducida responde a la necesidad de disminuir las tensiones que pudieran derivarse de la descomposición de materia orgánica presente en las conchas de mejillón, así como de facilitar la transformación polimórfica α - β del cuarzo.
- Meseta de 30 minutos a 800 °C para asegurar la completa descomposición del carbonato cálcico de las conchas de mejillón.
- Calentamiento a 5 °C/min desde 800 °C hasta la temperatura máxima de cocción.
- Meseta de 30 minutos a la temperatura máxima.
- Enfriamiento a 5 °C/min hasta 573 °C.
- Meseta de 5 minutos a 573°C, para minimizar las tensiones que se puedan originar por la transformación del cuarzo de fase β a fase α .
- Enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

Las temperaturas máximas de cocción para esta serie fueron 1100 °C, 1110 °C y 1120 °C. En la Figura 3.3 se muestra su ciclo de cocción.

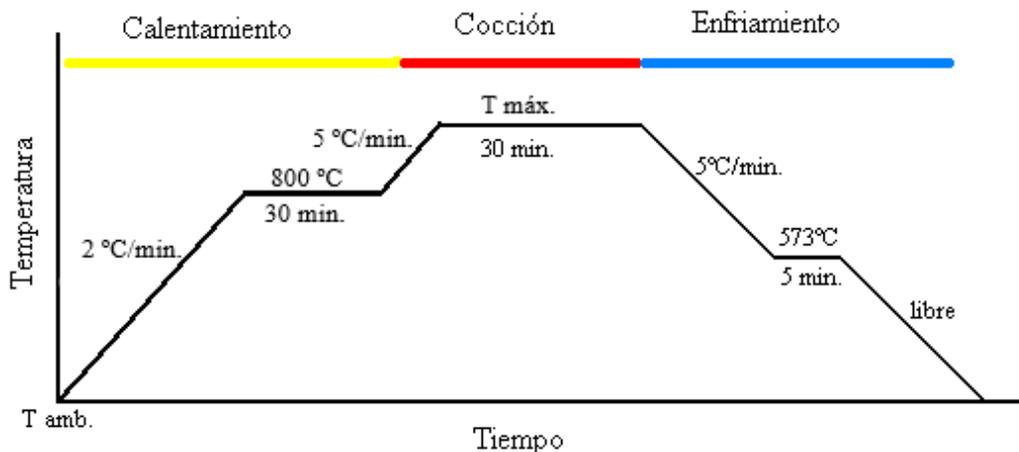


Figura 3.3. Ciclo de cocción de la serie SMC.

3.1.5. Acabado.

Tras la cocción, las muestras se sometieron a rectificación a fin de eliminar los posibles problemas de estabilidad dimensional y conferir así a las piezas de una geometría regular acorde a las tolerancias admisibles por la normativa aplicable.

Para los ensayos de microdureza y microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), se procedió a pulir las muestras con una pulidora automática Buehler Phoenix Beta usando pasta de diamante de 15, 6, 3 y 1 μm , a 500 rpm durante 5 minutos para cada paño.

3.2. Fabricación de fritas.

Las materias primas fueron preparadas de forma similar a cómo se hizo para la fabricación de probetas. Las formulaciones fueron seleccionadas según las fases deseadas con la ayuda de diagramas de equilibrio (Anexo A) y sus correspondientes denominaciones se resumen en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Formulación de fritas, contenido expresado en porcentaje.

	Lodo rojo	Lodo de corte de granito	Calcín de vidrio transparente	Ceniza volante	Ceniza de cenicero
FV1	35	15	15	15	20
FV2	25	20	15	10	30
FV3	35	7.5	35	7.5	15
FV4	40	-	30	30	-

Las formulaciones se mezclaron manualmente y fueron fundidas en crisoles silicoaluminosos a 1450 °C durante 2 horas usando un horno industrial de gas natural y posteriormente se realizó quenching en agua de acuerdo con el proceso convencional de fritado [1].

Para poder realizar el ensayo de microdureza las fritas fueron embutidas en resina y pulidas con pasta de diamante hasta conseguir una superficie plana y lisa donde poder realizar las microindentaciones.

3.3. Métodos de ensayo para caracterización experimental. Equipos empleados.

3.3.1. Caracterización composicional, morfológica y estructural.

A. Fluorescencia de rayos X.

La composición química de los materiales de partida, se determinó mediante fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence) utilizándose un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X de 4 KW de potencia, PHILIPS Magix Pro (PW-2440). Las muestras se prepararon en forma de perlas, fundiendo una mezcla de la materia prima en cuestión (10%) y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (90%) para asegurar la homogeneidad de los resultados.

B. Calcimetría Bernard.

La cantidad de carbonato total presente en las conchas de mejillón se ha determinado mediante calcimetría Bernard. Este método se basa en la reacción del ácido clorhídrico (HCl) con los carbonatos, produciendo desprendimiento de anhídrido carbónico (CO_2).



El volumen de CO_2 en la muestra se determina mediante la medida del desplazamiento del líquido, usando un patrón de CaCO_3 puro e introduciendo los resultados en la siguiente relación:

$$\% \text{CaCO}_3 \text{ en la muestra} = \frac{\text{lectura de la muestra} \times \text{peso de CaCO}_3}{\text{lectura del CaCO}_3 \times \text{peso de la muestra}} \times 100$$

C. Análisis químico elemental.

El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las conchas de mejillón se determinó mediante análisis químico elemental CNHS usando un equipo Thermo Finnigan Flash EA 1112 CNHS-O por combustión a 950 °C en atmósfera de O_2 .

D. Difracción de rayos X.

Los datos de difracción de rayos X de polvo (X-ray diffraction, XRD), se registraron usando un difractómetro Bruker modelo D8 mediante radiación $\text{MoK}\alpha_1$ (0,709300 Å) en modo transmisión. Este equipo consta de un monocromador Johansson para Molibdeno, se usó rendija antidivergencia de 2 mm y rendijas Soller de 2.5° tanto en el haz incidente como en el transmitido. El detector LYNXEYE XE se usó con una apertura de 4 grados.

Las medidas se realizaron de 1° a 35° (2θ) durante 32 minutos. El tubo trabajó a 50 kV y 50 mA.

Determinación del tamaño de cristalita.

El tamaño de cristalita en las fritas vitrocerámicas obtenidas se determinó mediante la ecuación de Scherrer:

$$d_{hkl} = 0.9 \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos \theta}$$

donde d_{hkl} es el tamaño de cristalita (nm) para la reflexión hkl, λ es la longitud de onda de la radiación (Å), B_{hkl} es la anchura de pico correspondiente a la mitad de la intensidad máxima para la reflexión hkl correspondiente y θ es la posición del pico, ambas en radianes. Para evaluar la anchura instrumental se usó un patrón de LaB_6 .

E. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad.

Para la determinación de la capacidad de absorción de agua, densidad total y porosidad abierta de las probetas cerámicas se siguieron las directrices marcadas por la norma UNE-EN ISO 10545-3:1995 [2], ensayando 5 muestras para cada formulación y temperatura de cocción para las distintas series de probetas.

La capacidad de absorción de agua, expresada como porcentaje de masa seca, se determinó mediante la ecuación:

$$CAA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

donde m_1 es la masa de la muestra seca y m_2 es la masa de la muestra húmeda.

La densidad total se calculó como el cociente entre la masa de la muestra seca y el volumen exterior de ésta:

$$\rho = \frac{m_1}{V}$$

A partir de estas dos expresiones puede determinarse la porosidad abierta de la muestra, ya que se define como la relación entre el volumen de poros abiertos y el volumen exterior, expresado como porcentaje:

$$P = \frac{V_0}{V} \times 100 = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 100 = CAA \times \rho$$

F. Microscopía electrónica de barrido.

El estudio morfológico se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6490 LV, dotado de un detector Si(Li) para análisis de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) Oxford Inca X-Sight. Las muestras, previamente pulidas, fueron metalizadas superficialmente usando un sputtering Balzers, modelo SCD004, empleando oro como metal de deposición. La generación del plasma de Ar^+ se realizó con una diferencia de potencial fija de 1000 V, siendo la corriente de alimentación de la oblea de oro de 12 mA y el tiempo de deposición de 360 segundos.

G. Microscopía electrónica de transmisión.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy, TEM) y los patrones de difracción electrónica de áreas seleccionadas (selected area electron diffraction, SAED) fueron recogidos con un microscopio electrónico de transmisión Philips CM-200, trabajando a 200 kV con una resolución punto a punto de 0.23 nm. El análisis EDX se llevó a cabo con un espectrómetro EDAX DX4 añadido al microscopio.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) se realizó en un microscopio de filamento de LaB6 modelo 2011 de JEOL, operando a 200 kV.

Para obtener el contraste-Z se usó un detector de campo oscuro de ángulo alto (high angle anular dark field, HAADF) en un microscopio de cañón de emisión de campo (field emission gun, FEG) modelo 2010 de JEOL, trabajando a 200 kV en modo barrido-

transmisión (scanning transmission electron microscopy, STEM), equipado con un cañón de emisión de campo y un espectrómetro de pérdida de energía de electrones con sistema de detección en paralelo (parallel detection electron energy loss, PEELS) modelo 666 de Gatan.

H. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

A la frita FV4 se le realizó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) usando un espectrómetro ESCA 5701 de Physical Electronics, equipado con una fuente de excitación de rayos X de MgK α y se referenciaron al pico C1s (284.8 eV).

I. Adsorción/Desorción de N₂.

La distribución del tamaño de poro y el área superficial de las muestras SMC fueron determinados mediante adsorción/desorción de N₂ a 77 K usando un equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

3.3.2. Caracterización mecánica.

A. Determinación de la resistencia a la flexión.

El ensayo se realizó para todas las probetas cerámicas siguiendo el método descrito por la norma ISO 10545-4 [3] mediante el sistema mostrado en la Figura 3.4, ensayando 5 muestras para cada formulación y temperatura de cocción para las distintas series de probetas.

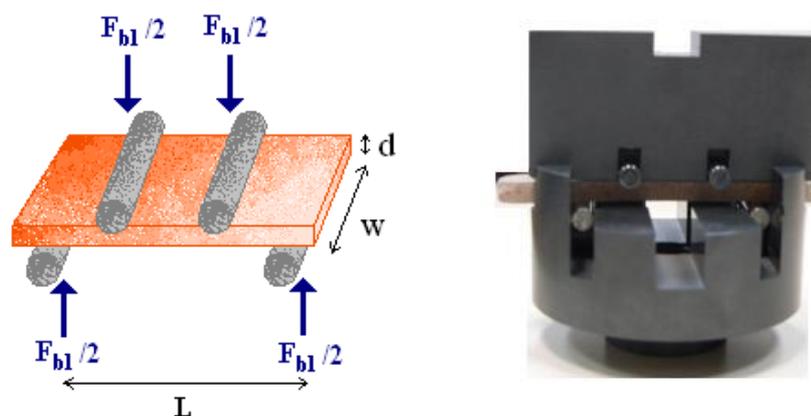


Figura 3.4. Esquema del ensayo de flexión a cuatro puntos y fotografía del sistema utilizado.

La resistencia a la flexión, expresada en N/mm^2 , se determinó según la expresión:

$$\sigma_F = \frac{3 \times F_{bs}}{4 \times d^2} = \frac{3 \times F_{bl} \times L}{4 \times w \times d^2}$$

siendo σ_F la resistencia a la flexión expresada en N/mm^2 ; F_{bs} , la fuerza de rotura en N; F_{bl} , la carga de rotura en N; L , la distancia entre rodillos en mm; w , la anchura de la probeta en mm y d , el espesor de la misma en mm.

La distancia entre los cilindros en el equipo usado es de $L = 40\text{mm}$, y los ensayos se realizaron a temperatura y humedad ambiente, con una velocidad de desplazamiento de $0,005\text{mm/seg}$.

El equipo utilizado para la realización de este ensayo fue MTS 809.

B. Determinación de dureza y tenacidad a la fractura.

Las medidas de dureza se realizaron según la norma UNE-ENV 843-4:2005 [4]. Se realizaron una serie de microindentaciones de forma aleatoria hasta conseguir al menos 25 valores representativos. El equipo usado fue un microdurómetro Matsuzawa modelo MXT70, con microscopio óptico de reflexión incorporado de magnificación $\times 100$ y 400 , y visor con medidor de longitudes por desplazamiento de barras paralelas, aportando una precisión de hasta 100nm , con una carga aplicada de 1kgf y un tiempo de mantenimiento de punción de 40 segundos.

El valor de dureza Vickers se calculó mediante la siguiente expresión:

$$HV = \frac{1.8544 \times P}{d^2}$$

siendo HV el índice de dureza Vickers para la fuerza aplicada P (expresada en kgf) y d la longitud media de las diagonales de la huella (expresada en mm).

La dureza Knoop se determinó mediante la expresión:

$$HK = \frac{14.229 \times P}{l^2}$$

siendo HK el índice de dureza Knoop para la fuerza aplicada P (expresada en kgf) y l la longitud media de la diagonal más larga de la huella (expresada en mm).

Para el cálculo de tenacidad a la fractura (K_{IC} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) se usó la ecuación de Evans & Charles [5] que se muestra a continuación:

$$K_{IC} = 0.16 \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{-3}{2}} HV \left(a^{\frac{1}{2}}\right)$$

donde a es la medida de la huella y c es la longitud de grieta.

3.3.3. Estudio de estabilidad estructural. Ensayo de lixiviación.

El ensayo de lixiviación se llevó a cabo siguiendo la norma UNE-EN 12457-4:2002 [6]. Las muestras se mantuvieron en agitación durante 24 h con el líquido lixivante (agua destilada), filtrando posteriormente. Tras esto, se llevó a cabo análisis del eluato mediante un espectrómetro de masas de plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) Nexión 300D de Perkin Elmer. Después del ensayo se midieron las condiciones de lixiviación en términos de pH y conductividad con un aparato OAKTON PC 510.

3.3.4. Caracterización térmica y magnética.

A. Análisis térmico.

A la frita FV4 se le realizó calorimetría de barrido diferencial y termogravimétrica (Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry, DSC-TG) usando un analizador térmico Mettler Toledo modelo TGA/DSC. El módulo consta de un horno horizontal modelo HT1600 que trabaja entre RT-1600 °C y una ultramicrobalanza modelo MX5 que lleva conectado un sensor de Pt-Rh modelo DSC HSS6.

Los ensayos se realizaron en crisoles de Al_2O_3 desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y atmósfera de aire con flujo de gas de 50 ml/min.

En el caso de la serie SMC, se llevó a cabo análisis termogravimétrico y térmico diferencial (Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis, TGA-DTA) de las conchas de mejillón y de la formulación en verde, usando un instrumento SDT 2960 TA en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Capítulo 3

Las probetas cerámicas fueron sometidas a análisis termomecánico (Thermal Mechanical Analysis, TMA), con un equipo Setaram modelo SETSYS Evolution TMA, realizando una secuencia de dos ciclos desde temperatura ambiente hasta 1050 °C con carga de 5g.

B. Determinación del ciclo de histéresis.

Los ciclos de histéresis fueron registrados a temperatura ambiente usando un magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) modelo 1660 de DMS/ADE Technologies, variando el campo magnético hasta ± 10 kOe. Para las muestras SMC, se tomaron resultados cada 100 Oe hasta ± 1000 Oe y cada 500 Oe desde dichos límites hasta el final del experimento. En el caso de las fritas FV3 y FV4 los resultados se tomaron cada 200 Oe hasta ± 2500 Oe y cada 1500 Oe desde dichos límites hasta el final del experimento.

Referencias del Capítulo 3.

- [1] Rosales G.A., Poirier T., Cosp J.P., Lira-Olivares J., Carda Castelló J.B. Development of iron oxide-rich frits and glazes for application on ceramic tiles, *Interceram* 60 (2011), 48-52.
- [2] Comité AEN/CTN 138. (1995). UNE-EN 10545-3:1995. Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente, y de la densidad aparente. Madrid: AENOR.
- [3] Comité AEN/CTN 138. (2014). UNE-EN ISO 10545-4:2014. Baldosas cerámicas. Parte 4: Determinación de la resistencia a la flexión y de la fuerza de rotura. Madrid: AENOR.
- [4] Comité AEN/CTN 184. (2005). UNE-ENV 843-4:2005. Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 4: Ensayos de dureza Vickers, Knoop y Rockwell superficial. Madrid: AENOR.
- [5] Evans A. G., Charles E. A. Fracture toughness determination by indentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976), 371-372.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
- [6] Comité AEN/CTN 77. (2002). UNE-EN 12457-4:2002. Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 4: Ensayo por lotes de dos etapas con una relación líquido-sólido de 10 l/kg para materiales con un tamaño de partícula inferior a 10 mm (con o sin reducción de tamaño). Madrid: AENOR.

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA

- 4.1. Lodo rojo.
 - 4.2. Residuos procedentes de la industria del granito.
 - 4.2.1. Granito flameado.
 - 4.2.2. Lodo de corte de granito.
 - 4.3. Calcín de vidrio.
 - 4.4. Concha de mejillón.
 - 4.5. Cenizas de central térmica.
 - 4.5.1. Cenizas volantes.
 - 4.5.2. Cenizas de cenicero.
 - 4.6. Caolín.
- Referencias del Capítulo 4.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA.

4.1. Lodo rojo.

La composición del lodo rojo se determinó mediante fluorescencia de rayos X (XRF), obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 4.1):

Tabla 4.1. Composición por XRF del lodo rojo (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Lodo rojo	18,20	6,76	43,12	0,10	5,61	7,57	0,30	8,93	0,42	9,00

Como puede observarse, el lodo presenta un alto porcentaje de óxido de hierro, lo que le confiere su color característico. La adición de cal y sosa durante el proceso Bayer para digerir la bauxita conlleva que gran parte de estos compuestos se eliminen en el residuo generado. Además, debido a que el proceso no consigue extraer todo el aluminio, queda bastante cantidad sin recuperar. Cabe destacar el alto contenido en óxido de titanio (9,81%).

En el difractograma de rayos X (XRD) (Figura 4.1) del lodo rojo se muestran las fases cristalinas que contiene: hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeO(OH)), boehmita (AlO(OH)), magnetita (Fe₃O₄), rutilo (TiO₂), cuarzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), hidróxido silicato de calcio, hierro y aluminio (Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈), aluminosilicato sódico (Na₄Al₂Si₂O₉) y natrodavina (3NaAlSiO₄ · Na₂CO₃).

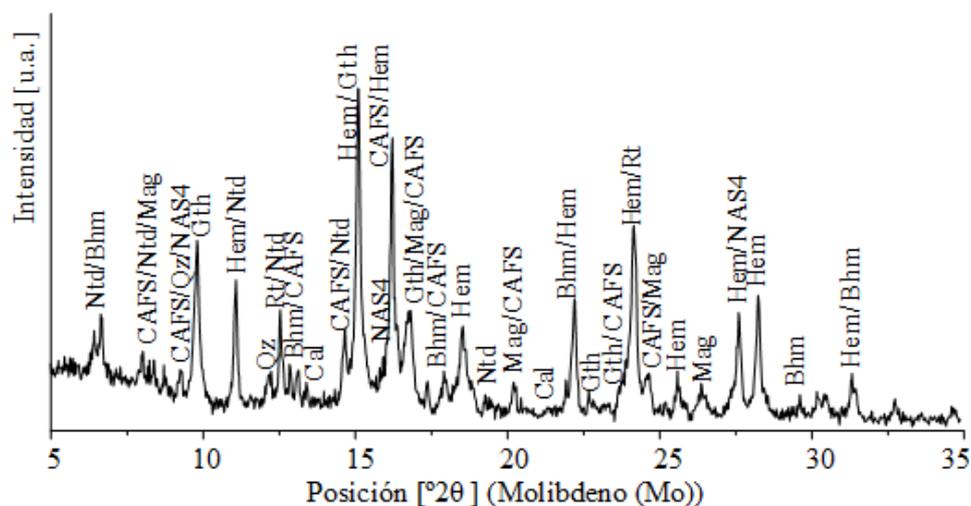


Figura 4.1. Difractograma del lodo rojo. Bhm: boehmita; CAFS: hidróxido silicato de calcio, hierro y aluminio; Cal: calcita; Gth: goethita; Hem: hematita; Mag: magnetita; NAS4: aluminosilicato sódico; Ntd: natrodavina; Qz: cuarzo; Rt: rutilo [1].

4.2. Residuos procedentes de la industria del granito.

4.2.1. Granito flameado.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de XRF del residuo de granito generado por el proceso de flameado. Este proceso se caracteriza por generar un residuo en forma de esquirlas que apenas han sido alteradas, por lo que su composición corresponde a la del granito: sílice, feldespatos y micas. Esta composición se refleja en los resultados obtenidos, siendo el silicio el elemento mayoritario, seguido por el aluminio. Además, tiene un alto contenido de óxidos fundentes, que ayudan a formar fase vítrea y favorecen así la sinterización.

Tabla 4.2. Composición por XRF del granito flameado (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Granito flameado	14,21	67,83	3,69	5,32	4,19	3,17	0,76	0,66	0,00	0,15

La formación de fase líquida durante la sinterización es fundamental para promover la densificación. Dependiendo de la viscosidad del líquido, este tiende a fluir por las cavidades del cuerpo cerámico, reduciendo la porosidad.

La viscosidad es función de la relación entre los óxidos formadores de vidrio (SiO₂ o Al₂O₃) y los óxidos modificadores como K₂O y Na₂O (agentes fundentes). También es una función de la relación entre estos últimos. La principal diferencia entre estos dos agentes fundentes es que, mientras el K₂O forma puntos eutécticos a bajas temperaturas, el Na₂O tiene un efecto más pronunciado en la disminución de la viscosidad [2].

En la Figura 4.2 se presenta el diagrama de difracción de rayos X para el caso del granito flameado, donde se pueden diferenciar las distintas fases cristalográficas presentes en el mismo.

Este granito está compuesto principalmente por cuarzo (SiO₂), feldespatos alcalinos como la albita (NaAlSi₃O₈), la anortita (CaAl₂Si₂O₈), la anortoclasa ((Na,K)AlSi₃O₈) y la ortoclasa (KAlSi₃O₈) y componentes como la biotita (K(Fe,Mg)₃(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), que es un filosilicato de hierro y magnesio del grupo de las micas, y la moscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), filosilicato de potasio y aluminio. Tanto la albita como la moscovita son de color blanco, mientras que la biotita es negra, confiriendo esta combinación el color gris perla que presenta el residuo.

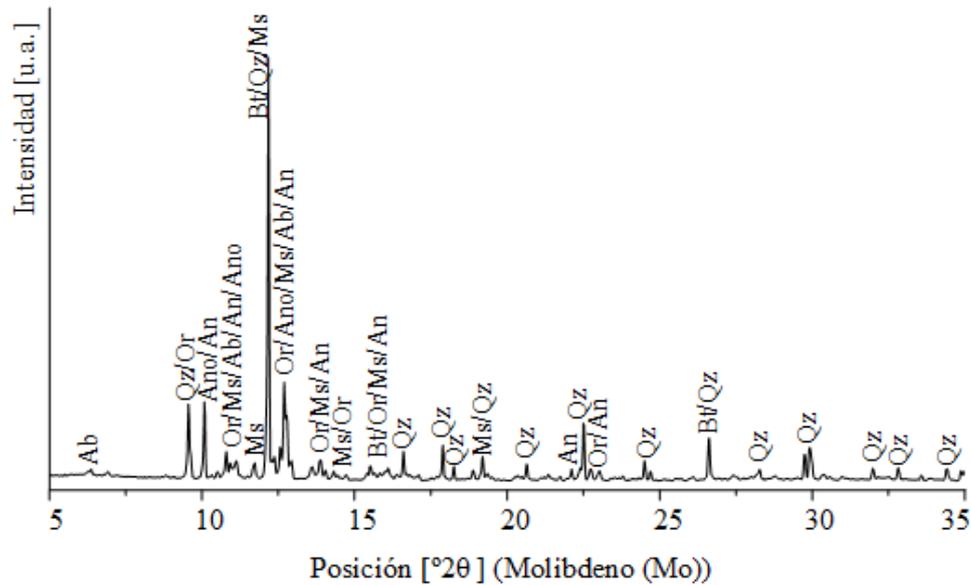


Figura 4.2. Difractograma del granito flameado. Ab: albita; An: anortita; Ano: anortoclasa; Bt: biotita; Ms: moscovita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo [1].

4.2.2. Lodo de corte de granito.

En la Tabla 4.3 se muestra la composición del residuo de granito generado durante su extracción y corte en bloques. Los resultados son muy parecidos a los obtenidos para el granito flameado, aunque el contenido en hierro y calcio es bastante superior en este caso. Esto es debido a que durante la extracción de la roca se utiliza cal y ferralla para lubricar el corte y enfriar las hojas de aleación de acero que lo producen.

Tabla 4.3. Composición por XRF del lodo de corte de granito (%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Lodo de corte	16,73	54,31	8,64	2,85	8,39	3,58	2,81	1,09	0,68	0,92

La difracción de rayos X (Figura 4.3) muestra un comportamiento congruente con los resultados de XRF. Se encuentran las mismas fases cristalinas que en el caso del granito flameado, ya que provienen del granito, a las que se suman calcita (CaCO₃), proveniente de la carbonatación de la cal añadida al corte, y ferrita (Fe).

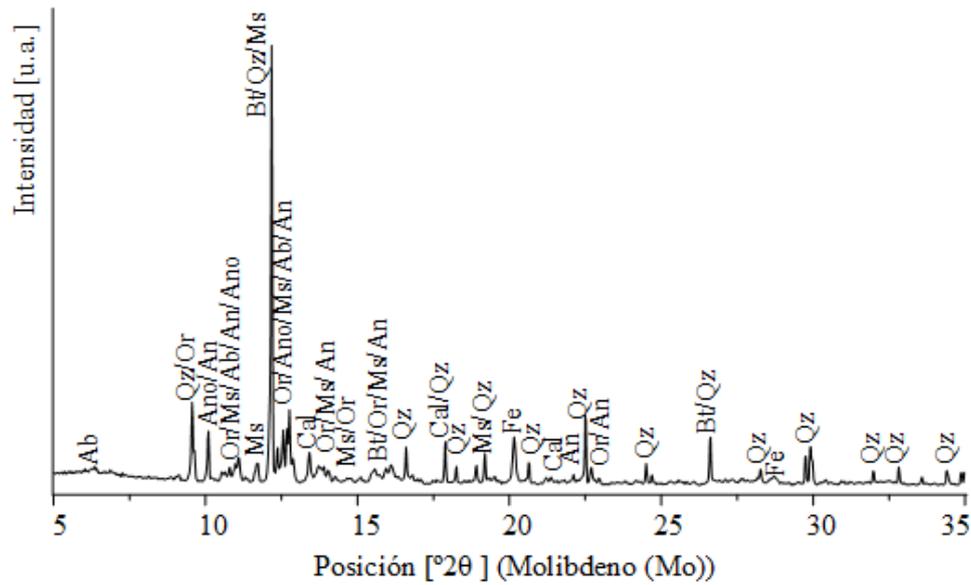


Figura 4.3. Difractograma del lodo de corte. Ab: albita; An: anortita; Ano: anortoclasa; Bt: biotita; Cal: calcita; Fe: ferrita; Ms: moscovita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo [1].

4.3. Calcín de vidrio.

En el análisis composicional mediante XRF (Tabla 4.4) se puede observar que el compuesto mayoritario en el calcín de vidrio es la sílice, seguida por óxidos de calcio y sodio. Los vidrios coloreados presentan un mayor contenido de agentes colorantes (Fe_2O_3 , Cr_2O_3).

Tabla 4.4. Composición por XRF del calcín de vidrio según su color (%).

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	LOI
Transparente	1,37	70,50	0,02	0,60	14,08	12,64	0,27	0,06	0,00	0,46
Verde	2,00	67,58	0,51	1,04	13,93	12,47	1,90	0,09	0,03	0,45
Ámbar	2,12	54,83	1,23	2,35	25,15	12,85	0,77	0,22	0,03	0,45

La composición utilizada para formular las series LGV y LKV corresponden a la media recogida en los contenedores urbanos en España: 60% de vidrio verde, 35% de vidrio transparente y 5% de vidrio ámbar. Para la serie SMC, se usó vidrio transparente únicamente.

4.4. Concha de mejillón.

Las conchas de mejillón están constituidas por la organización de carbonato cálcico en forma de fuertes unidades nanoestructurales unidas entre sí por una mezcla de carbohidratos y proteínas, como se observa en la microestructura realizada por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.4).

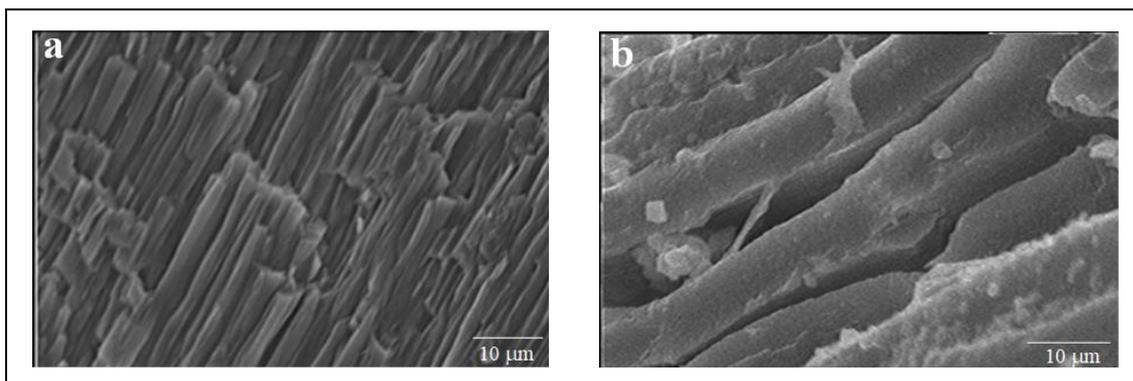


Figura 4.4. Imágenes de electrones secundarios mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-SEI) de las conchas de mejillón (a: 1600X; b: 2000X).

El contenido de carbono determinado por análisis químico elemental (Tabla 4.5) es de 13,09%, que comprende tanto el carbono orgánico como el inorgánico y mediante calcimetría Bernal se determinó el contenido en carbonatos (62,69%). Así, por diferencia entre el carbono total y el presente en los carbonatos, se obtiene que existe un 5,57% de carbono orgánico. Este dato refleja que las conchas de mejillón presentan una elevada cantidad de materia orgánica, que va a combustionar durante el proceso de sinterización.

Tabla 4.5. Análisis químico elemental de la concha de mejillón (%).

	C	N	H	S
Concha de mejillón	13,09	0,69	0,39	0

Mediante XRF (Tabla 4.6) se observa que más del 98% del total de la concha de mejillón corresponde al calcio contenido en el carbonato cálcico que conforma la estructura de la concha.

Capítulo 4

Tabla 4.6. Composición por XRF de la concha de mejillón (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Concha de mejillón	0,02	0,34	0,03	0,02	54,42	0,31	0,31	0,01	0,06	44,48

En la Figura 4.5 se muestra la XRD de las conchas de mejillón, donde las fases cristalinas son calcita y aragonito, estructuras de CaCO₃ ambas.

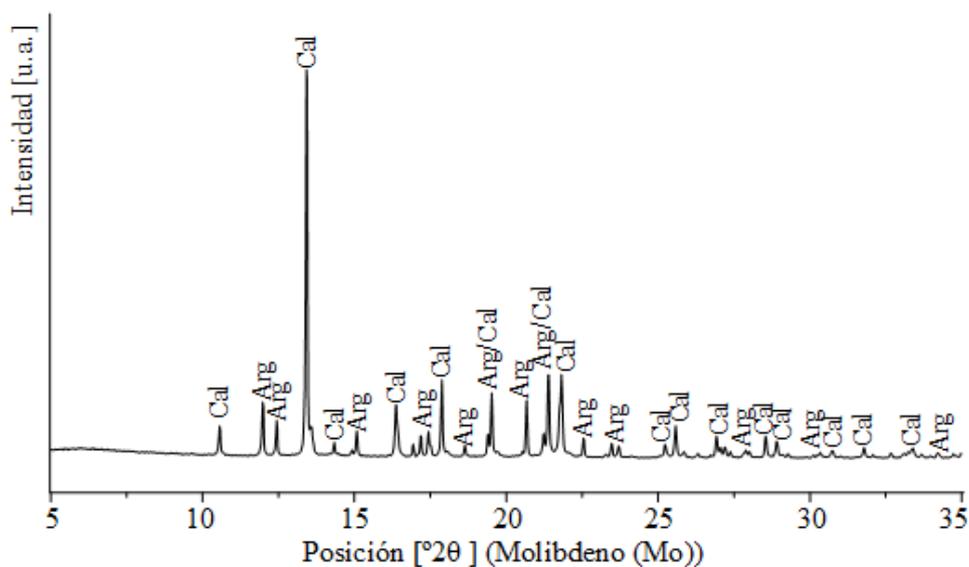


Figura 4.5. Difractograma de la concha de mejillón. Arg: aragonito; Cal: calcita [1].

En la Figura 4.6 se refleja el análisis térmico TGA-DTA de las conchas. Se observan tres efectos exotérmicos entre 300 °C-600 °C, centrados a unos 350 °C, 460 °C y 550 °C, debidos a la combustión de la materia orgánica contenida en las conchas [3,4]. A unos 450 °C [5], se produce la transformación de aragonito a calcita, siendo el efecto endotérmico debido a este proceso ocultado por el segundo efecto exotérmico. El efecto endotérmico observado a 825 °C se debe a la descomposición de los carbonatos.

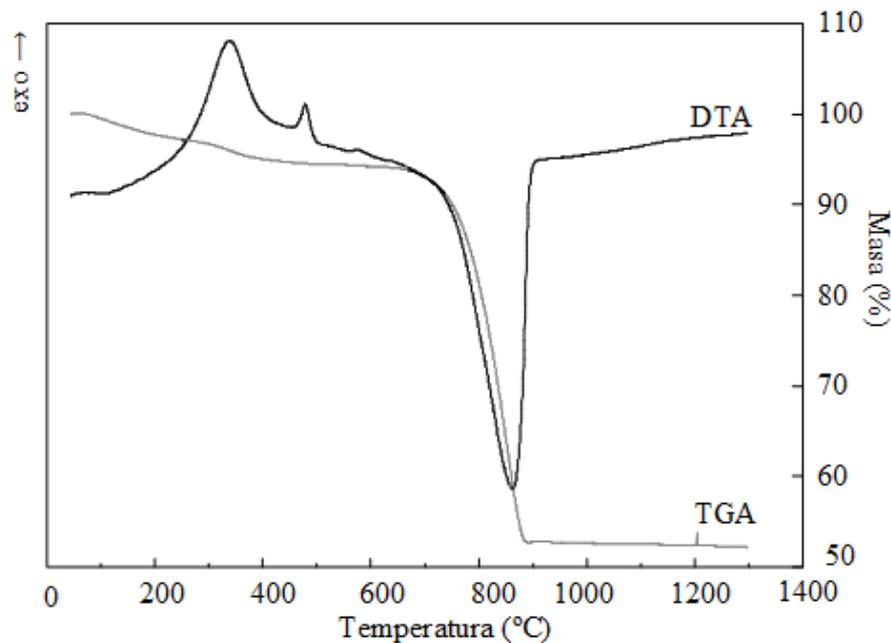


Figura 4.6. Análisis térmico (TGA-DTA) de las conchas de mejillón.

Debido a la combustión de materia orgánica, se produce una pérdida de masa del 5,6%, mientras que la descomposición de carbonatos conlleva una pérdida de masa del 41,6%.

4.5. Cenizas de central térmica.

4.5.1. Cenizas volantes.

En la Tabla 4.7 se muestra la composición de las cenizas volantes utilizadas, obtenida mediante XRF. Estas cenizas presentan alto contenido en sílice y alúmina, con cantidades considerables de óxidos de calcio, hierro y potasio. Al ser el contenido en CaO inferior al 10%, se considera como clase F, presentando propiedades puzolánicas [6].

Tabla 4.7. Composición por XRF de las cenizas volantes de central térmica (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Cenizas volantes	21,66	54,30	5,93	4,05	9,58	0,77	1,54	0,93	0,44	0,80

En la difracción de rayos X de la ceniza (Figura 4.7) se observa que está compuesta principalmente por las fases mullita (Al_{4,75}Si_{1,25}O_{9,63}), silicato cálcico (Ca₃SiO₅), cuarzo (SiO₂) y calcita (CaCO₃).

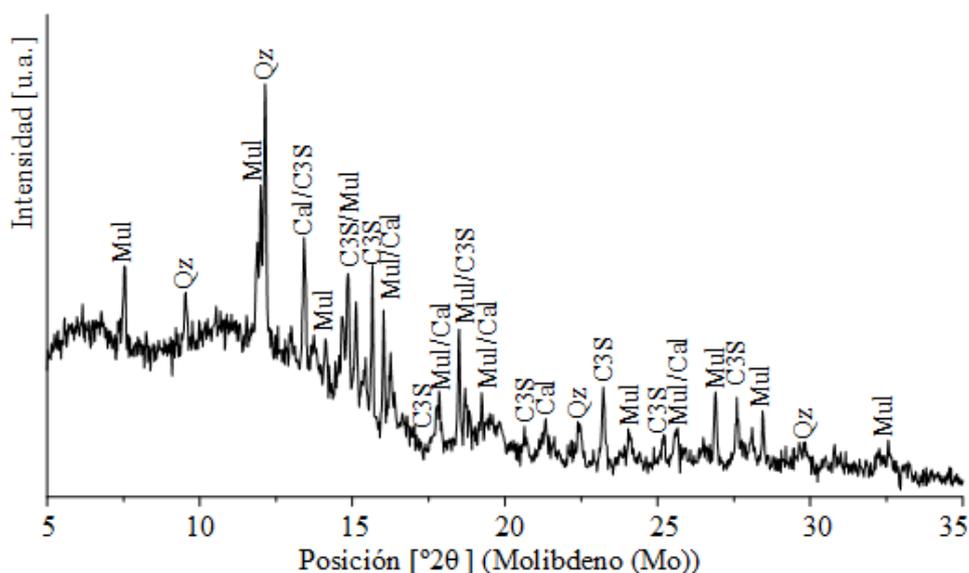


Figura 4.7. Difractograma de las cenizas volantes. Cal: calcita; C3S: silicato cálcico; Mul: mullita; Qz: cuarzo [1].

4.5.2. Cenizas de cenicero.

La composición de las cenizas de cenicero (Tabla 4.8) es muy similar a la de las cenizas volantes, con una diferencia notable en el contenido de calcio, que en este caso es muy inferior.

Tabla 4.8. Composición por XRF de las cenizas de cenicero de central térmica (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Cenizas de cenicero	26,94	54,78	6,22	4,36	1,81	0,65	1,73	1,16	0,25	2,10

La composición mineralógica (Figura 4.8) se reduce a la presencia de mullita (Al_{4,75}Si_{1,25}O_{9,63}) y cuarzo (SiO₂).

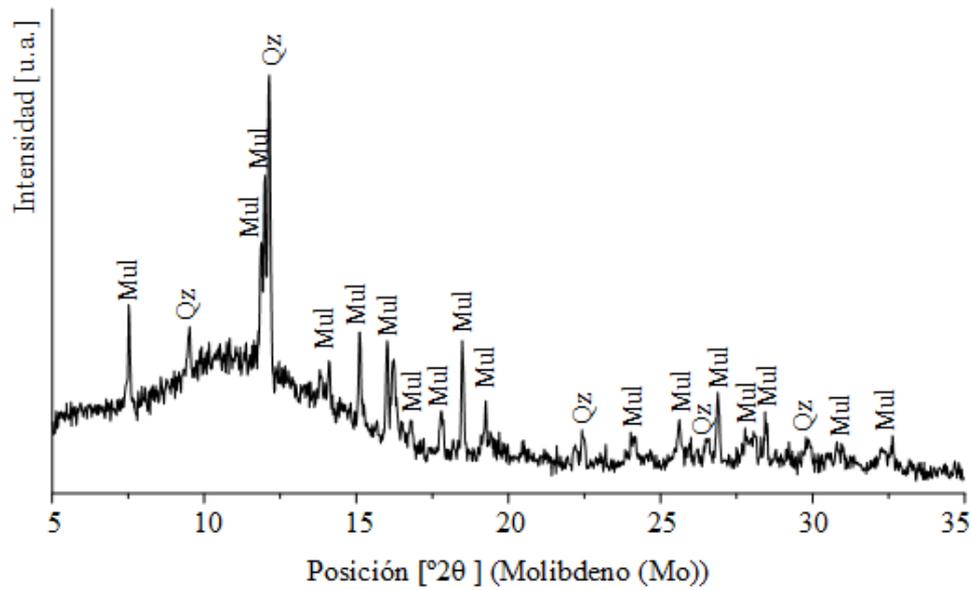


Figura 4.8. Difractograma de las cenizas de cenicero. Mul: mullita; Qz: cuarzo [1].

4.6. Caolín.

La fluorescencia de rayos X del caolín (Tabla 4.9) muestra que está compuesto mayoritariamente por sílice y alúmina, con pequeñas proporciones de óxidos de potasio, hierro y sodio.

Tabla 4.9. Composición por XRF del caolín (%).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Caolín	36,39	46,35	1,07	1,27	0,00	0,94	0,28	0,24	0,12	13,35

En la Figura 4.9 se presenta la XRD del caolín, que contiene las fases caolinita (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄), moscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) y cuarzo (SiO₂).

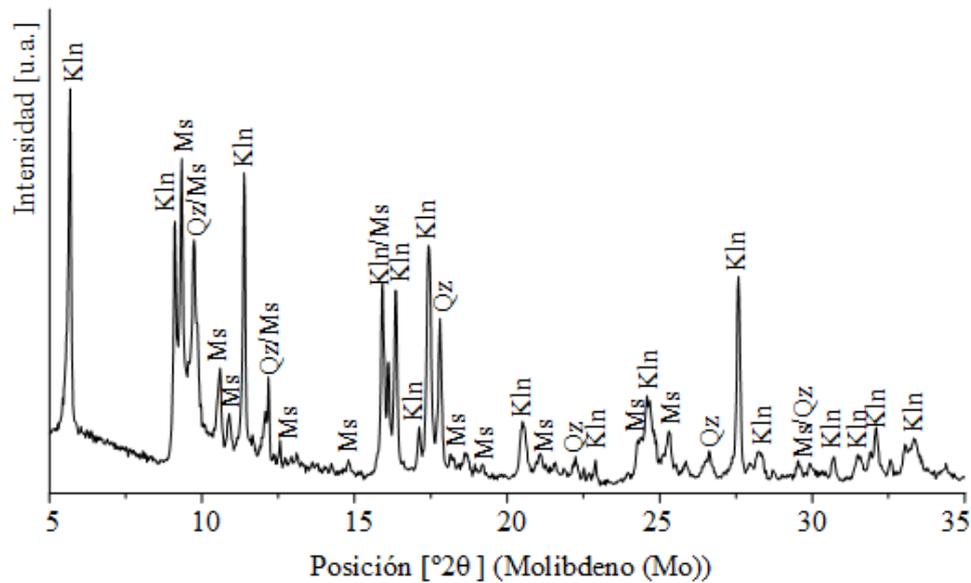


Figura 4.9. Difractograma del caolín. Kln: caolinita; Ms: moscovita; Qz: cuarzo [1].

Referencias del Capítulo 4.

- [1] Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.* 95 (2010), 185–187.
- [2] Torres P., Manjate R.S., Quaresma S., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007), 4649–4655.
- [3] Felipe-Sesé M., Eliche-Quesada D., Corpas-Iglesias F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials, *Ceram. Int.* 37 (2011), 3019-3028.
- [4] Zhang Y., Liu S., Chen P. Study on the properties of calcined waste mussel shell, *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 12 (2007), 435-438.
- [5] Yoshioka S., Kitano Y. Transformation of aragonite to calcite through heating, *Geochem. J.* 19 (1985), 245-249.
- [6] Dwivedi A., Jain M.K. Fly ash – Waste management and overview: a review, *Recent Res. Sci. Technol.* 6 (2014), 30-35.

Capítulo 5

CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

5.1. Serie LGV.

- 5.1.1. Difracción de rayos X.
- 5.1.2. Capacidad de absorción de agua.
- 5.1.3. Densidad total.
- 5.1.4. Porosidad abierta.
- 5.1.5. Microscopía electrónica de barrido.
- 5.1.6. Análisis de lixiviados.
- 5.1.7. Resistencia a la rotura por flexión.
- 5.1.8. Dureza.

Conclusiones de la Sección 5.1.

Referencias de la Sección 5.1.

5.2. Serie LKV.

- 5.2.1. Difracción de rayos X.
- 5.2.2. Capacidad de absorción de agua.
- 5.2.3. Densidad total.
- 5.2.4. Porosidad abierta.
- 5.2.5. Microscopía electrónica de barrido.
- 5.2.6. Análisis de lixiviados.
- 5.2.7. Resistencia a la rotura por flexión.
- 5.2.8. Dureza.

Conclusiones de la Sección 5.2.

Referencias de la Sección 5.2.

Capítulo V

5.3. Serie SMC.

5.3.1. Análisis térmico de la formulación en verde.

5.3.2. Difracción de rayos X.

5.3.3. Caracterización físico-química y mecánica.

5.3.4. Microscopía electrónica de barrido.

5.3.5. Adsorción/Desorción de N₂.

5.3.6. Análisis de lixiviados.

5.3.7. Caracterización termomecánica.

5.3.8. Análisis magnético.

Conclusiones de la Sección 5.3.

Referencias de la Sección 5.3.

5.4. Serie FV.

5.4.1. Fluorescencia de rayos X.

5.4.2. Difracción de rayos X.

5.4.6. Dureza y tenacidad.

5.4.3. Microscopía electrónica de transmisión.

5.4.5. Caracterización magnética.

5.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

5.4.7. Análisis térmico.

5.4.8. Análisis de lixiviados.

5.4.9. Cristalización de FV4.

Conclusiones de la Sección 5.4.

Referencias de la Sección 5.4.

5.1. Serie LGV.

En esta sección se presentan los resultados y discusión referentes a la caracterización de la serie LGV. Estas probetas cerámicas fueron fabricadas a partir de lodo rojo, residuo de granito procedente del proceso de flameado y calcín de vidrio de botella (60% de vidrio verde, 35% de vidrio transparente y 5% de vidrio ámbar).

5.1.1. Difracción de rayos X.

La composición mineralógica de los productos fue determinada por difracción de rayos X (Anexo B, Figuras B.1-B.4), mostrando que en todos los casos las fases encontradas fueron: anortita sódica ((Ca, Na)(Si, Al)₄O₈), hematita (Fe₂O₃), cuarzo (SiO₂), nefelina (K_{0.24}Na₆Al_{6.24}Si_{9.76}O₃₂), pseudobrookita (Fe₂TiO₅), magnetita (Fe₃O₄) y rutilo(TiO₂). La presencia de magnetita en los productos finales es una prueba de su carácter ferrimagnético.

La proporción de las distintas fases en cada muestra viene determinada tanto por la composición como por la temperatura de cocción de éstas.

Comparando lo que ocurre para las distintas composiciones, puede comprobarse que para los productos con mayor contenido de lodo rojo en su composición inicial existe más hematita, rutilo, magnetita y nefelina. De la misma forma, el caso en que se observa más cuarzo y anortita es el que tiene mayor cantidad de granito. Con respecto al porcentaje de vidrio presente en cada una de las composiciones, se observa que crece el contenido en nefelina conforme aumenta la cantidad de vidrio en la pasta, a la vez que desciende la cantidad de anortita.

Con el incremento de temperatura, se observa un aumento de hematita, mientras que se ve reducido el contenido en las fases rutilo y cuarzo. Este descenso se debe a que con el aumento de temperatura el cuarzo comienza a transformarse en silicatos, favoreciendo la formación de fase vítrea y, por tanto, la densificación y resistencia de las muestras, como se verá en apartados posteriores.

Aunque no se puede determinar por las difracciones realizadas, a lo largo del calentamiento de las piezas debe haberse formado ilmenita. Esto explicaría la presencia de pseudobrookita en todos los casos, tal como otros investigadores han indicado previamente [1]. La formación de ilmenita a partir de hematita y rutilo se da durante la etapa de calentamiento, cuando la liberación de CO₂ de la descomposición de fases carbonatadas (calcita y natrodavina) hace que disminuya la presión parcial de oxígeno alrededor de las muestras por difusión del aire a la parte alta del horno.

Cuando aumenta la temperatura, se produce la descomposición de la ilmenita en TiO₂ y FeO. Se presume que el FeO se oxida a Fe₂O₃ durante la sinterización en atmósfera oxidante. Luego, a temperaturas entre 900 y 1000°C, tiene lugar la formación de la pseudobrookita (Fe₂TiO₅). El hecho de que se pueda producir una entrada de cationes

como el de magnesio, en la red cristalina de la pseudobrookita lleva consigo una estabilización térmica de esta fase, debido a que el eutectoide de estas soluciones sólidas está situado a temperaturas menores al del titanato puro [1,2].

La formación de magnetita puede explicarse del mismo modo por oxidación de wustita procedente de la reacción de descomposición de la ilmenita. La wustita en la atmósfera oxidante del horno conlleva la formación de magnetita y hematita durante la etapa de enfriamiento [3].

Hematita + Rutilo = Ilmenita + O₂ (durante la etapa de calentamiento)

Ilmenita = Wustita + Rutilo (durante la etapa de calentamiento)

Wustita + O₂ = Magnetita + Hematita (durante la etapa de enfriamiento)

5.1.2. Capacidad de absorción de agua.

La capacidad de absorción de agua es una propiedad directamente relacionada con el tipo de microporosidad desarrollada durante la sinterización. Se puede, por lo tanto, considerar como una forma sencilla para predecir las propiedades tecnológicas de los productos finales.

Tabla 5.1.1. Capacidad de absorción de agua de las piezas (valor medio y desviación estándar, %) y clasificación según normativa [4]. BIa: CAA<0,5%; BIb: 0,5%<CAA<3%; BIIa: 3%<CAA<6%; BIIb: 6%<CAA<10%; BIII: CAA>10%.

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	11,22 ± 0,88	7,86 ± 0,40	3,73 ± 0,09	1,45 ± 0,01
LGV50/5	11,86 ± 0,08	8,71 ± 0,49	8,56 ± 0,48	3,36 ± 0,08
LGV50/10	5,51 ± 0,35	8,10 ± 0,43	1,30 ± 0,01	1,02 ± 0,01
LGV60/0	9,14 ± 0,60	7,57 ± 0,38	5,75 ± 0,22	4,65 ± 0,15
LGV60/5	6,23 ± 0,26	7,73 ± 0,39	10,25 ± 0,67	7,65 ± 0,38
LGV60/10	3,23 ± 0,76	12,40 ± 0,97	5,77 ± 0,22	1,97 ± 0,33
LGV70/0	7,00 ± 0,90	9,53 ± 0,59	4,90 ± 0,16	7,04 ± 0,33
LGV70/5	7,30 ± 0,63	9,74 ± 0,61	10,81 ± 0,75	7,08 ± 0,33
LGV70/10	10,92 ± 0,76	11,54 ± 0,84	8,91 ± 0,52	2,76 ± 0,05


 BIa BIb BIIa BIIb BIII

Observando los datos de la Tabla 5.1.1 puede decirse que la capacidad de absorción de agua de las muestras varía con la composición y con la temperatura. En

general, con el incremento de temperatura se observa un descenso de capacidad de absorción, debido a que se forma una mayor cantidad de fase vítrea que provoca el cierre de poros o de sus interconexiones, evitando así que el agua pueda abrirse paso libremente hacia el interior de la pieza. La composición de las muestras influye aumentando la porosidad abierta por la generación de oxígeno durante la reducción de compuestos de hierro procedentes del lodo rojo. La acción fundente del calcín de vidrio, en cambio, tiene dos efectos opuestos, por un lado ayuda a que estas reacciones de reducción de compuestos de hierro se den con más facilidad, y por otro lado genera la fase vítrea que cierra parte de los poros. Las diferentes condiciones de cada muestra determinan que la cantidad de poros cerrados por formación de fase vítrea supere los generados por el proceso de reducción o viceversa.

En el Anexo D (Figuras D.1-D.3) se presentan los diagramas de gresificación para la serie LGV, en los que se observa que no se ha alcanzado la temperatura de densificación en ninguno de los casos. Igualmente, no es posible determinar la temperatura de vitrificación, ya que ninguna de las muestras presenta características de gres porcelánico ($CAA < 0,5\%$). Sin embargo, es posible determinar aquella temperatura para la cual se comienzan a obtener materiales con características de gres ($T_s, 0,5\% < CAA < 6\%$), que se muestran en la Tabla 5.1.2:

Tabla 5.1.2. Temperatura para la obtención de materiales gresificados (T_s , °C) para la serie LGV.

LGV	50/0	50/5	50/10	60/0	60/5	60/10	70/0	70/5	70/10
T_s (°C)	1129	1150	1126	1137	>1160	1139	1135	>1160	1150

5.1.3. Densidad total.

En la Tabla 5.1.3 se muestran los resultados de densidad total (g/cm^3) determinados para las muestras fabricadas.

La densidad aumenta con la temperatura por la propia densificación de la muestra debido al aumento de sinterización. Sin embargo, las reacciones de reducción (principalmente del hierro), que generan porosidad provocan una disminución notable de la densidad. Por otro lado, la adición de vidrio, que va a actuar en límites de grano facilitando la sinterización, también puede aportar gases disueltos en el mismo vidrio y gases producidos por la reacción del mismo con algunos componentes de las materias primas como carbonatos. Esto explicaría que en los casos en los que existe adición de vidrio la densidad se vea reducida al aumentar la temperatura, al darse más reacciones se generan más gases.

Capítulo 5

Tabla 5.1.3. Densidad total, valor medio y desviación estándar, expresada en g/cm³.

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	2,00 ± 0,02	2,27 ± 0,08	2,40 ± 0,13	2,54 ± 0,19
LGV50/5	2,10 ± 0,01	2,06 ± 0,06	1,82 ± 0,21	1,81 ± 0,02
LGV50/10	1,91 ± 0,04	1,85 ± 0,17	1,73 ± 0,03	1,76 ± 0,03
LGV60/0	2,04 ± 0,03	2,37 ± 0,05	2,29 ± 0,05	2,06 ± 0,20
LGV60/5	2,10 ± 0,04	2,23 ± 0,04	1,91 ± 0,02	1,80 ± 0,33
LGV60/10	1,86 ± 0,06	1,77 ± 0,02	1,92 ± 0,02	1,97 ± 0,02
LGV70/0	2,12 ± 0,04	2,46 ± 0,09	2,50 ± 0,10	2,11 ± 0,02
LGV70/5	2,07 ± 0,04	2,21 ± 0,04	2,09 ± 0,06	1,92 ± 0,03
LGV70/10	2,00 ± 0,10	1,97 ± 0,04	1,95 ± 0,03	1,91 ± 0,24

5.1.4. Porosidad abierta.

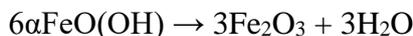
La porosidad abierta (en porcentaje) se determinó a partir de la capacidad de absorción de agua mediante el método de inmersión, por lo que se refiere a la cantidad de poros de fácil impregnación.

Tabla 5.1.4. Porosidad abierta (valor medio y desviación estándar, %).

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	22,46 ± 0,06	17,85 ± 0,01	8,96 ± 0,14	3,66 ± 0,02
LGV50/5	24,90 ± 0,02	17,92 ± 0,05	15,60 ± 0,38	6,07 ± 0,07
LGV50/10	10,52 ± 0,03	15,01 ± 0,11	2,24 ± 0,02	1,80 ± 0,03
LGV60/0	18,67 ± 0,12	17,92 ± 0,09	13,17 ± 0,27	9,57 ± 0,05
LGV60/5	13,08 ± 0,07	17,25 ± 0,03	19,53 ± 0,24	13,75 ± 0,07
LGV60/10	5,99 ± 0,09	21,97 ± 0,02	11,06 ± 0,02	3,87 ± 0,01
LGV70/0	14,82 ± 0,23	23,48 ± 0,09	12,25 ± 0,05	14,83 ± 0,07
LGV70/5	15,11 ± 0,05	21,50 ± 0,02	22,57 ± 0,17	13,57 ± 0,23
LGV70/10	21,82 ± 0,36	22,78 ± 0,02	17,41 ± 0,05	5,28 ± 0,02

Como puede observarse en la Tabla 5.1.4, los datos presentan un comportamiento semejante al que se produce para la capacidad de absorción de agua, ya que las dos propiedades están directamente relacionadas. Se produce una disminución de la porosidad abierta con el aumento de temperatura, debido a la presencia del vidrio y a la

formación de fase vítrea que cierra los poros y sus interconexiones, aunque si la temperatura es lo suficientemente alta, la formación de poros debido a reducción (principalmente de Fe^{3+} a Fe^{2+}) en el interior de la muestra puede hacer que aumente. Con el aumento de temperatura las fases ricas en hierro del lodo rojo reaccionan y se emiten gases, por ejemplo, la deshidratación de la goethita a hematita presenta magnetita como compuesto intermediario, por lo que parte del Fe^{3+} ha de reducir a Fe^{2+} [5].



Cuando aumenta la temperatura y/o en presencia de atmósfera baja en O_2 y/o en presencia de algunos metales de transición la reacción que se da es:



Además, la transformación de hematita a magnetita contribuye a esta liberación de oxígeno también [6].



5.1.5. Microscopía electrónica de barrido.

A continuación (Figura 5.1.1) se muestran imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-BES) de las muestras LGV50/0-1100 °C, LGV50/0-1160 °C, LGV50/10-1100 °C y LGV70/0-1100 °C, a fin de observar la influencia de la temperatura y de la composición en la microestructura de los materiales obtenidos. Además, en la misma figura se muestran los resultados de análisis de espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDX) de puntos seleccionados para cada caso.

En las imágenes se observa claramente la heterogeneidad morfológica y composicional de las muestras. En todos los casos las muestras presentan gran porosidad, con un tamaño de poro de aproximadamente 20-120 μm , dependiendo la cantidad y tamaño medio de los poros de la composición y temperatura de cocción.

La muestra LGV50/0-1100 °C (Figura 5.1.1.a) presenta gran porosidad y sus poros tienen forma angulosa, lo que los convierte en concentradores de tensión, reduciendo su resistencia a la rotura por flexión. El alto contenido en granito de la formulación propicia que la muestra presente gran cantidad de fases ligeras como feldespatos (zonas más oscuras). Al aumentar la temperatura (Figura 5.1.1.b) se favorece la sinterización, dando lugar a mayor proporción de porosidad cerrada y forma de poros más redondeada, mejorando el comportamiento mecánico de las muestras. El aumento en el contenido de calcín de vidrio (Figura 5.1.1.c) facilita la formación de fase vítrea que llena los poros de menor tamaño reduciendo la porosidad abierta, pero a su vez conlleva la aparición de concentradores de tensión que reducirán su resistencia. En cambio, un aumento en el contenido de lodo rojo (Figura 5.1.1.d) lleva a la presencia de mayor cantidad de fases pesadas ricas en hierro y titanio, además de una menor porosidad y menor tamaño medio de poros.

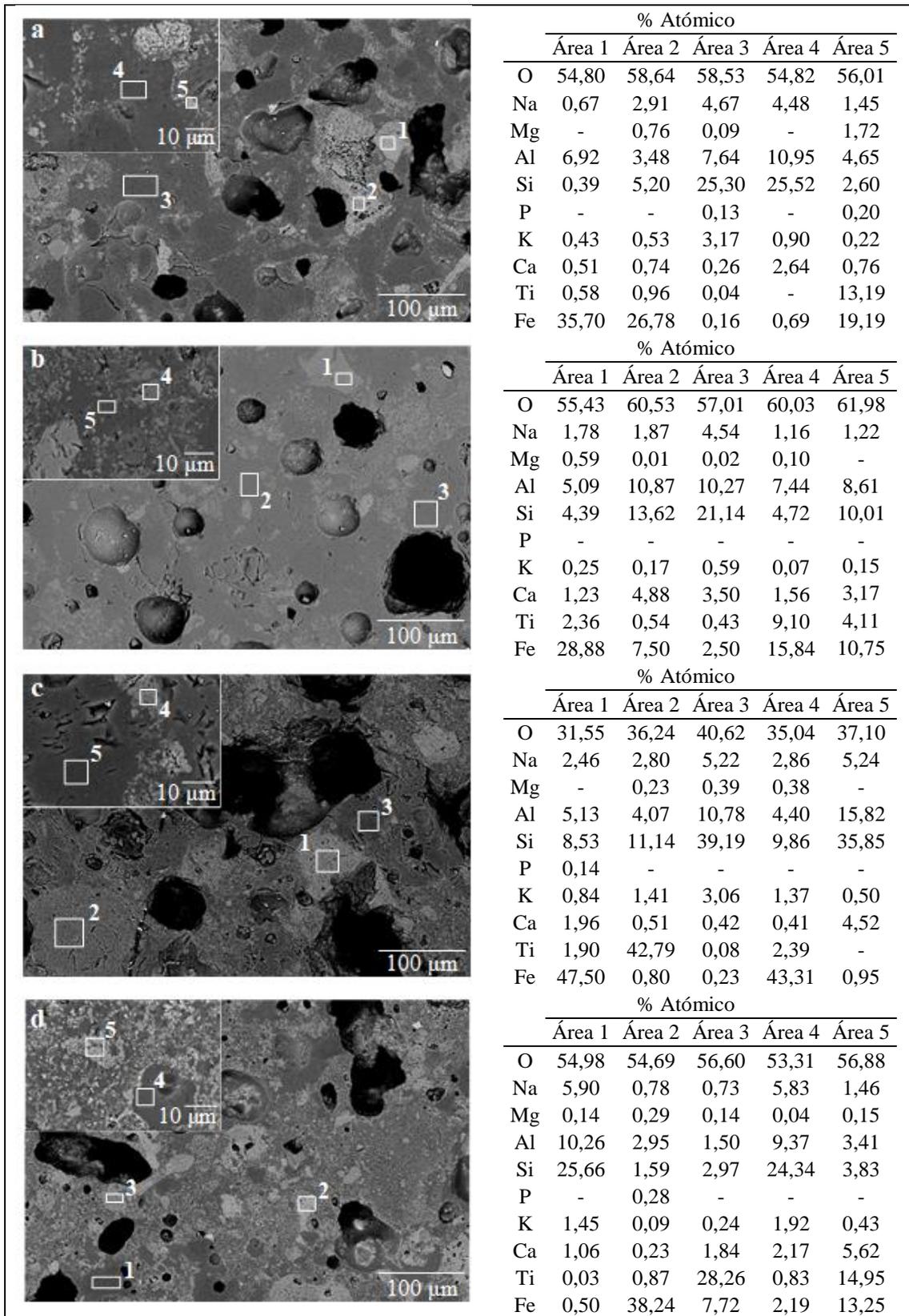


Figura 5.1.1. Imágenes (SEM-BES) de las muestras LGV50/0-1100 °C (a), LGV50/0-1160 °C (b), LGV50/10-1100 °C (c) y LGV70/0-1100 °C (d) (x250 and x2000 (detalle)).

El análisis por EDX de las áreas seleccionadas para LGV50/0-1100 °C muestra que el área 1 está formado por hematita, al igual que el área 2, solo que en este último caso se encuentra sobre matriz vítrea; las áreas 3 y 4 están compuestas por fase vítrea, en el caso del área 3 posiblemente nefelina; y el área 5 tiene una relación Ti/Fe que indica la presencia de pseudobrookita. En LGV50/0-1160 °C, el área 1 corresponde a hematita, mientras que las áreas 2 y 3 están compuestas por matriz vítrea (anortita); el área 4 es pseudobrookita sobre matriz vítrea; y el área 5, anortita con presencia de pseudobrookita y posiblemente algo de hematita. Las áreas 1 y 4 de LGV50/10-1100 °C se corresponden con hematita sobre matriz vítrea; el área 2 está constituida por rutilo sobre matriz vítrea rica en silicio; las áreas 3 y 5 están formadas por fase vítrea enriquecidas en silicio, nefelina en el primer caso y anortita en el último. En el caso de LGV70/0-1100 °C, las áreas 1 y 4 corresponden a fase vítrea; el área 2 es hematita; el área 3 está formada por rutilo; y el área 5 está constituida por pseudobrookita.

5.1.6. Análisis de lixiviados.

Los resultados obtenidos para el análisis de los lixiviados correspondientes a las muestras LGV mediante ICP-MS se presentan en el Anexo C (Tablas C.2-C.5) de esta memoria. Comparando estos resultados con los valores máximos indicados por las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Tabla C.1) [7], puede observarse que, exceptuando los niveles de cromo, la lixiviación ha generado una cantidad de eluatos menor que los establecidos en todos los casos.

Se observa que la mayor lixiviación del cromo tiene lugar en las muestras que han sido fabricadas a 1100°C y en las fabricadas a 1120 °C sin adición de calcín de vidrio. Esto puede ser producido por dos motivos:

- Cuando se enfría lentamente el bizcocho desde esta temperatura, el cromo forma una solución sólida metaestable con el hierro, colocándose el primero en los bordes de grano de hematita y resultando, por tanto, fácilmente lixiviable.
- La formación de fase vítrea se ve favorecida por el aumento de temperatura y por la adición de calcín de vidrio, quedando atrapado el cromo en esta fase durante el enfriamiento y siendo así más difícil su lixiviación.

La capacidad del lodo rojo para retener metales pesados ha sido demostrada por diversos autores [8-10], y en el caso de algunas de las cerámicas presentadas en esta memoria también se observa esta capacidad. En las Tablas C.2-C.5 se encuentran marcadas como ND* aquellos casos en los que el valor de lixiviado obtenido resultó inferior al del contenido del elemento en el líquido lixivante. En concreto, se observa que las muestras cocidas a 1120 °C resultan tener aplicación potencial en la retención de manganeso y las cocidas a 1160 °C, en la retención de plomo.

Capítulo 5

Tabla 5.1.5. Resultados de pH correspondientes a los lixiviados de las muestras.

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	7,15	6,99	6,81	6,77
LGV50/5	6,97	7,13	7,12	6,91
LGV50/10	7,2	5,49	6,77	6,75
LGV60/0	7,34	6,54	6,67	6,66
LGV60/5	7,19	6,65	7,29	7,04
LGV60/10	7,31	6,86	7,11	6,73
LGV70/0	7,61	6,8	6,88	7,12
LGV70/5	7,21	7,23	7,66	7,59
LGV70/10	7,22	7,4	8,50	8,12

Tabla 5.1.6. Conductividad de los lixiviados de las muestras (μS).

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	44,65	27,76	21,00	24,75
LGV50/5	1,62	7,57	5,73	3,08
LGV50/10	4,13	4,23	5,75	1,77
LGV60/0	49,86	31,77	26,09	31,97
LGV60/5	11,77	2,99	11,1	5,19
LGV60/10	11,87	4,34	5,15	3,24
LGV70/0	50,32	39,51	24,87	32,07
LGV70/5	17,55	13,32	58,76	14,45
LGV70/10	13,78	16,66	20,09	22,54

En las Tablas 5.1.5 y 5.1.6 se recogen los valores de pH y conductividad de las muestras, respectivamente. La OMS establece como intervalo óptimo de pH para aguas potables valores entre 6,5 y 9,5, aunque no se basan en causas relacionadas con la salud sino por razones organolépticas y parámetros operativos. En cuanto a la conductividad, la OMS no establece un límite específico, pero su valor no suele superar los 250 μS en aguas potables. Todos los resultados obtenidos, tanto de pH como de conductividad, para las muestras se encuentran dentro del intervalo óptimo recomendado.

Dados los resultados obtenidos en los análisis se observa que, exceptuando los valores de cromo a 1100 °C y las muestras sin vidrio a 1120 °C, todos quedan muy por debajo de los niveles establecidos como referencia. Por tanto, el uso de productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos usados, exceptuando los citados, no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el

medio ambiente. Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

5.1.7. Resistencia a la rotura por flexión.

Una de las propiedades más representativas del comportamiento mecánico de un material cerámico es la resistencia a la rotura por flexión. Como puede observarse en la Tabla 5.1.7, la temperatura a la que se obtienen mejores resultados, en general, va descendiendo con el aumento en porcentaje de vidrio para cada concentración de lodo rojo fijada, lo que supone un ahorro importante de energía para obtener productos de similar comportamiento mecánico.

El vidrio se encuentra en los bordes de grano actuando como un adhesivo a nivel estructural uniendo diferentes granos y, por consiguiente facilitando la sinterización y produciendo una interfase resistente que aumenta la resistencia del producto. Pero es consabido que en materiales compuestos conforme aumenta el espesor de la interfase, o fase amorfa, la resistencia del material disminuye. Una pequeña cantidad ayuda a mantenerlos unidos dándoles mayor resistencia, pero mucho vidrio entre granos fragiliza la estructura, de ahí que los datos de flexión mejoren con poca adición de vidrio pero desciendan al aumentar el porcentaje de éste.

Tabla 5.1.7. Resistencia a la flexión, valor medio y desviación estándar, expresada en N/mm².

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	17,35 ± 0,16	21,09 ± 2,42	24,83 ± 3,25	26,92 ± 1,25
LGV50/5	17,47 ± 0,17	22,46 ± 3,15	23,71 ± 1,65	28,76 ± 2,73
LGV50/10	12,47 ± 1,23	19,86 ± 1,96	29,41 ± 5,03	20,86 ± 0,96
LGV60/0	21,55 ± 2,39	23,20 ± 4,20	24,84 ± 3,98	27,20 ± 2,35
LGV60/5	20,28 ± 2,51	18,57 ± 2,54	22,57 ± 0,25	20,36 ± 1,42
LGV60/10	14,33 ± 0,33	18,22 ± 2,11	24,76 ± 1,49	20,13 ± 1,38
LGV70/0	21,96 ± 2,40	22,39 ± 3,01	23,87 ± 2,54	21,84 ± 2,97
LGV70/5	17,57 ± 0,16	17,66 ± 2,32	23,06 ± 6,01	15,41 ± 0,57
LGV70/10	15,89 ± 1,18	15,39 ± 2,10	21,16 ± 2,52	13,45 ± 0,69

Observando detalladamente los resultados obtenidos, se puede relacionar su comportamiento con los cambios en las fases cristalográficas que presenta cada caso mediante los difractogramas correspondientes. De esta forma, el aumento de resistencia a la flexión coincide con el aumento de fases proveedoras de fundentes que ayuden a la sinterización y densificación, y pseudobrookita, y la desaparición progresiva de cuarzo,

que influye negativamente en las propiedades mecánicas. Para las muestras LGV60 y LGV70, un descenso en la densidad y la formación de aluminosilicatos de hierro (augita, hornblenda) conllevan una menor resistencia a la rotura por flexión [11]. La formación de estas fases anfíboles (hornblenda) y piroxenos (augita) durante el proceso de cocción se produce a partir de biotita siguiendo las series de reacción de Bowen para minerales.

5.1.8. Dureza.

Uno de los aspectos más interesantes derivados del análisis de microdureza es la constatación de la heterogeneidad que presentan las piezas. Para asegurar que esta heterogeneidad superficial a nivel local no domina el valor de la medida realizada se determina un valor crítico mínimo de medida de la huella. Para este caso se encontró que la dimensión crítica para la huella era de 100 μm , ya que por encima de este valor la marca realizada resulta de poca utilidad y debe ser suprimida del conjunto de datos a analizar. La información que aporta carece de validez al estar sobreponderando la influencia de poros justo bajo la marca, que se manifestarían, con valores de dureza extremadamente bajos.

Tabla 5.1.8. Dureza Vickers, valor medio y desviación estándar, Kgf/mm².

Temperatura (°C)	1100	1120	1140	1160
LGV50/0	229 ± 55	391 ± 35	541 ± 11	467 ± 7
LGV50/5	259 ± 63	424 ± 36	553 ± 29	475 ± 11
LGV50/10	385 ± 28	497 ± 27	533 ± 30	611 ± 4
LGV60/0	272 ± 38	520 ± 34	575 ± 34	507 ± 10
LGV60/5	363 ± 39	478 ± 23	496 ± 7	409 ± 4
LGV60/10	377 ± 50	522 ± 36	541 ± 26	564 ± 2
LGV70/0	302 ± 68	547 ± 26	599 ± 1	475 ± 12
LGV70/5	344 ± 29	441 ± 56	568 ± 19	471 ± 20
LGV70/10	353 ± 8	360 ± 34	549 ± 4	383 ± 7

El valor de dureza de las muestras (Tabla 5.1.8) se relaciona directamente con la sinterización alcanzada en cada caso, de modo que tanto la adición de calcín de vidrio como el aumento de temperatura producen un incremento de dureza. Sin embargo, la porosidad es otro factor importante a tener en cuenta, ya que la presencia de poros bajo y/o en las proximidades al punto de indentación puede provocar el colapso de la estructura.

Considerando que en este tipo de materiales un mayor valor de dureza viene determinado por un grado de sinterización mayor, se podría pensar en una relación directa

de esta magnitud con los resultados de resistencia a flexión. Sin embargo, no es posible establecer esta relación a partir de los datos obtenidos. Esto se debe a que el ensayo de microdureza es una medición local, en cuyos resultados influye mucho el tamaño de población, por cuanto una población muy pequeña puede evitar la influencia de los defectos, mientras que una población grande evolucionará de forma más paralela a la resistencia a la flexión.

Conclusiones de la Sección 5.1.

La viabilidad de valorizar los residuos utilizados (lodo rojo, residuo procedente del proceso de flameado del granito y calcín de vidrio) mediante procesos de ceramización para obtener productos con buenas propiedades mecánicas ha quedado demostrada.

Las fases cristalinas principales en los productos son anortita, hematita, cuarzo, nefelina, pseudobrookita, magnetita y rutilo. La presencia de magnetita es una prueba del carácter ferrimagnético de las cerámicas fabricadas.

La porosidad abierta disminuye con el aumento de temperatura y la proporción creciente vidrio, debido a formación de fase vítrea que cierra los poros y sus interconexiones. Sin embargo, un incremento en la proporción de lodo rojo produce la generación de gases por reducción del hierro que eleva los valores de porosidad abierta.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que todas las muestras presentan gran porosidad, con un tamaño de poro de 20-120 μm , dependiendo la forma, cantidad y tamaño medio de éstos de la composición y temperatura de cocción. En general, el aumento de temperatura y de proporción de lodo produce una disminución de porosidad y tamaño medio de poros, así como que su forma sea más redondeada. Una pequeña adición de vidrio provoca una reducción de porosidad abierta, pero si se eleva su contenido, conlleva la aparición de concentradores de tensión que minoran la resistencia de los productos.

La resistencia a la rotura por flexión se ve favorecida por el incremento de temperatura. El aumento de resistencia a la flexión coincide con el aumento de fases proveedoras de fase vítrea y pseudobrookita, y la desaparición progresiva de cuarzo, siendo los valores más altos los correspondientes a adición de pequeñas cantidades de vidrio.

Las piezas fabricadas presentan alta dureza Vickers, relacionándose su valor directamente con la sinterización alcanzada en cada caso. La adición de calcín de vidrio y el aumento de temperatura producen un incremento de dureza, debido a la mayor formación de fase vítrea.

Dadas las fases cristalinas encontradas en los productos cerámicos obtenidos y sus características físico-químicas y mecánicas, se deduce que pueden ser de aplicación en la fabricación de baldosas cerámicas como sustrato para su posterior esmaltado.



Los resultados obtenidos del análisis de lixiviados por ICP-MS indican que, exceptuando los valores de cromo en las muestras a 1100 °C y las muestras sin vidrio a 1120 °C, el uso de productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos usados no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el medio ambiente. Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

La capacidad del lodo rojo para retener metales pesados ha sido demostrada por diversos autores, y en el caso de algunas de las cerámicas presentadas en esta memoria también se observa esta capacidad. En concreto, se observa que las muestras cocidas a 1120 °C resultan tener aplicación potencial en la retención de manganeso y las cocidas a 1160 °C, en la retención de plomo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, puede considerarse que la formulación LGV50/10, constituida por un 50% de lodo rojo, un 40% de granito flameado y 10% de calcín de vidrio, presenta las mejores características físico-químicas y mecánicas, por lo que puede considerarse la composición óptima para el sistema estudiado.

Referencias de la Sección 5.1.

- [1] Barrios de Arenas I., Arenas F., Cho S.A., Martínez S., Sicardi R. Efecto de los aditivos en la formación y estabilidad térmica a baja temperatura del titanato de aluminio, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 39 (2000), 699-703.
- [2] Kato E., Daimon K., Takahashi J. Decomposition Temperature of β - Al_2TiO_5 , *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980), 355-356.
- [3] Zhang D. *Ultra-supercritical coal power plants. Materials, technologies and optimisation*, Woodhead publishing limited, Cambridge (UK), (2013).
- [4] Comité AEN/CTN 138. (2016). UNE-EN 14411:2014. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado. Madrid: AENOR.
- [5] Özdemir Ö., Dunlop D.J. Intermediate magnetite formation during dehydration of goethite, *Earth Planet Sci. Lett.* 177 (2000), 59-67.
- [6] Watanabe Y., Ishii K. Geometrical consideration of the crystallography of the transformation from α - Fe_2O_3 to Fe_3O_4 , *Phys. Stat. Solids* 150 (1995), 673-686.
- [7] Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, Geneva (CH), (2011).
- [8] Chen H., Zheng J., Zhang Z., Long Q., Zhang Q. Application of annealed red mud to Mn(2+) ion adsorption from aqueous solution, *Water Sci. Technol.* 73 (2016), 2761-2771.

- [9] Sahu M.K., Mandal S., Dash S.S., Badahi P, Patel R. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2013), 1315-1324.
- [10] Grudić V.V., Brašanac S., Vukašinović-Pešić V.L., Blagojević N.Z. Sorption of cadmium from water using neutralized red mud and activated neutralized red mud, *J. Eng. Appl. Sci.* 8 (2013), 933-943.
- [11] Zhao L., Li Y., Jiang F., Cang D. Effects of composition changes on the sintering properties of novel steel slag ceramics. In: *Advances in materials science for environmental and energy technologies V*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (USA), (2016).



5.2. Serie LKV.

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de las probetas cerámicas fabricadas a partir de lodo rojo, caolín y calcín de vidrio (60% de vidrio verde, 35% de vidrio transparente y 5% de vidrio ámbar).

5.2.1. Difracción de rayos X.

Los difractogramas presentados en el Anexo B (Tablas B.5-B.9) muestran que en todos los casos se encuentran las siguientes fases principales: anortita sódica ((Ca, Na)(Si, Al)₄O₈), hematita (Fe₂O₃), mullita (Al_{4.75}Si_{1.25}O_{9.63}), cuarzo (SiO₂), pseudobrookita (Fe₂TiO₅), rutilo (TiO₂) y magnetita (Fe₃O₄). Puede observarse que con la adición de calcín de vidrio se facilita la formación de una nueva fase, tridimita (SiO₂). Aunque la tridimita es una fase metaestable a temperatura ambiente, es posible que una mayor presencia de iones aluminio, sodio, potasio o calcio por la adición de calcín ayude a la estabilización de esta fase [1-3].

Cuando la proporción de lodo rojo en la pasta aumenta, se produce un aumento de las fases ricas en hierro como hematita y pseudobrookita, así como de mullita, mientras que el contenido en cuarzo se ve reducido. La cantidad de cuarzo se ve reducida con el aumento de lodo debido a que el óxido de hierro facilita la formación de fase vítrea [4], favoreciendo las reacciones de transformación del cuarzo en aluminosilicatos.

La mayor formación de mullita cuando se incrementa la proporción de lodo rojo se debe a que tanto los óxidos alcalinos como el óxido de hierro influyen directamente en los mecanismos de recristalización. Los óxidos alcalinos como el Na₂O y el K₂O favorecen la formación de fase vítrea durante la cocción [5] y el crecimiento de los cristales de mullita [6,7]. La presencia de óxido de hierro (Fe₂O₃) contribuye igualmente a reducir la temperatura de formación de fase líquida, y además favorece la formación de mullita a menor temperatura [8]. Sin embargo, el mecanismo por el que se daría esta mayor formación de mullita ha sido interpretado de distintas formas por diversos autores:

- Un incremento en la tasa de disolución de alúmina en la fase vítrea, donde los iones aluminio reaccionan en mayor proporción con los iones silicio [9].
- Una incorporación de la fase amorfa de base sílicea en la fase aluminica, formando mullita 2Al₂O₃·SiO₂ [10] que se enriquece gradualmente con sílice hasta alcanzar una mullita más estable 3Al₂O₃·2SiO₂ [11].

El crecimiento de mullita es un proceso de disolución-precipitación [12], por lo que una mayor generación de fase vítrea unida a una mayor disolución de una fase en otra conlleva un incremento en la formación y tamaño de los cristales de mullita.

5.2.2. Capacidad de absorción de agua.

En la Tabla 5.2.1 se muestra la capacidad de absorción de agua de las muestras, expresada como porcentaje. Así mismo, los tonos coloreados indican la clasificación según la norma UNE-EN 14411 [13] correspondiente a cada composición en base al método de moldeo usado (B: prensado en seco) y a su capacidad de absorción de agua.

La capacidad de absorción de agua depende de la temperatura de cocción de las muestras, de modo que aumenta cuando comienzan las reacciones entre fases que dan lugar a generación de gases para luego disminuir por efecto de la sinterización mediante cierre de poros por formación de fase vítrea. Si se continúa aumentando la temperatura, empieza a producirse la reducción de Fe^{3+} con la consiguiente generación de oxígeno y aumento de porosidad, lo que provoca un aumento de la absorción de agua.

La cantidad de fundentes en la composición también supone un factor importante de cara a los resultados obtenidos. El aumento en la proporción de calcín de vidrio hace que exista una mayor formación de fase vítrea a menor temperatura, facilitando la generación de gases por reacciones entre fases. Del mismo modo, una mayor proporción de lodo rojo en la composición conlleva una mayor generación de oxígeno por reducción. En ambos casos, esta generación produce mayor porosidad y, por tanto, mayor cantidad de agua absorbida.

Tabla 5.2.1. Capacidad de absorción de agua de las piezas (valor medio y desviación estándar, %) y clasificación según normativa. BIa: $CAA < 0,5\%$; BIb: $0,5\% < CAA < 3\%$; BIIa: $3\% < CAA < 6\%$; BIIb: $6\% < CAA < 10\%$; BIII: $CAA > 10\%$.

Temperatura (°C)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	9,44 ± 0,56	6,99 ± 0,32	4,28 ± 0,12	3,72 ± 0,09	1,86 ± 0,02
LKV50/5	6,33 ± 0,27	7,62 ± 0,38	5,59 ± 0,21	2,29 ± 0,04	2,40 ± 0,04
LKV50/10	2,91 ± 0,06	8,27 ± 0,45	10,28 ± 0,68	6,82 ± 0,31	3,61 ± 0,09
LKV60/0	6,17 ± 0,25	14,09 ± 0,18	9,31 ± 0,56	0,64 ± 0,01	0,89 ± 0,01
LKV60/5	5,99 ± 0,24	14,52 ± 0,11	8,87 ± 0,51	1,42 ± 0,01	6,01 ± 0,24
LKV60/10	7,00 ± 0,32	16,67 ± 0,27	11,33 ± 0,82	1,65 ± 0,02	4,95 ± 0,17
LKV70/0	12,47 ± 0,98	15,88 ± 0,12	1,88 ± 0,02	3,83 ± 0,10	
LKV70/5	19,02 ± 0,68	14,97 ± 0,67	2,03 ± 0,03	4,30 ± 0,13	
LKV70/10	20,54 ± 0,35	19,30 ± 0,09	2,71 ± 0,05	3,20 ± 0,07	



En el Anexo D (Figuras D.4-D.6) se presentan los diagramas de gresificación para la serie LKV, en los que se observa que no se ha alcanzado la temperatura de densificación

en ninguno de los casos. Como ya ocurrió con la serie LGV (Sección 5.1.2), no es posible determinar la temperatura de vitrificación, ya que ninguna de las muestras presenta características de gres porcelánico ($CAA < 0,5\%$). Sin embargo, es posible determinar aquella temperatura para la cual se comienzan a obtener materiales con características de gres ($T_s, 0,5\% < CAA < 6\%$), que se muestran en la Tabla 5.2.2:

Tabla 5.2.2. Temperatura para la obtención de materiales gresificados ($T_s, ^\circ\text{C}$) para la serie LKV.

LKV	50/0	50/5	50/10	60/0	60/5	60/10	70/0	70/5	70/10
T_s ($^\circ\text{C}$)	1175	1192	1225	1208	1208	1211	1188	1188	1192

5.2.3. Densidad total.

Los resultados de densidad obtenidos para las distintas muestras que se presentan en la Tabla 5.2.3 evidencian las diferentes reacciones y procesos que se han dado lugar en cada caso, dependientes tanto de la composición como de la temperatura. De este modo, aquellas piezas en las que se han producido reacciones con generación de gases presentan valores de densidad notablemente inferiores a aquellas en las que el proceso de vitrificación ha provocado el cierre de poros, reduciendo su volumen.

En algunos de los casos puede observarse que los valores de densidad total alcanzados se asemejan o incluso superan a los de un producto gresificado ($\approx 2,7 \text{ g/cm}^3$).

Tabla 5.2.3. Densidad total, valor medio y desviación estándar, g/cm^3 .

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	$2,45 \pm 0,02$	$2,72 \pm 0,06$	$2,64 \pm 0,11$	$2,68 \pm 0,07$	$2,43 \pm 0,12$
LKV50/5	$2,62 \pm 0,09$	$2,49 \pm 0,14$	$2,55 \pm 0,12$	$2,58 \pm 0,04$	$2,36 \pm 0,09$
LKV50/10	$2,76 \pm 0,07$	$2,27 \pm 0,07$	$2,36 \pm 0,04$	$2,42 \pm 0,11$	$2,28 \pm 0,05$
LKV60/0	$2,55 \pm 0,11$	$2,25 \pm 0,10$	$2,58 \pm 0,03$	$2,90 \pm 0,15$	$2,55 \pm 0,12$
LKV60/5	$2,39 \pm 0,05$	$2,29 \pm 0,12$	$2,40 \pm 0,07$	$2,57 \pm 0,10$	$2,37 \pm 0,04$
LKV60/10	$2,31 \pm 0,06$	$2,15 \pm 0,07$	$2,38 \pm 0,04$	$2,61 \pm 0,08$	$2,35 \pm 0,03$
LKV70/0	$2,43 \pm 0,12$	$2,30 \pm 0,08$	$2,95 \pm 0,07$	$2,89 \pm 0,14$	
LKV70/5	$2,26 \pm 0,11$	$2,38 \pm 0,07$	$2,70 \pm 0,07$	$2,71 \pm 0,08$	
LKV70/10	$2,09 \pm 0,07$	$2,17 \pm 0,07$	$2,65 \pm 0,10$	$2,75 \pm 0,11$	

5.2.4. Porosidad abierta.

Los resultados de porosidad abierta de las piezas se muestran en la Tabla 5.2.4. La adición de material fundente, como el calcín de vidrio, produce un descenso de porosidad a temperaturas relativamente bajas al facilitar la formación de fase vítrea, aunque este efecto solo es posible observarlo en el caso de las muestras LKV50. Cuando se eleva la temperatura de cocción, comienzan a darse reacciones que provocan la emisión de gases en las muestras, generando poros e interconectándolos con la salida de estos gases hacia el exterior. Estas reacciones en estado sólido se ven favorecidas por el número de contactos entre partículas de distintas fases, algo que se facilita con la presencia de fase vítrea entre dichas partículas sólidas. Así pues, la adición de calcín de vidrio a la pasta cerámica provoca que a temperaturas elevadas se incremente la porosidad abierta.

Como puede observarse, la relación lodo rojo/caolín también influye en los resultados obtenidos. Un aumento progresivo en la cantidad de lodo rojo conlleva una disminución de la temperatura para la cual la porosidad es mínima en cada caso.

Tabla 5.2.4. Porosidad abierta de las piezas (valor medio y desviación estándar, %).

Temperatura (°C)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	23,16 ± 0,01	19,05 ± 0,17	11,28 ± 0,08	9,96 ± 0,16	4,51 ± 0,13
LKV50/5	16,58 ± 0,01	18,95 ± 0,12	14,23 ± 0,04	5,90 ± 0,01	5,67 ± 0,07
LKV50/10	8,01 ± 0,05	18,76 ± 0,15	24,21 ± 0,07	16,51 ± 0,08	8,22 ± 0,07
LKV60/0	15,73 ± 0,19	31,74 ± 0,24	23,98 ± 0,10	1,84 ± 0,01	2,27 ± 0,02
LKV60/5	14,34 ± 0,07	33,26 ± 0,06	21,33 ± 0,14	3,64 ± 0,01	14,26 ± 0,04
LKV60/10	16,18 ± 0,02	35,82 ± 0,05	26,93 ± 0,10	4,29 ± 0,02	11,65 ± 0,08
LKV70/0	30,36 ± 0,27	36,59 ± 0,24	5,56 ± 0,01	11,08 ± 0,07	
LKV70/5	43,04 ± 0,36	35,56 ± 0,55	5,48 ± 0,04	11,67 ± 0,08	
LKV70/10	42,86 ± 0,12	41,90 ± 0,15	7,18 ± 0,01	8,78 ± 0,06	

5.2.5. Microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 5.2.1 se muestran imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-BES) de las muestras LKV50/0-1120 °C, LKV50/0-1240 °C, LKV50/10-1120 °C y LKV70/0-1120 °C, a fin de observar la influencia de la temperatura y de la composición en la microestructura de los materiales obtenidos. Además, en la misma figura se muestran los resultados de análisis de espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDX) de puntos seleccionados para cada caso.

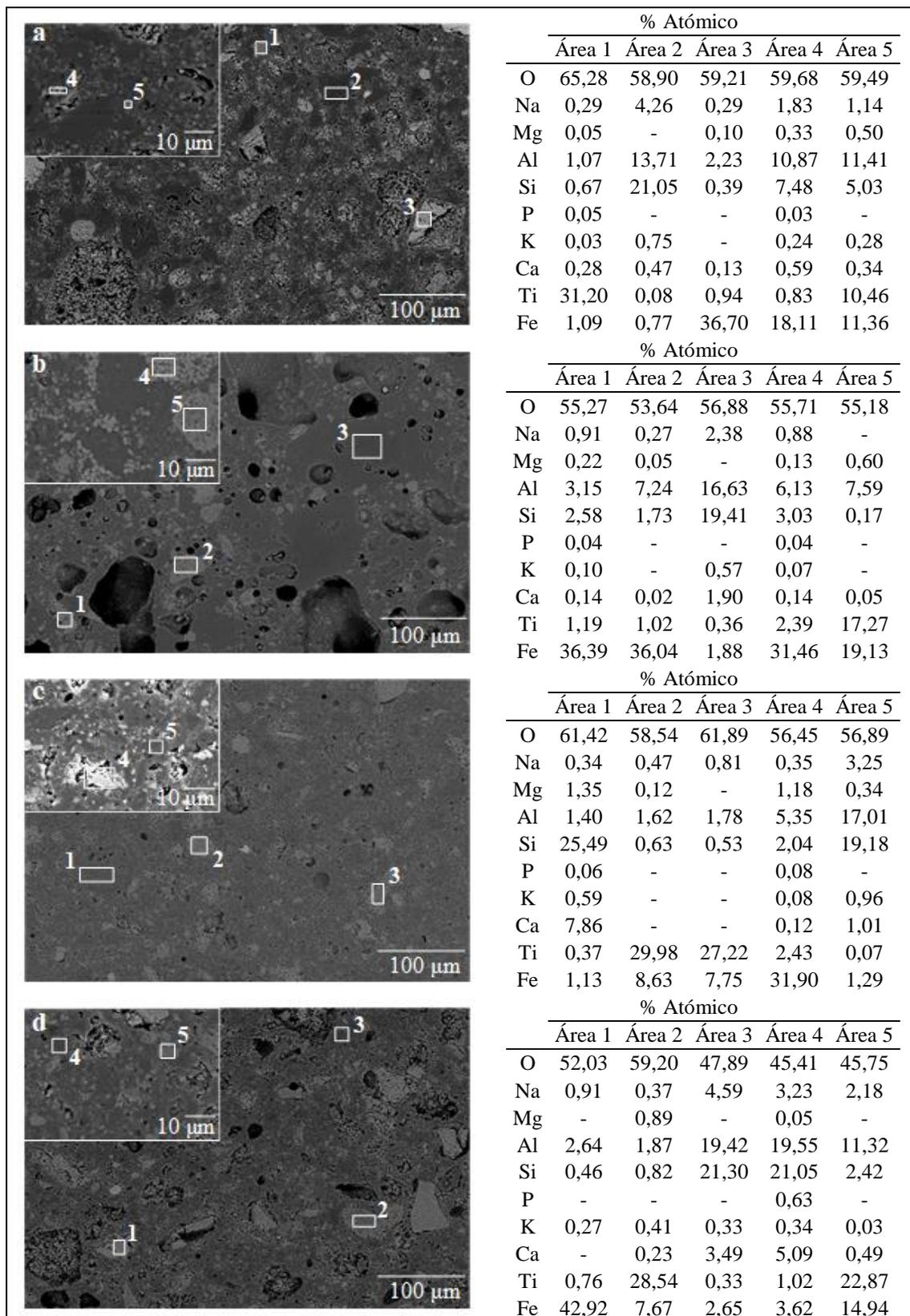


Figura 5.2.1. Imágenes (SEM-BES) de las muestras LKV50/0-1120 °C (a), LKV50/0-1240 °C (b), LKV50/10-1120 °C (c) y LKV70/0-1120 °C (d) (x250 and x2000 (detalle)).

Al igual que en el caso de la serie LGV, las muestras tienen mucha heterogeneidad morfológica y composicional. En todos los casos presentan gran distribución de tamaño de poros, hasta un máximo de unas 100 μm , dependiendo la cantidad y tamaño medio de los poros de la composición y temperatura de cocción.

Cuando se aumenta la temperatura de 1120 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.2.1a) hasta 1240 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.2.1b) parece incrementarse el tamaño y número de poros, pero esta porosidad es cerrada debido a la mayor sinterización, razón por la que este incremento no se ve reflejado en los resultados de porosidad abierta ni en los de resistencia a la rotura por flexión.

Cuando lo que se aumenta es la proporción de calcín de vidrio (Figura 5.2.1c), se observa una reducción del tamaño y número de poros, al generarse mayor cantidad de fase vítrea que cierra poros y sus interconexiones. Sin embargo, una mayor proporción de lodo rojo en la formulación tiene el efecto contrario, la porosidad abierta aumenta y la forma de los poros es más angulosa, lo que influye negativamente en la resistencia a la flexión (Figura 5.2.1d).

El análisis por EDX de las áreas seleccionadas para LKV50/0-1120 $^{\circ}\text{C}$ muestra que el área 1 está formado por rutilo; el área 2 está compuesta por matriz vítrea; en el caso de las áreas 3 y 4 se trata de hematita, en el último caso sobre matriz vítrea; y el área 5 es pseudobrookita con presencia de mullita. En LKV50/0-1240 $^{\circ}\text{C}$, las áreas 1 y 2 corresponden a hematita, mientras que el área 3 está compuesta por matriz vítrea (anortita); el área 4 es hematita con presencia de mullita; y el área 5 tiene una relación Ti/Fe que corresponde a la pseudobrookita. El área 1 de LKV50/10-1120 $^{\circ}\text{C}$ corresponde a un cristal de cuarzo; las áreas 2 y 3 están compuestas por rutilo, el contenido en hierro puede ser debido a presencia de hematita o pseudobrookita; el área 4 está constituida por hematita con presencia de mullita; y el área 5, por matriz vítrea. En el caso de LKV70/0-1120 $^{\circ}\text{C}$, el área 1 corresponde a hematita; en el área 2 se encuentra rutilo con presencia de hematita o pseudobrookita; las áreas 3 y 4 son matriz vítrea (anortita); y por último, en el área 5 se encuentra pseudobrookita sobre matriz alumínica.

Se han llevado a cabo diversas investigaciones encaminadas al tratamiento de aguas residuales con microorganismos inmovilizados en cerámicas porosas [14-16], así como en bioremediación de suelos [17], biofiltración de aire y otras aplicaciones biotecnológicas.

El uso de cerámicas con características similares a las de LKV70 a 1120 $^{\circ}\text{C}$ y 1160 $^{\circ}\text{C}$, como la porosidad y el tamaño de poro, ha sido demostrado como una opción para el tratamiento de aguas residuales con bacterias inmovilizadas [18].

Además, la retención de bacterias se ve incrementada en gran medida por la presencia de óxidos de hierro [19,20], tal es el caso de *Pseudomonas Putida* [21] y *Paenibacillus polymyxa* [22], por lo que estas muestras tienen aplicación potencial en el tratamiento de aguas residuales.

5.2.6. Análisis de lixiviados.

Los resultados obtenidos para el análisis de los lixiviados correspondientes a las muestras LKV mediante ICP-MS se presentan en el Anexo C (Tablas C.6-C.10) de esta memoria. Comparando estos resultados con los valores máximos indicados por las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Tabla C.1) [23], puede observarse que, exceptuando los niveles de fósforo para algunas de las muestras LKV70, la lixiviación ha generado una cantidad de eluatos menor que los establecidos en todos los casos.

Al igual que en el caso de la serie LGV, algunas de las cerámicas fabricadas en la serie LKV se observa capacidad para la retención de metales como el manganeso, marcadas como ND* en las Tablas C.6-C.10.

En las Tablas 5.2.5 y 5.2.6 se recogen los valores de pH y conductividad de las muestras, respectivamente. La OMS establece como intervalo óptimo de pH para aguas potables valores entre 6,5 y 9,5, aunque no se basan en causas relacionadas con la salud sino por razones organolépticas y parámetros operativos. En cuanto a la conductividad, la OMS no establece un límite específico, pero su valor no suele superar los 250 μS en aguas potables.

La mayoría de los resultados de pH se encuentran dentro del intervalo óptimo recomendado, aunque en algunos casos los valores obtenidos están por debajo del límite inferior. Aun no encontrándose dentro de los límites recomendados, la elución de estos lixiviados no supone riesgo alguno para la salud ni para el medio ambiente. Todos los resultados obtenidos de conductividad se encuentran dentro del intervalo óptimo recomendado.

Tabla 5.2.5. pH de los lixiviados de las muestras.

Temperatura (°C)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	6,90	6,82	6,33	5,83	5,72
LKV50/5	6,49	6,37	5,70	5,13	5,90
LKV50/10	6,16	6,76	6,44	5,67	6,43
LKV60/0	6,40	6,75	6,75	6,33	6,56
LKV60/5	6,91	6,85	6,76	6,19	6,42
LKV60/10	6,92	7,08	6,56	5,71	6,42
LKV70/0	6,91	7,18	6,56	7,10	
LKV70/5	7,14	6,86	5,97	7,57	
LKV70/10	7,49	6,96	6,94	7,63	

Capítulo 5

Tabla 5.2.6. Conductividad de los lixiviados de las muestras (μS).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	35,76	25,32	7,35	7,99	10,49
LKV50/5	19,46	24,98	4,17	9,18	10,49
LKV50/10	10,65	24,19	13,87	12,06	8,04
LKV60/0	20,51	46,27	25,24	12,04	0,87
LKV60/5	34,7	38,38	34,91	11,63	1,15
LKV60/10	26,51	40,31	30,85	15,59	2,69
LKV70/0	49,15	66,39	15,64	10,44	
LKV70/5	69,15	66,32	18,73	19,37	
LKV70/10	66,54	46,53	36,31	22,35	

Dados los resultados obtenidos en los análisis se observa que, exceptuando los valores de fósforo, todos quedan muy por debajo de los niveles establecidos como referencia. Aun superándose en algunos casos el nivel de fósforo considerado, éste se refiere a eutrofización, no a riesgo para la salud o el medio ambiente. Por tanto, el uso de productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos usados, no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el medio ambiente. Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

5.2.7. Resistencia a la rotura por flexión.

Como ya se ha discutido en los apartados anteriores, la porosidad abierta de los productos cerámicos influye en gran medida en sus propiedades finales, tal es el caso del comportamiento mecánico de los productos obtenidos. Puede observarse en las Figuras 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4 cómo los resultados de resistencia a la rotura por flexión de las muestras y los de porosidad abierta están relacionados. Es lógico que una mayor porosidad produzca una reducción en la resistencia mecánica de los materiales, sin embargo no es el único factor a tener en cuenta.

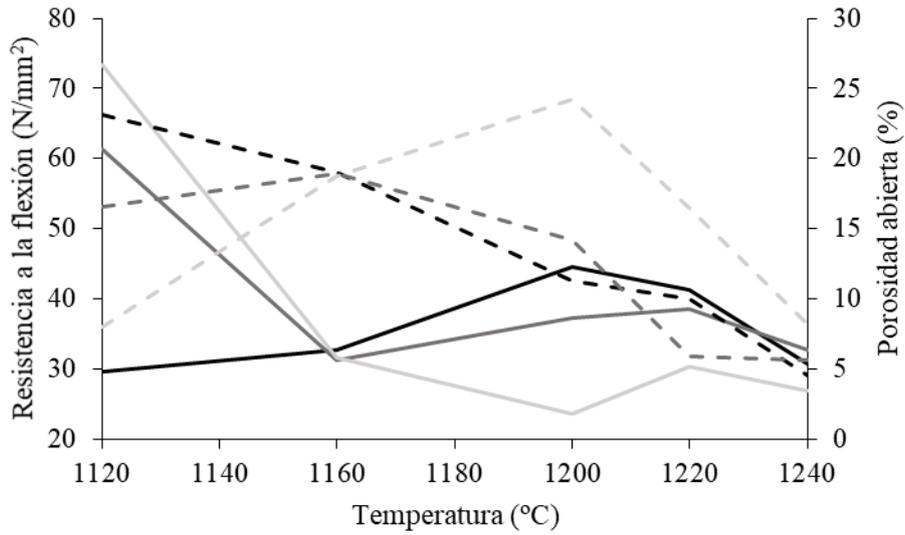


Fig. 5.2.2. Línea continua: Resistencia a la rotura por flexión (N/mm²); Línea discontinua: Porosidad abierta (%). Negro: LKV50/0; Gris oscuro: LKV50/5; Gris claro: LKV50/10.

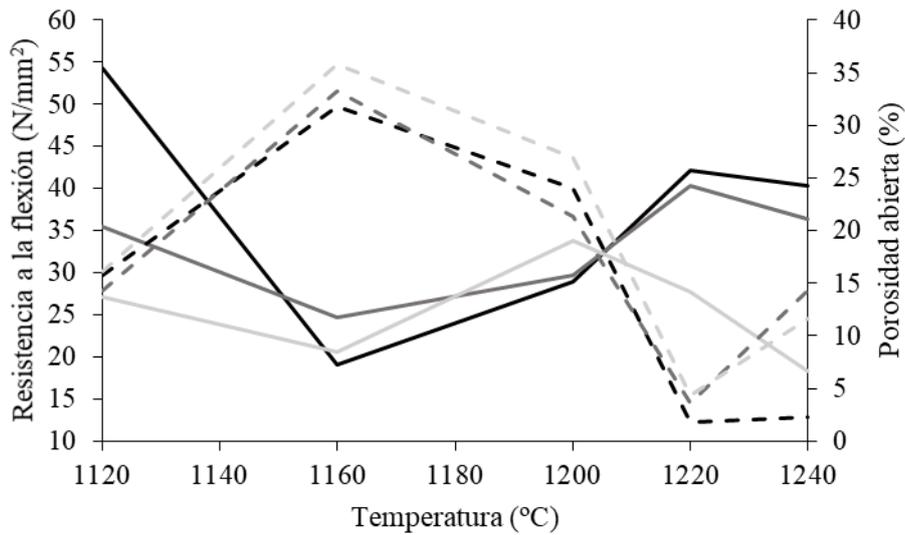


Fig. 5.2.3. Línea continua: Resistencia a la rotura por flexión (N/mm²); Línea discontinua: Porosidad abierta (%). Negro: LKV60/0; Gris oscuro: LKV60/5; Gris claro: LKV60/10.

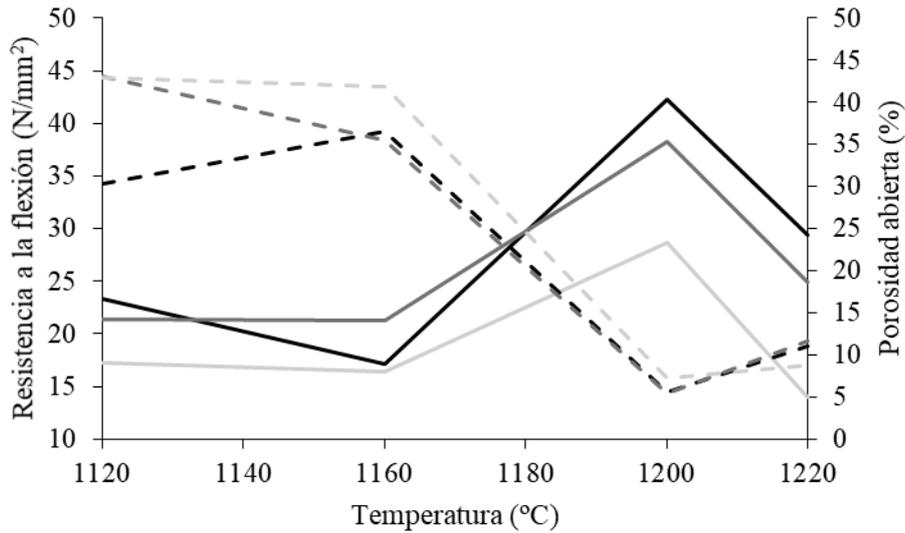


Fig. 5.2.4. Línea continua: Resistencia a la rotura por flexión (N/mm²); Línea discontinua: Porosidad abierta (%). Negro: LKV70/0; Gris oscuro: LKV70/5; Gris claro: LKV70/10.

El desarrollo de fases cristalinas como mullita y tridimita conlleva la obtención de productos de gran resistencia, mientras que la presencia de cuarzo puede producir una disminución en la resistencia mecánica. Considerando los resultados de difracción presentados anteriormente, se observa que una relación lodo rojo/caolín creciente en las muestras disminuye la temperatura de sinterización de éstas. La presencia de compuestos de hierro promueve la formación de mullita primaria, llevando a la fabricación de productos bien consolidados a temperaturas de sinterización relativamente bajas [24].

Tabla 5.2.7. Resistencia a la flexión, valor medio y desviación estándar, expresada en N/mm².

Temperatura (°C)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	29,65 ± 5,30	32,79 ± 2,39	44,56 ± 1,76	41,32 ± 6,77	30,79 ± 8,90
LKV50/5	61,33 ± 7,23	31,31 ± 1,42	37,27 ± 5,98	38,53 ± 1,56	32,79 ± 0,50
LKV50/10	73,40 ± 6,64	31,55 ± 2,36	23,53 ± 1,48	30,43 ± 6,64	26,89 ± 3,69
LKV60/0	54,32 ± 3,39	19,12 ± 0,08	28,88 ± 3,41	42,19 ± 8,47	40,40 ± 4,37
LKV60/5	35,54 ± 7,38	24,72 ± 6,97	29,65 ± 2,78	40,35 ± 3,98	36,32 ± 3,25
LKV60/10	27,08 ± 5,17	20,52 ± 0,39	33,76 ± 1,76	27,66 ± 3,44	18,36 ± 1,84
LKV70/0	23,39 ± 6,61	17,11 ± 3,91	42,29 ± 1,54	29,40 ± 3,52	
LKV70/5	21,37 ± 3,61	21,30 ± 0,64	38,24 ± 7,34	24,87 ± 2,34	
LKV70/10	17,24 ± 1,69	16,40 ± 3,85	28,62 ± 8,21	14,03 ± 1,54	

Como puede observarse en la Tabla 5.2.7, las muestras cocidas a 1120 °C presentan valores de resistencia superiores a los que cabría esperar, lo que demuestra que la meseta de sinterización ha sido lo suficientemente prolongada para que se den los procesos necesarios para obtener estos materiales con gran resistencia. Especialmente llamativo es el caso LKV50/10, este resultado tan alto de resistencia viene determinado por varios factores:

- La baja porosidad que presenta esta muestra respecto a las de composición y temperatura cercanas. El calcín de vidrio está actuando en los bordes de grano cohesionando la estructura cristalina, pero sin que comiencen aún a darse reacciones entre fases que produzcan una generación de gases que aumente la porosidad, es decir, está facilitando la densificación.
- El contenido de mullita y tridimita que posee la muestra incrementa su resistencia.
- El tamaño, forma y distribución de los poros. Como se vio en la sección de microscopía electrónica de barrido (Figura 5.2.1.c), se trata de poros pequeños, redondeados y distribuidos homogéneamente, por lo que se reducen los núcleos de agrietamiento así como el desarrollo de las posibles grietas generadas.

5.2.8. Dureza.

Los resultados de dureza Vickers (Tabla 5.2.8) obtenidos para aquellas muestras con gran porosidad reflejan la complejidad de realizar este tipo de ensayo en materiales porosos. Se puede estimar que cualquier resultado por debajo de 100 está sobreponderando el efecto de la falta de material por presencia de poros, tal es el caso de todas la muestras con porosidad superior al 31%.

Tabla 5.2.8. Dureza Vickers, valor medio y desviación estándar, Kgf/mm².

Temperatura (°C)	1120	1160	1200	1220	1240
LKV50/0	151 ± 16	250 ± 44	252 ± 38	382 ± 74	371 ± 33
LKV50/5	228 ± 36	142 ± 21	200 ± 45	254 ± 47	525 ± 61
LKV50/10	385 ± 33	180 ± 44	252 ± 44	342 ± 79	554 ± 58
LKV60/0	271 ± 20	86 ± 12	101 ± 15	408 ± 48	
LKV60/5	150 ± 18	85 ± 17	129 ± 18	372 ± 68	
LKV60/10	150 ± 12	83 ± 22	236 ± 63	532 ± 76	
LKV70/0	146 ± 16	43 ± 9	492 ± 70		
LKV70/5	41 ± 5	63 ± 9	346 ± 55		
LKV70/10	36 ± 3	39 ± 6	387 ± 73		

Aun cuando los resultados puedan ser considerados válidos para este ensayo (valores superiores a 100), están muy influenciados por la porosidad de las piezas, así como por la distribución de fases en cada caso, como la presencia de fases duras como la anortita o el cuarzo. Otro factor muy importante es la sinterización, que aumenta los resultados de dureza.

Conclusiones de la sección 5.2.

La posibilidad de valorizar los residuos utilizados (lodo rojo y calcín de vidrio) mediante ceramización con caolín para obtener productos con buenas propiedades mecánicas ha sido demostrada.

Mediante difracción de rayos X se encuentra que las fases principales en los productos son: anortita, hematita, mullita, cuarzo, pseudobrookita, rutilo y magnetita. Puede observarse que con la adición de calcín de vidrio se facilita la formación de tridimita. La presencia de magnetita es una prueba del carácter ferrimagnético de las cerámicas fabricadas.

Cuando la proporción de lodo rojo en la pasta aumenta, se produce un aumento de las fases ricas en hierro como hematita y pseudobrookita, así como de mullita, mientras que el contenido en cuarzo se ve reducido.

La porosidad abierta depende tanto de la composición como de la temperatura, siendo estos factores los responsables de dos procesos opuestos: formación de fase vítrea que cierra poros y sus interconexiones, y generación de gases por reacciones, principalmente de reducción de hierro. En líneas generales, el aumento de temperatura implica menor porosidad por formación de fase vítrea y las proporciones crecientes de lodo rojo o calcín de vidrio aumentan los valores de porosidad por generación de gases.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que en todos los casos presentan gran distribución de tamaño de poros, hasta un máximo de unas 100 μm , dependiendo la forma, cantidad y tamaño medio de éstos de la composición y temperatura de cocción. El aumento de temperatura provoca un aumento en el tamaño y número de poros, pero se trata de porosidad cerrada. En el caso de la proporción de lodo, su aumento produce igualmente un aumento del tamaño de poros y su forma se hace más angulosa, convirtiéndose éstos en concentradores de tensión. La adición de vidrio conlleva mayor formación de fase vítrea, reduciéndose el tamaño y número de poros.

Los resultados de resistencia a la rotura por flexión de las muestras y los de porosidad abierta están relacionados, una mayor porosidad produce una reducción en la resistencia mecánica de los materiales. Además, el desarrollo de fases cristalinas como mullita y tridimita conlleva la obtención de productos de gran resistencia. El resultado más alto se obtiene para la muestra LKV50/10, cuyo valor es de 73,40 N/mm^2 .

Los valores de dureza Vickers se relacionan directamente con la sinterización alcanzada y con la porosidad en cada caso. La presencia de poros bajo la zona de

indentación puede llevar a medidas que sobreponderen el efecto de la falta de material, tal es el caso de todas la muestras con porosidad superior al 31%.

Dadas las fases cristalinas encontradas en los productos cerámicos obtenidos y sus características físico-químicas y mecánicas, se deduce que pueden ser de aplicación en la fabricación de baldosas cerámicas como sustrato para su posterior esmaltado.

Los resultados obtenidos del análisis de lixiviados por ICP-MS indican que el uso de productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos utilizados no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el medio ambiente. Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

La capacidad del lodo rojo para retener metales pesados ha sido demostrada por diversos autores, y en el caso de algunas de las cerámicas presentadas en esta memoria también se observa esta capacidad. En concreto, se observa que algunas de las muestras cocidas entre 1120 °C y 1200 °C resultan tener aplicación potencial en la retención de manganeso.

El uso de cerámicas con características similares a las de LKV70 a 1120°C y 1160°C para el tratamiento de aguas residuales con bacterias inmovilizadas ha sido demostrado en investigaciones anteriores. Este hecho unido a que la presencia de óxidos de hierro incrementa en gran medida la retención de bacterias lleva a su posible aplicación potencial en el tratamiento de aguas residuales.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, puede considerarse que la formulación LKV60/0, constituida por un 60% de lodo rojo y un 40% de caolín, presenta las mejores características físico-químicas y mecánicas, por lo que puede considerarse la composición óptima para el sistema estudiado.

Referencias de la Sección 5.2.

- [1] Stevens S.J., Hand R.J., Sharp J.H. Polymorphism of silica, *J. Mater. Sci.* 32 (1997), 2929-2935.
- [2] Flörke O.W. *Naturwissenschaften*, 43 (1956), 419-420.
- [3] Eitel, W. Structural anomalies in tridymite and cristobalite, *Am. Ceram. Bull.* 36 (1957), 142–148.
- [4] Chargui F., Hamidouche M., Belhouchet H., Jorand Y., Doufnoune R., Fantozzi G. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 57* (2018), 169-177.
- [5] Arib A., Sarhiri A., Moussa R., Remmal T., Gomina M. Caractéristiques structurales et mécaniques de céramiques à base d’argiles: influence de la source de feldspath, *C. R. Chim.* 10 (2007), 502-510.
- [6] Deniel S., Doyen N.T., Dublanche-Tixier C., Chateigner D., Blanchart P. Processing and characterization of textured mullite ceramics from phyllosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (2010), 2427-2434.
- [7] Xu X., Lao X., Wu J., Zhang Y., Xu X., Li K. Microstructure, evolution, phase transformations and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015), 76-86.
- [8] McConville C.J., Lee W.E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005), 2267-2276.
- [9] Silva V.J., Silva M.F., Gonçalves W.P., de Menezes R.R., Neves G.A., Lira H.L., Santana L.N.L. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste, *Ceram. Int.* 42 (2016), 15471-15478.
- [10] Lee W.E., Iqbal Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001), 2583-2586.
- [11] Schneider F.X., Voll H.D. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996), 109-113.
- [12] Fang H.P., Huang M.H., Chen Z.H., Xu K., Liu Y.G., Huang Y.G. Effect of La_2O_3 additives on the strength and microstructure of mullite ceramics obtained from coal gangue and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *Ceram. Int.* 39 (2013), 6841-6846.
- [13] Comité AEN/CTN 138. (2016). UNE-EN 14411:2014. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado. Madrid: AENOR.
- [14] Feng Y., Racke K.D., Bollag J.M. Use of immobilized bacteria to treat industrial wastewater containing a chlorinated pyridinol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47 (1997), 73- 77.
- [15] Aivisaidis A. Process development for anaerobic wastewater treatment using porous carrier for microbial colonization, *Bioprocess Eng.* 4 (1989), 19-25.



- [16] Park Y.S., Yun J.W., Kim D.S., Song S.K. Wastewater treatment in a packed bed reactor with immobilized cells onto a ceramic carrier, *Biotechnol. Tech.* 12 (1998), 4599-462.
- [17] Muter O., Berzins A., Potapova K., Strikauska S., Stelmahere S. Bacteria immobilization on ceramic beads for soil remediation technologies, *Ecology Safety* 5 (2011), 152–162.
- [18] Karimniaae-Hamedani H.R., Kanda K., Kato F. Wastewater treatment with bacteria immobilized onto a ceramic carrier in an aerated system, *J. Biosci. Bioeng.* 95 (2003), 128-132.
- [19] Mills A.L., DeJesus T.H. Effect of solution ionic strength and iron coatings on mineral grains on the sorption of bacterial cells to quartz sand, *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1994), 3300-3306.
- [20] Johnson W.P., Logan B.E. Enhanced transport of bacteria in porous media by sediment-phase and aqueous-phase natural organic matter, *Wat. Res.* 30 (1996), 923-931.
- [21] Jiang D., Huang G., Cai P., Rong X., Chen W. Adsorption of *Pseudomonas putida* on clay minerals and iron oxide. *Coll. Surf. B: Biointerf.* 54 (2007), 217–221.
- [22] Deo N., Natarajan K.A., Somasundaran P. Mechanisms of adhesion of *Paenibacillus polymyxa* onto hematite, corundum and quartz. *Int. J. Min. Process.* 62 (2001), 27-39.
- [23] Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, Geneva (CH), (2011).
- [24] Lecomte-Nana G., Bonnet J.-P., Soro N. Influence of iron on the occurrence of primary mullite in kaolin based materials: a semi-quantitative X-ray diffraction study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013), 669-677.



5.3. Serie SMC.

La serie fabricada a partir de lodo de corte de granito (80%), concha de mejillón (10%) y calcín de vidrio transparente (10%) está formada por una única composición y tres temperaturas de cocción (SMC0: 1100 °C; SMC1: 1110 °C; SMC2: 1120 °C). En esta sección se presentan los resultados obtenidos de su caracterización.

5.3.1. Caracterización térmica de la formulación en verde.

En el análisis térmico diferencial (DTA) de la formulación en verde (Figura 5.3.1) se observa un efecto exotérmico y dos endotérmicos. El efecto exotérmico a 307 °C corresponde a la degradación de los componentes orgánicos presentes en las conchas de mejillón [1]. El primer pico endotérmico a 573 °C corresponde a la transformación alfa-beta del cuarzo en el lodo de granito, mientras que el que se encuentra a 808 °C se debe a la descomposición de carbonato cálcico [2], que supone una pérdida de peso del 5% debido a la emisión de CO₂.

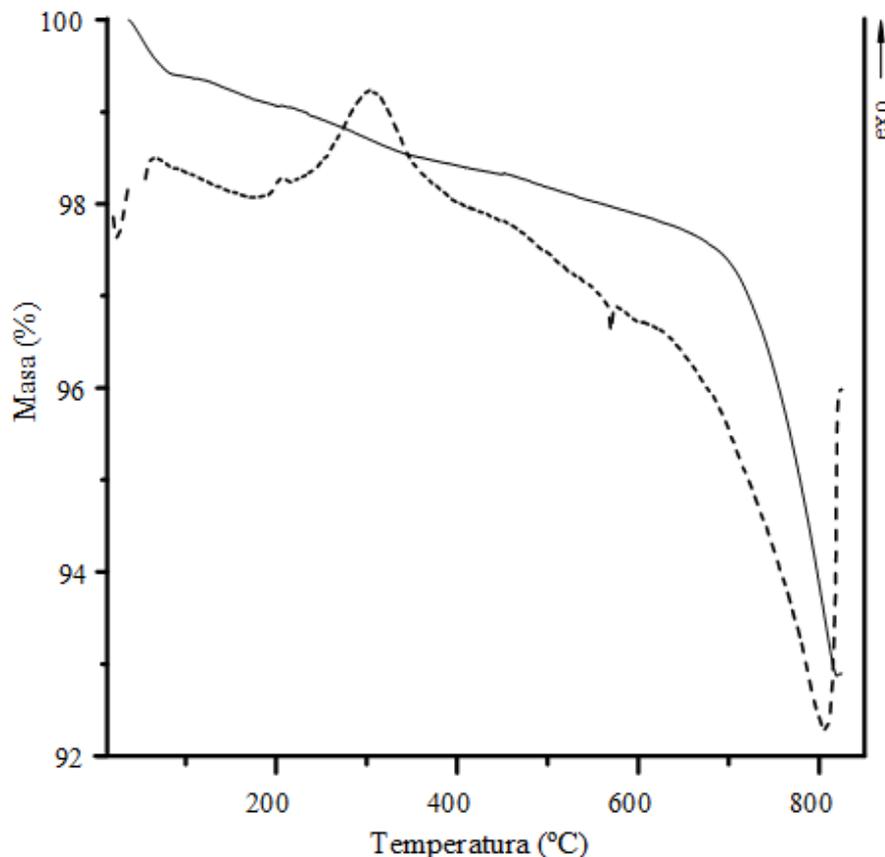


Figure 5.3.1. TGA-DTA de la formulación en verde. Línea continua: TGA, línea discontinua: DTA.

5.3.2. Difracción de rayos X.

Observando los resultados de difracción de rayos X (Figura 5.3.2), se deduce que los productos finales están constituidos principalmente por anortita ((Na,Ca)(Si,Al)₄O₈), albita (Na(AlSi₃O₈)), wollastonita (CaSiO₃), actinolita ((Fe,Ca)₇(Si,Al)₈O₂₂(OH)_{1,9}), cuarzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) y rutilo (TiO₂). Cuando aumenta la temperatura, el contenido de wollastonita aumenta, sin embargo, la actinolita y la albita decrecen, generando una mayor cantidad de fase amorfa.

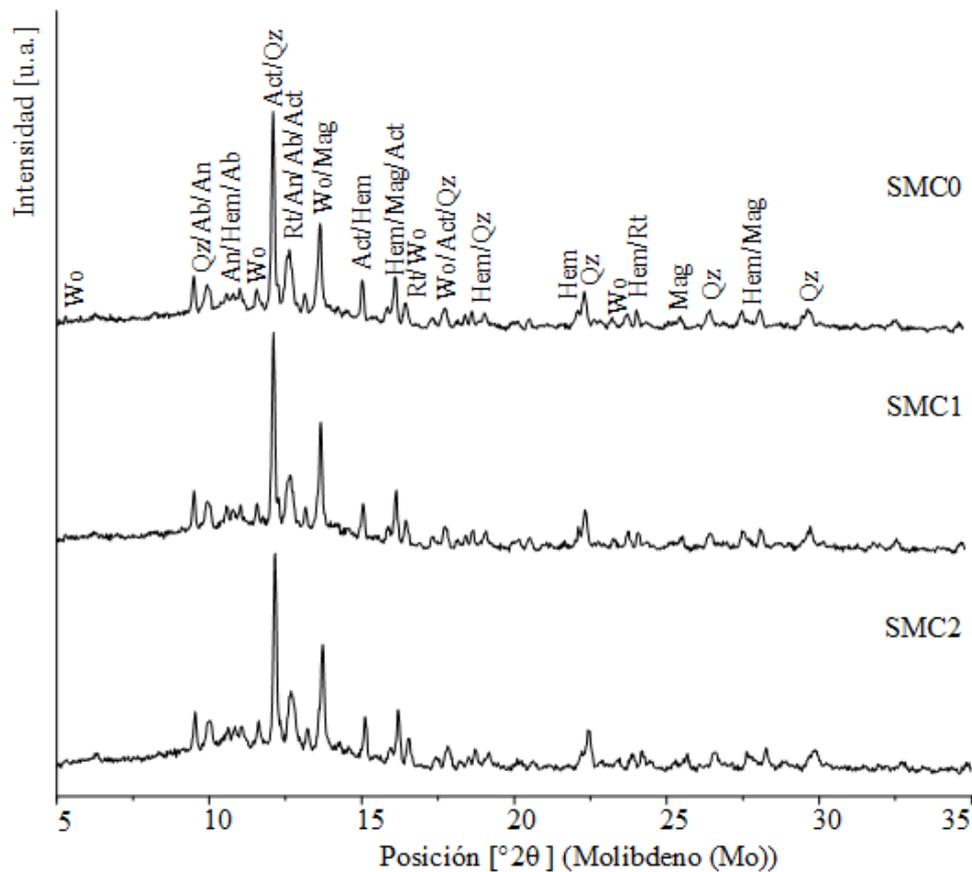


Figura 5.3.2. Difractogramas de las muestras. Ab: albita; Act: actinolita; An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Wo: wollastonita [3].

5.3.3. Caracterización físico-química y mecánica.

En la Tabla 5.3.1 se recogen los resultados correspondientes a capacidad de absorción de agua, densidad total, porosidad abierta, resistencia a la rotura por flexión, dureza y tenacidad a la fractura de las probetas cerámicas.

Tabla 5.3.1. Propiedades físico-químicas y mecánicas de las muestras, valor medio y desviación estándar.

	SMC0	SMC1	SMC2
Capacidad de absorción de agua (%)	0,36 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,42 ± 0,01
Densidad total (g/cm ³)	1,94 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,80 ± 0,01
Porosidad abierta (%)	0,70 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,77 ± 0,01
Resistencia a la rotura por flexión (N/mm ²)	64,27 ± 2,54	51,41 ± 2,11	49,65 ± 1,87
Dureza Vickers (GPa)	5,57 ± 0,26	5,51 ± 0,49	6,02 ± 0,39
Dureza Knoop (GPa)	4,45 ± 0,18	4,87 ± 0,26	6,04 ± 0,42
Tenacidad a la fractura (MPa/m ^{1/2})	1,78 ± 0,63	1,90 ± 0,49	2,05 ± 0,12

El aumento de temperatura provoca un aumento en la capacidad de absorción de agua y un descenso en la densidad, debido a una mayor porosidad abierta. Este aumento de porosidad es perjudicial para la resistencia de las muestras.

Considerando las difracciones de las muestras y la tendencia que sigue el contenido de sus fases, cabría suponer que la resistencia a la rotura por flexión aumentara con la temperatura y que la dureza descendiera, cuando el comportamiento es el opuesto. Esto se debe a una mayor presencia de fase amorfa en las muestras con temperatura creciente, lo que lleva a una mayor dureza y tenacidad.

Los valores de capacidad de absorción de agua que presentan las muestras corresponden a productos clasificados BIa según la normativa vigente [4], presentando valores de resistencia a la rotura por flexión muy por encima de los requeridos para este tipo de materiales. La forma acicular de la wollastonita es responsable de las altas propiedades mecánicas de las probetas. La baja porosidad abierta que muestran es una prueba del alto grado de vitrificación de las piezas. Teniendo en cuenta todo esto, se puede decir que los productos tienen características físico-químicas y mecánicas típicas de gres porcelánico.

Las medidas de los ensayos Vickers y Knoop revelan altos valores de dureza y buenos valores de tenacidad a la fractura, que están en el rango de materiales gresificados porcelánicos obtenidos previamente [5].

5.3.4. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 5.3.3 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de electrones retrodispersados (SEM-BES) de las muestras, así como los resultados del análisis EDX de las áreas seleccionadas en cada caso. En las tres muestras se observa una gran sinterización y un número elevado de poros cerrados.

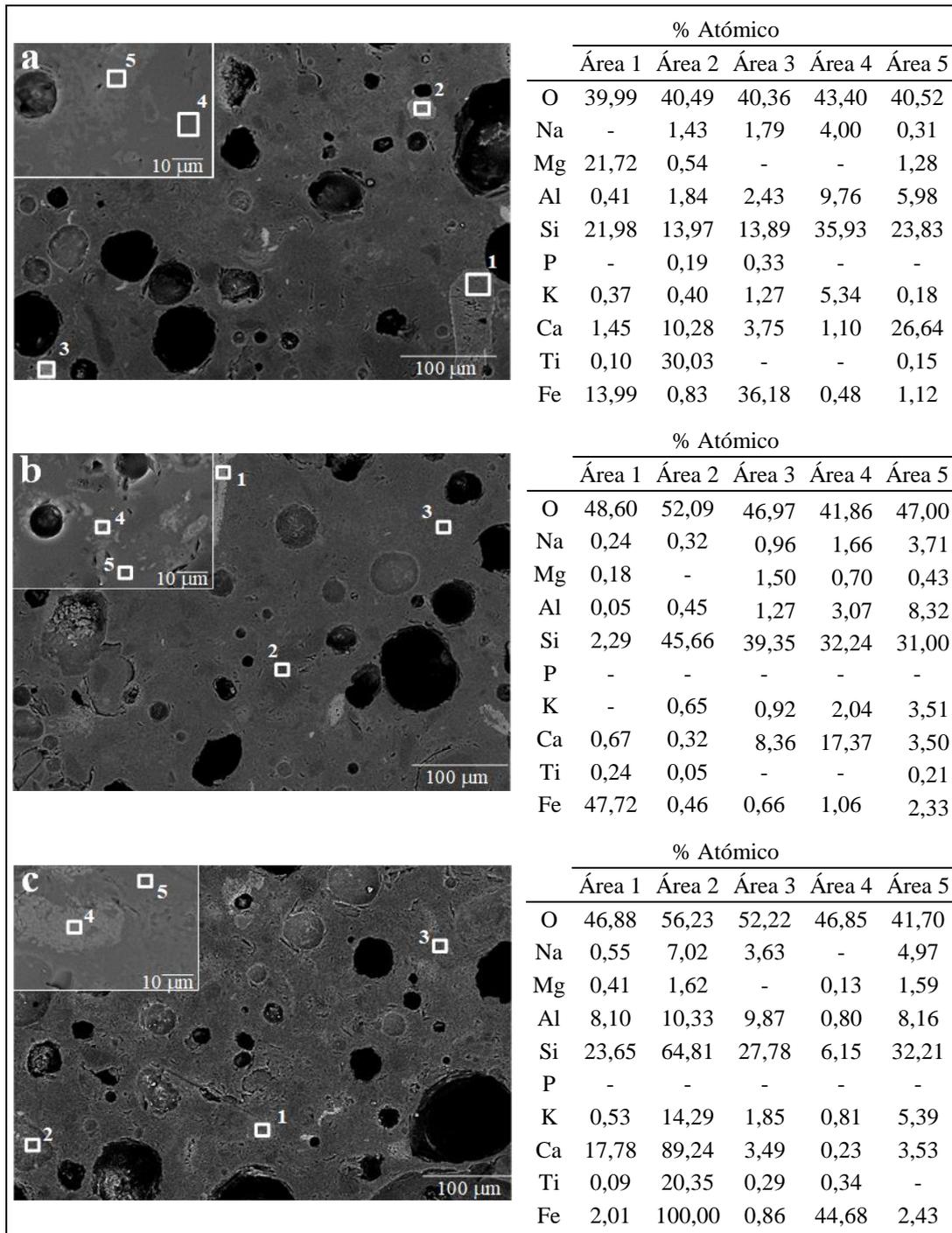


Figura 5.3.3. Imágenes de electrones retrodispersados (SEM-BES) de las muestras SMC0 (a), SMC1 (b) y SMC2 (c) (x250 and x2000 (detalle)).

La muestra SMC0 presenta poros redondeados de 15-55 μm de diámetro. Según el análisis EDX el área 1 está formado por actinolita, mientras el área 2 se trata de rutilo y wollastonita, y el área 3 es hematita/magnetita sobre matriz vítrea; el área 4 está constituida por matriz vítrea enriquecida en silicio y el área 5 es wollastonita.

Tanto las muestras SMC1 y SMC2 presentan poros que aun conservando la forma redondeada, han aumentado de tamaño respecto a la muestra a menor temperatura y se encuentran en el intervalo 15-80 μm . En ambas muestras se observa que comienzan a aparecer concentradores de tensión, responsables de una resistencia a la flexión muy inferior a la de SMC0.

En el área 1 de la muestra SMC1 se encuentra hematita, mientras que el área 2 está formada por cuarzo y el área 3 es wollastonita sobre matriz silíceas; el área 4 está compuesta por wollastonita sobre matriz vítrea, siendo el área 5 matriz vítrea.

Las áreas 1 y 2 de la muestra SMC2 presentan wollastonita, estando acompañada en el último caso por matriz vítrea, las áreas 3 y 5 están formadas por matriz vítrea enriquecida en silicio; y el área 4 es hematita.

5.3.5. Adsorción/Desorción de N_2 .

El área superficial de las muestras se determinó por el método BET mediante adsorción/desorción de N_2 a 77K. En la Tabla 5.3.2 se presentan los resultados de área superficial obtenidos, así como la distribución correspondiente de porosidad y el tamaño medio de poros para cada caso.

El aumento de temperatura conlleva un incremento de área superficial cuya distribución de poros evoluciona a un mayor tamaño de éstos con la temperatura.

Tabla 5.3.2. Área superficial BET (m^2/g), distribución de porosidad (%) y tamaño medio de poros (nm) de las muestras.

	Área superficial (m^2/g)	Microporos (%)	Mesoporos (%)	Macroporos (%)	Tamaño medio de poros (nm)
SMC0	0,1324	35,86	46,90	17,24	13,8
SMC1	0,1536	28,32	13,78	57,90	30,7
SMC2	0,2296	19,88	13,57	66,55	35,9

5.3.6. Análisis de los lixiviados.

En la Tabla 5.3.3 se encuentran los resultados del análisis mediante ICP-MS de los lixiviados de las muestras, siendo todos los valores inferiores a los límites marcados por la Organización Mundial de la Salud para aguas potables. La lixiviación de elementos se ve reducida por una mayor sinterización debida a la temperatura en SMC1, sin embargo el aumento de porosidad abierta supone un mayor acceso del líquido lixivante al interior de la muestra SMC2, provocando una salida de elementos más elevada. Por tanto, el uso de los productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos usados no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el medio ambiente.

Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

Tabla 5.3.3. Resultados del análisis de lixiviados mediante ICP-MS ($\mu\text{g/L}$) de las muestras. Valores límite de referencia basados en recomendaciones de la OMS [6].

	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
SMC0	26	687	809	ND	19470	20	7,33	0,08	12,0	0,02
SMC1	5	193	54	42,3	1743	3	0,77	0,53	1,6	ND
SMC2	5	322	362	14,7	13193	18	10,04	0,08	5,6	0,02
Límite	2400	200000	900	200	200000	50	300	100	2000	10

5.3.7. Caracterización termomecánica.

Las muestras fueron sometidas a un proceso termomecánico que incluía dos ciclos de calentamiento-enfriamiento con temperatura máxima de 1050 °C y la aplicación de una carga de 5 g.

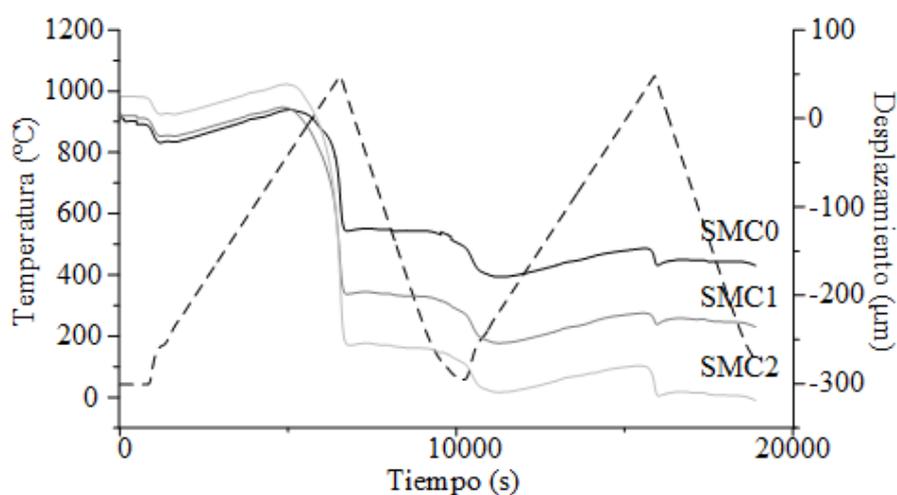


Figura 5.3.4. Análisis termomecánico de las muestras. Línea continua: desplazamiento (μm); línea discontinua: temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Como se observa en la Figura 5.3.4, la presencia de silicatos sódicos, cálcicos y potásicos entre otros componentes tiene como consecuencia que cuando se calientan a velocidades constantes, el material experimente una ligera contracción a bajas temperaturas por la pérdida de agua higroscópica e intersticial. Con el incremento de temperatura se produce recombinación de los hidroxilos estructurales y una segunda contracción mucho menor que la anterior que queda solapada por la expansión térmica del material. A temperaturas en torno a 780 °C-820 °C tienen lugar las reacciones de fusión de los silicatos alcalinos. Cuando se alcanza el ángulo de mojado (801 °C para

SMC0, 769 °C para SMC1 y 786 °C para SMC2) tiene lugar la difusión en los bordes de grano y posterior disolución en la fase líquida de aluminosilicatos, aumentando su proporción [7]. Como se determinó en el apartado correspondiente a XRD, las muestras fabricadas a mayor temperatura contienen más fase amorfa, lo que reduce la temperatura a la que tiene lugar el ángulo de mojado. Igualmente, la presencia de una mayor relación silicatos de sodio / silicatos de calcio, reduce esta temperatura.

Estos desplazamientos de materia y evolución química en los bordes de grano constituyen el proceso de sinterización, que conlleva la disminución de tamaño de los poros e incluso del número de ellos, debido a que el aumento de fase líquida favorece la fluencia del conjunto y los rellena y/o colapsa. Como resultado el material se contrae, aumentando su densidad y su resistencia mecánica. El grado de contracción está influenciado principalmente por la porosidad del material, observándose valores de 135 μm para el caso de la muestra SMC0, 210 μm para SMC1 y 300 μm para SMC2. El efecto de fluencia se hace evidente al observar el comportamiento durante el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, en el que la deformación producida se ve reducida notablemente.

Durante el enfriamiento continúa el proceso de difusión en los bordes de grano, hasta que la temperatura es tal que la viscosidad del líquido es demasiado alta para que se dé este proceso. Las temperaturas a las que cesa el proceso de sinterización durante el enfriamiento son 980 °C, 976 °C y 950 °C, para SMC0, SMC1 y SMC2, respectivamente. La viscosidad de la fase líquida depende de su relación Na^+/Ca^{2+} , viéndose reducida por el contenido en sodio, y viceversa. A partir de ese punto, el material solo experimenta contracción térmica con alguna variación atribuible a recristalizaciones locales en la muestra, que quedan reflejadas en el detalle mostrado en la Figura 5.3.5.

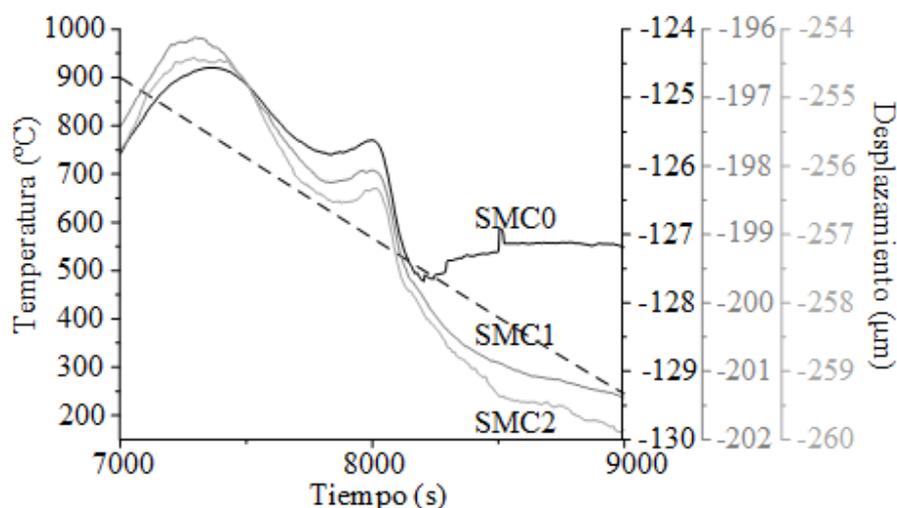


Figura 5.3.5. Detalle del proceso de reestructuración cristalina tras TMA. Línea continua: desplazamiento (μm); línea discontinua: temperatura (°C).

Durante el enfriamiento se produce la recristalización de wollastonita y anortita en detrimento de las fases albita y actinolita (700-850 °C). A 573 °C se observa la transformación cristalina β-α del cuarzo y a unos 400 °C se encuentra un efecto que se

debe al cambio de estructura cúbica-monoclónica de la magnetita, determinada por su temperatura de Verwey [8].

El difractograma (Figura 5.3.6) obtenido para la muestra tras ser sometida a la acción termomecánica no se diferencia notablemente del de la muestra original. Puede observarse que los picos aparecen más definidos, debido al crecimiento cristalino provocado por el ciclo térmico. En cuanto a las fases, no existen nuevas fases cristalinas, tan solo se produce reestructuración cristalina en la magnetita, que ve modificada su estructura de cúbica a monoclónica.

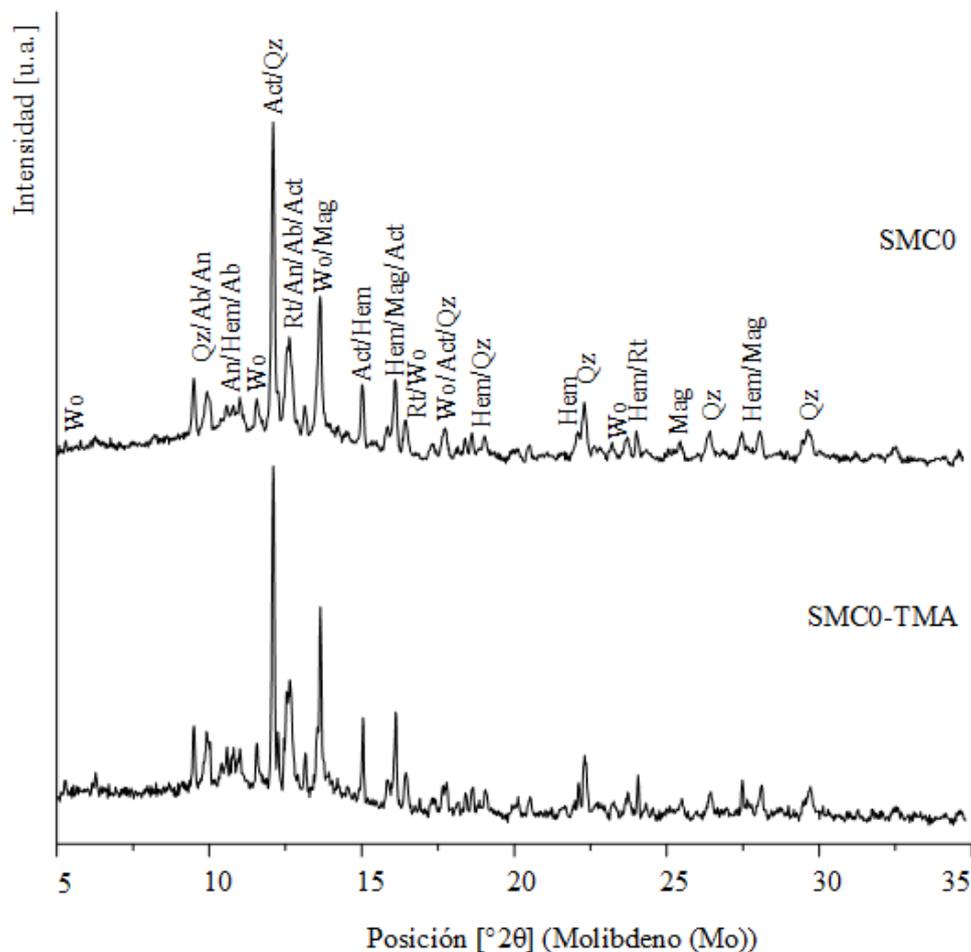


Figura 5.3.6. Comparativa entre los difractogramas para la muestra SMC0 original y tras haber sido sometida a TMA. Ab: albita; Act: actinolita; An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Qtz: cuarzo; Rt: rutilo; Wo: wollastonita [3].

5.3.8. Análisis magnético.

Los ciclos de histéresis de las muestras son consistentes con un comportamiento ferrimagnético blando, como puede observarse en la Figura 5.3.6a y 5.3.6b,

correspondientes a los especímenes SMC0 y SMC1. Los valores de magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo aparecen en la Tabla 5.3.4.

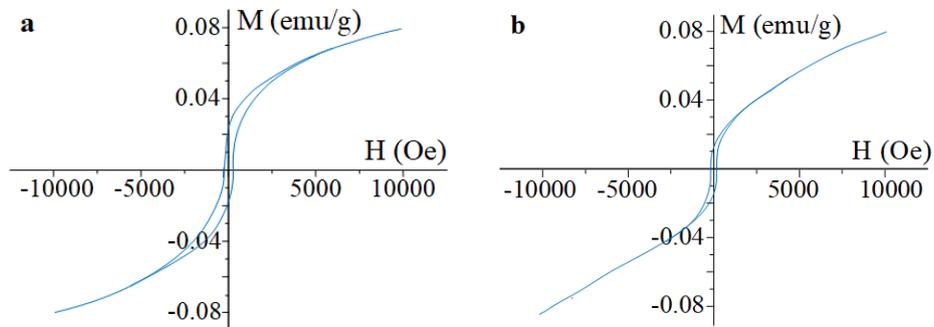


Figura 5.3.6. Ciclos de histéresis de las muestras SMC0 (a) y SMC1 (b).

Este comportamiento ferrimagnético blando es consecuencia de los óxidos de hierro que están presentes como impurezas en las muestras, en concreto magnetita procedente del granito, donde se encuentra como inclusiones naturales [9].

La magnetización de saturación depende directamente del contenido de especies magnéticas en el material. De este modo, es posible determinar el contenido de magnetita de las muestras relacionando la saturación de magnetización que presentan con la de la magnetita (90 emu/g) [10]. El contenido aproximado de magnetita sería así de 0,09% en las muestras SMC0 y SMC1. Los valores relativamente elevados de campo coercitivo pueden deberse tanto a la composición como al método de sinterización de la cerámica, las imperfecciones en los cristales y tensiones residuales podrían estar incrementando el valor de campo coercitivo [11].

Tabla 5.3.4. Magnetización de saturación (M_S , emu/g), magnetización remanente (M_R , emu/g) y campo coercitivo (H_C , Oe) de las muestras SMC0 y SMC1.

	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
SMC0	0,08	0,021	240
SMC1	0,08	0,014	190

Cada vez son más los sistemas que funcionan con tecnología de radiofrecuencia, así como con protocolos de comunicación sin cables, lo que ha supuesto un abrupto incremento en los campos electromagnéticos en los últimos diez años. Controlar la propagación de estos campos se ha convertido en un asunto muy relevante, de forma que no supongan un riesgo para la salud [12].

Los materiales magnéticos blandos se definen como materiales capaces de absorber energía magnética sin retenerla, lo que los convierte en una buena opción para

la fabricación de escudos magnéticos y electromagnéticos pasivos frente a señales de baja frecuencia [13]. Teniendo esto en cuenta, las cerámicas presentadas pueden ser de aplicación en la fabricación de materiales de construcción protectores frente a señales electromagnéticas de baja frecuencia.

Conclusiones de la Sección 5.3.

La fabricación de materiales cerámicos de alta resistencia a partir de residuos de lodo procedente de la extracción de granito, conchas de mejillón y calcín de vidrio ha sido demostrada.

Previamente se determinó que la formulación óptima para obtener los mejores resultados físico-químicos y mecánicos era de 80% de lodo de corte, 10% de concha de mejillón y 10% de calcín de vidrio. El intervalo de temperaturas óptimas de trabajo se estableció entre 1100 °C y 1120 °C.

En todos los casos se obtienen bajos resultados de porosidad abierta, lo que demuestra el alto grado de sinterización de las muestras. Mediante microscopía electrónica de barrido se confirma esta alta sinterización y la existencia de una alta proporción de poros cerrados.

Las medidas de los ensayos Vickers y Knoop revelan altos valores de dureza y buenos valores de tenacidad a la fractura, que están en el rango de materiales gresificados porcelánicos. Estos valores aumentan con la temperatura por la mayor formación de fase amorfa.

Mediante difracción de rayos X se determina que entre las fases cristalinas desarrolladas en los productos se encuentran la wollastonita y la magnetita. La forma acicular de la wollastonita es responsable de las altas propiedades mecánicas de las probetas, muy por encima de los requeridos para este tipo de materiales. La presencia de magnetita confiere a las muestras de carácter ferrimagnético blando, como demuestra el ciclo de histéresis que presentan. Los materiales magnéticos blandos se definen como materiales capaces de absorber energía magnética sin retenerla, lo que los convierte en una buena opción para la fabricación de escudos magnéticos y electromagnéticos pasivos frente a señales de baja frecuencia.

A partir de las fases cristalinas encontradas en los productos cerámicos obtenidos y los resultados de la caracterización físico-química, mecánica y magnética de éstos se deduce que pueden ser de aplicación en la fabricación de baldosas cerámicas, presentando propiedades típicas de gres porcelánico, y resultando de utilidad en la protección frente a señales electromagnéticas de baja frecuencia.

La formulación fabricada a menor temperatura de cocción (SMC0) presenta menor capacidad de absorción y menor densidad, dado que tiene menor porosidad abierta y menor tamaño medio de poros. Esta baja porosidad abierta unida a su contenido en fases resistentes le confieren una mayor resistencia a la rotura por flexión. Por todo esto, puede considerarse que la formulación óptima para la combinación de residuos y ciclo térmico

utilizado corresponde a 80% de lodo de corte, 10% de concha de mejillón y 10% de calcín de vidrio transparente, cocida a 1100 °C.

Referencias de la Sección 5.3.

- [1] Martínez-García C., González-Fontebao B., Martínez-Abella F., Carro- López D. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete, *Constr. Build. Mater.* 139 (2017), 570–583.
- [2] Gibbs H.A.A., O'Garro L.W., Newton A.M. Differential thermal analysis: a means of identifying soil samples from Barbados, Trinidad, Tobago, St. Vincent, Jamaica and Guyana, *Thermochim. Acta* 363 (2000), 71-79.
- [3] Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.* 95 (2010), 185-187.
- [4] Comité AEN/CTN 138. (2016). UNE-EN 14411:2014. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado. Madrid: AENOR.
- [5] Hernandez-Crespo M.S., Rincon J.M. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues, *Ceram. Int.* 27 (2001), 713–720.
- [6] Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, Geneva (CH), (2011).
- [7] Tomba Martínez A.G., Luz A.P., Pandolfelli V.C. Fluencia en materiales refractarios, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 52 (2013), 207-224.
- [8] Jackson M., Moscovitz B., Bowles J. Interpretation of low-temperature data part III: the magnetite Verwey transition (part A), *The IRM Quarterly* 20 (2011), 1-11.
- [9] Otofujii Y., Uno K., Higashi T., Ichikawa T., Ueno T., Mishima T., et al. Secondary remanent magnetization carried by magnetite inclusions in silicates: a comparative study of unremagnetized and remagnetized granites, *Earth Planet. Sci. Lett.* 180 (2000), 271-285.
- [10] Predescu A.M., Matei E., Berbecaru A.C., Pantilimon C., Drăgan C., Vidu R., Predescu C., Kuncser V. Synthesis and characterization of dextran-coated iron oxide nanoparticles. *R. Soc. Opensci.* 5 (2018), .171525.
- [11] Cullity B.D. and Graham C.D. Introduction to magnetic materials. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [12] Koppell T., Shiskin A., Hussainoval I., Haldre H., Tint P. Electromagnetic shielding properties of ceramic spheres coated with paramagnetic metal, *Agron. Res.* 14 (2016), 1015–1022.
- [13] Rashid N.A.M., Mahadi W.N.L., Zin S.N.S. Development of extremely low frequency passive shielding application using magnetic aqueous substrate, *J. Eng. Sci. Technol. Special Issue on ICE & ICIE 2015*, (2016), 1-8.



5.4. Serie FV.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la serie formada por fritas fabricadas a partir de distintos residuos, cuyas formulaciones se presentaron en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Formulación de fritas, contenido expresado en porcentaje.

	Lodo rojo	Lodo de corte de granito	Calcín de vidrio transparente	Ceniza volante	Ceniza de cenicero
FV1	35	15	15	15	20
FV2	25	20	15	10	30
FV3	35	7.5	35	7.5	15
FV4	40	-	30	30	-

5.4.1. Fluorescencia de rayos X.

La Tabla 5.4.1 muestra los análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de las fritas FV1 y FV4. Se observa una desviación considerable respecto de la composición teórica basada en la proporción y composición de las materias primas utilizadas. Esto podría ser debido a una introducción preferencial de elementos procedentes de los crisoles usados en la fusión, lo que sería indicativo de la naturaleza corrosiva a alta temperatura de estos sistemas químicos [1].

Tabla 5.4.1. Composición teórica y fluorescencia de rayos X de las fritas (%).

		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅
FV1	Teórica	18,52	40,85	20,06	2,06	7,37	5,61	1,17	3,98	0,38
	XRF	21,40	40,02	21,42	2,06	6,21	3,55	0,80	4,27	0,27
FV2	Teórica	19,03	45,70	16,09	2,44	6,88	4,98	1,38	3,13	0,38
FV3	Teórica	14,52	44,00	18,65	1,44	8,74	7,78	0,80	3,78	0,28
FV4	Teórica	14,96	40,64	20,75	1,45	9,61	7,37	0,67	4,22	0,31
	XRF	17,20	36,54	25,11	1,55	8,16	5,07	0,85	5,23	0,28

5.4.2. Difracción de rayos X.

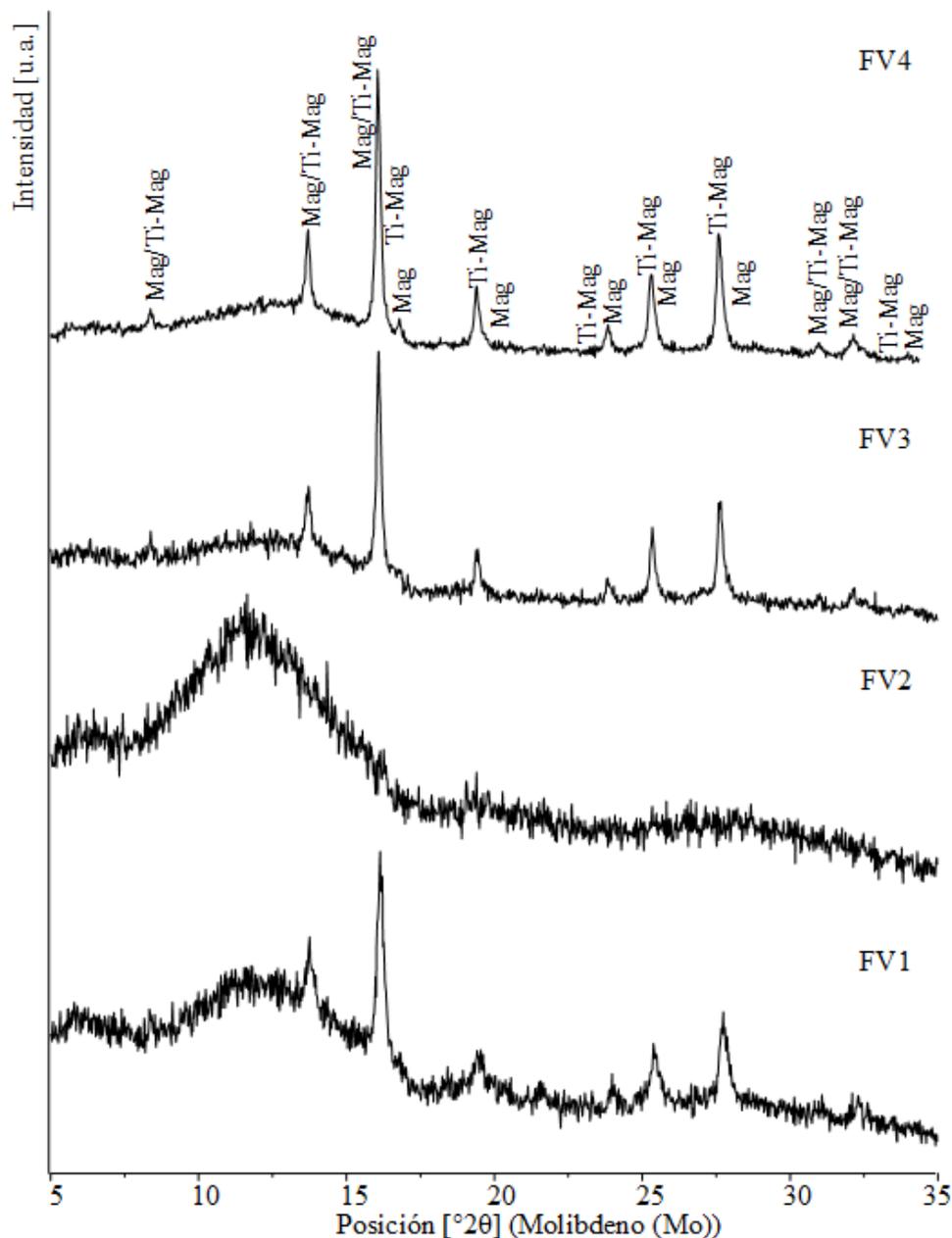


Figura 5.4.1. Difractogramas de las fritas. Mag: magnetita; Ti-Mag: titanomagnetita.

El análisis mediante difracción de rayos X (XRD) de las fritas revela la presencia de magnetita (Fe_3O_4), sin descartar la posible existencia de titanomagnetita ($\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$), en todos los casos excepto FV2 (Figura 5.4.1). En el difractograma de esta muestra no es posible distinguir la presencia de fases cristalinas, revelando un alto contenido de fase amorfa. En el caso de FV1 también se observa una cantidad apreciable de fase amorfa, aunque en esta muestra sí se aprecia cristalinidad. La muestra FV4 es la que presenta mayor cristalinidad, con picos de magnetita muy definidos correspondientes a pequeñas cristalitas de unos 25 nm según el tamaño estimado mediante la ecuación de

Scherrer. Esta alta tendencia a la cristalización puede ser debida a una tendencia a la inmiscibilidad líquido-líquido a alta temperatura de estas formulaciones, lo que lleva a la separación de la fase rica en hierro durante el enfriamiento del fundido y favorece la cristalización espontánea de magnetita sin necesidad de nucleación previa [2,3], lo que explicaría que en FV2 no se aprecie cristalización al ser la muestra con menor contenido en hierro.

5.4.3. Dureza y tenacidad.

Los valores de dureza obtenidos (Tabla 5.4.2) pueden asociarse a la existencia de las nanopartículas en la matriz vítrea, ya que los vidrios ricos en hierro típicos presentan valores inferiores [4]. En cuanto a la tenacidad a la fractura, tanto para FV1 como para FV4 el valor obtenido es más del doble del que presenta el vidrio sódico-cálcico ($0,77 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), debido a la corta propagación y limitada desviación de las grietas. Dado que para todas las indentaciones realizadas $c/a < 2,5$, puede deducirse que las grietas siguen un patrón Palmqvist [5].

Tabla 5.4.2. Valores de dureza y tenacidad a la fractura de las muestras, valor medio y desviación estándar. H_V : dureza Vickers (GPa); H_K : dureza Knoop (GPa); K_{IC} : tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

	H_V (GPa)	H_K (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
FV1	$5,33 \pm 0,34$	$4,97 \pm 0,07$	$1,59 \pm 0,29$
FV2	$5,35 \pm 0,12$	$4,85 \pm 0,08$	$4,71 \pm 0,09$
FV3	$5,30 \pm 0,26$	$4,22 \pm 0,32$	$1,07 \pm 0,22$
FV4	$5,55 \pm 0,16$	$4,73 \pm 0,19$	$1,64 \pm 0,34$

Estos valores concuerdan con los de otras vitrocerámicas bajo la misma carga en los que el material había sido sometido a un proceso de recocido para inducir una mayor cristalización de la vitrocerámica [6,7], donde la presencia de gran fracción volumétrica de cristal dificulta la progresión de la grieta [8]. En cambio, en las muestras presentadas no se realizó tratamiento térmico posterior alguno, por lo que la cristalización es baja y el tamaño de los cristales es pequeño, por lo que su efecto es despreciable [9]. Por tanto, los valores obtenidos son debidos principalmente a tensiones residuales derivadas de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de la fase vítrea y de los cristales [10].

5.4.4. Microscopía electrónica de transmisión.

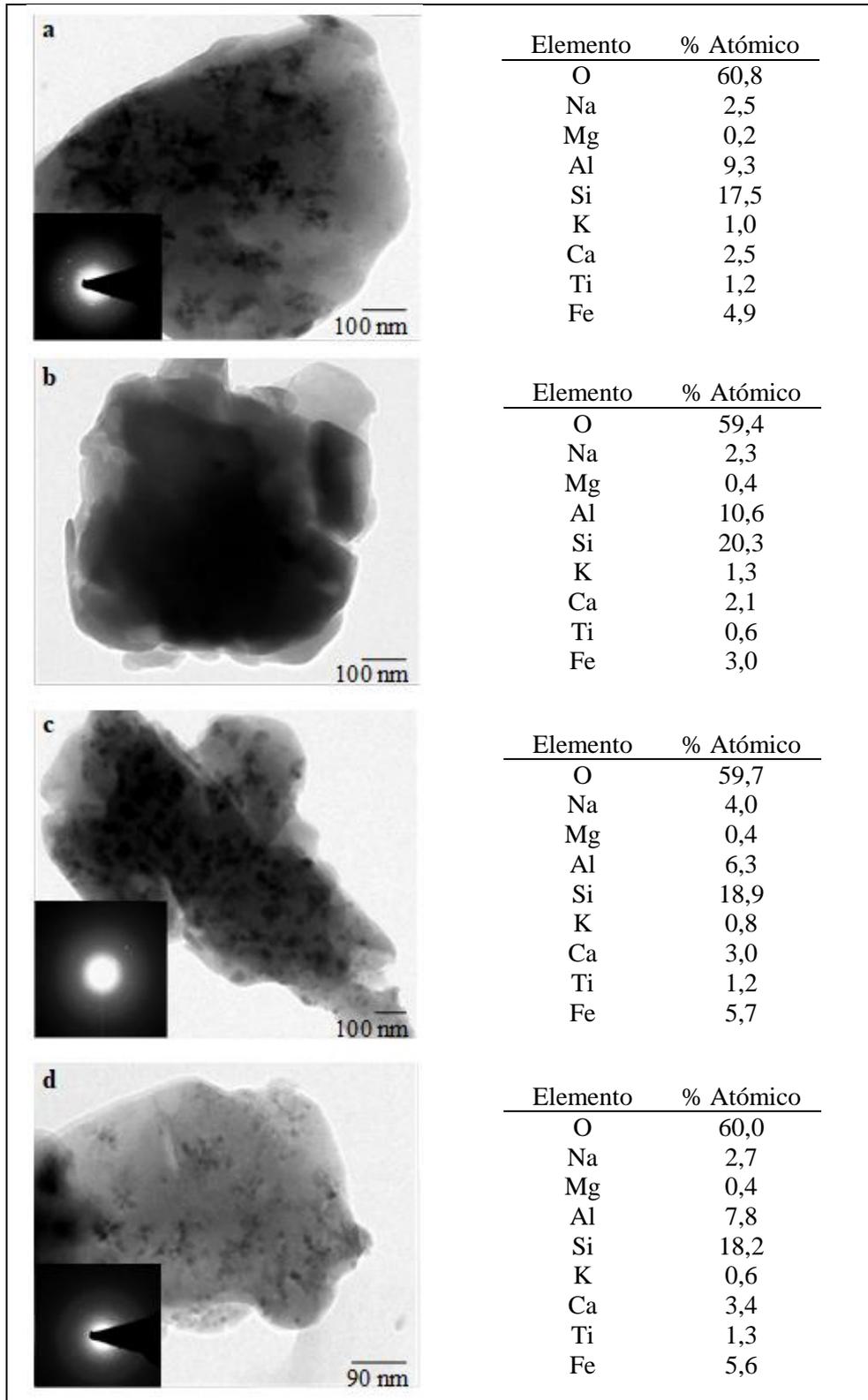


Figura 5.4.2. Imágenes TEM con patrones SAED en detalle y EDX de las fritas. a: FV1; b: FV2; c: FV3; d: FV4.

En las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observa que FV1, FV3 y FV4 parecen estar compuestas por una matriz amorfa en la que se encuentran pequeñas inclusiones cristalinas, lo que queda corroborado por los patrones de difracción de área seleccionada (SAED) para estas fritas, que muestran presencia de policristal (Figura 5.4.2a, c, d). En cambio, para la frita FV2 no se observan estas inclusiones (Figura 5.4.2b), lo que concuerda con los resultados de XRD.

La morfología de las partículas observadas corresponde en las muestras FV1 y FV4 por un lado a partículas facetadas y por otro, en mayor proporción, a aglomerados dendríticos, esta última estructura suele generarse durante un proceso de enfriamiento rápido o quenching [11]. En la muestra FV3, sin embargo, tan solo se observan partículas facetadas. El tamaño de las partículas se encuentra en el rango 10-30 nm para los granos facetados, el mismo orden de magnitud que el estimado por la ecuación de Scherrer, y en el rango 100-400 nm para las dendritas.

En la Figura 5.4.2 también se muestran los resultados de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) para cada frita, siendo los datos mostrados representativos dada la composición homogénea de las diferentes áreas analizadas para cada caso.

Mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) para las muestras FV1 y FV4 se obtuvo un estudio más detallado de las partículas cristalinas. La mayor parte del grano tiene estructura amorfa, pero se observan inclusiones más oscuras que sí son cristalinas (Figura 5.4.3c, f). En el caso de la primera muestra, el espaciado reticular es de 0,30 nm y en la última, 0,31 nm, que corresponderían bien con el plano (220) de la estructura cúbica de magnetita y titanomagnetita.

Para obtener información composicional de las partículas, se usó microscopía electrónica de transmisión-barrido con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro (STEM-HAADF). El contraste observado en las imágenes (Figura 5.4.3a, b, d, e) se debe únicamente a diferencias de composición, las zonas más brillantes corresponden a compuestos con mayor número atómico promedio y las zonas menos brillantes a los compuestos más ligeros. Así, se observa que la matriz amorfa está formada por compuestos más ligeros que las inclusiones cristalinas.

Mediante espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), se pueden analizar tanto la matriz como los cristales de las muestras. En la matriz (Figura 5.4.3a, d) se observa únicamente O en FV1 y en FV4 aparecen señales de Ti y Fe muy atenuadas, que probablemente se deben a la presencia de alguna partícula cristalina cerca de la zona analizada. Con esta técnica es muy difícil detectar el Al y la señal de elementos como el Si y el Ca se encuentran en un rango energético mucho mayor y son muy débiles. Las partículas cristalinas analizadas presentan una composición rica en hierro y oxígeno con una cantidad menor de titanio (Figura 5.4.3b, e), lo que sería consistente con la existencia de magnetita y titanomagnetita.

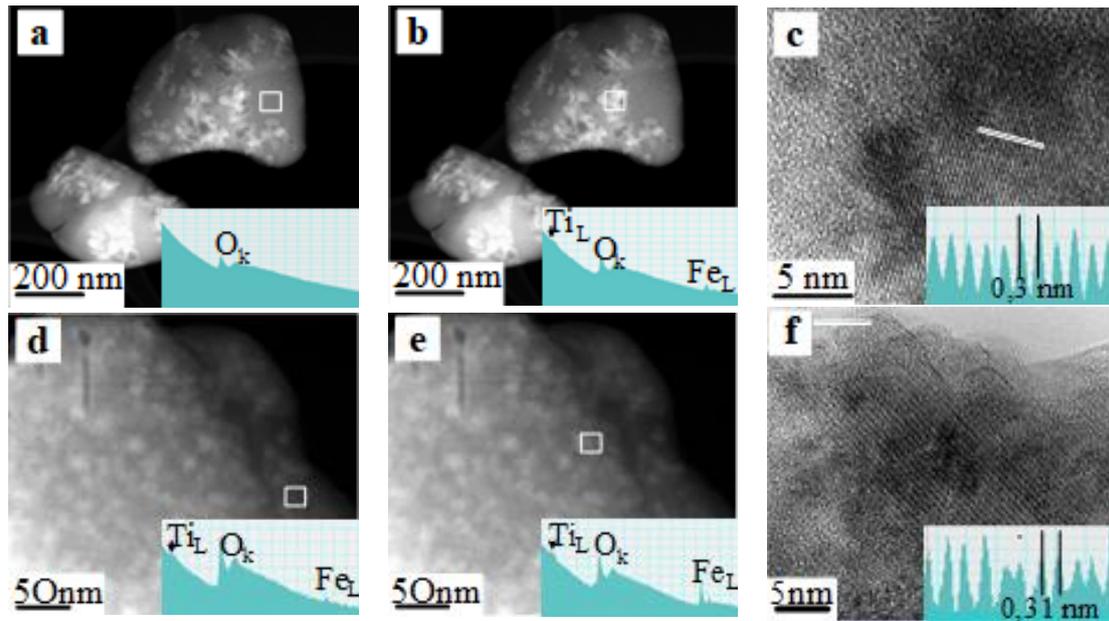


Figura 5.4.3. Imágenes STEM-HAADF y espectros (EELS) para partículas seleccionadas (FV1: a, b; FV4: d, e); imágenes HRTEM y perfil de intensidad para la línea marcada (FV1: c; FV4: f).

5.4.5. Caracterización magnética.

En la Figura 5.4.4 se muestran las curvas de magnetización de las fritas vitrocerámicas FV3 y FV4. En ambos casos el ciclo es consistente con un comportamiento ferrimagnético. Los principales parámetros magnéticos se presentan en la Tabla 5.4.3.

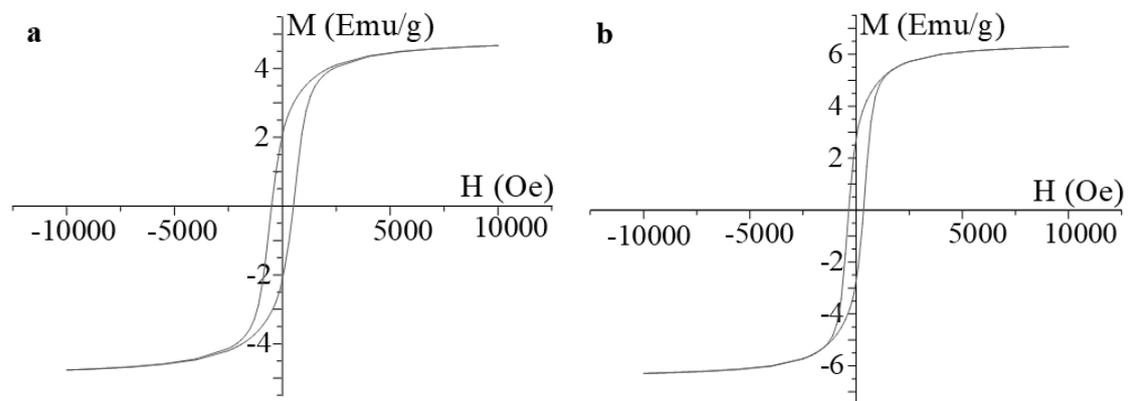


Figura 5.4.4. Ciclos de histéresis de las fritas FV3 y FV4. M: magnetización (emu/g); H: campo aplicado (Oe).

Los resultados de magnetización de saturación obtenidos son similares a los obtenidos previamente por otros autores para vitrocerámicas con contenido en óxido de hierro comparables [12]. El valor relativamente alto de campo coercitivo que presentan ambas muestras puede deberse tanto a la composición como al método de sinterización de la vitrocerámica, así como al pequeño tamaño de partícula de la fase ferrimagnética [13]. Las imperfecciones en los cristales y tensiones residuales aparecidas durante el enfriamiento rápido debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de las fases vítrea y cristalina podrían estar actuando como centros de fijación para el movimiento de la pared del dominio, incrementando el valor de campo coercitivo [14].

Tabla 5.4.3. Parámetros magnéticos de las muestras FV3 y FV4. M_S : magnetización de saturación (emu/g); M_R : magnetización remanente (emu/g); H_C : campo coercitivo (Oe).

	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
FV3	4,7	2,1	508
FV4	6,3	2,7	347

La magnetización de saturación depende directamente del contenido de especies magnéticas en el material. De este modo, es posible determinar el contenido de magnetita de las muestras relacionando la saturación de magnetización que presentan con la de las nanopartículas de magnetita (74 emu/g) [15,16]. En el caso de FV3 se obtendría un resultado del 6,4% y en el de FV4 del 8,5% de magnetita.

Otros autores [17,13] han desarrollado vitrocerámicas ferrimagnéticas con propiedades magnéticas similares que han demostrado ser bioactivas y tener capacidad de calentamiento por inducción.

Tal como se ha demostrado en distintas investigaciones [18,19], cuando se aplica un campo magnético alterno a un material ferrimagnético, la no linealidad y el retraso de su magnetización con respecto al campo magnético aplicado origina un ciclo de histéresis distintivo, disipando energía en forma de calor para cada valor del campo externo. Esta funcionalidad magnética resulta de interés por la posibilidad de calentamiento por inducción en vitrocerámicas ricas en hierro, sin el uso de residuos en su formulación, para aplicaciones tales como el tratamiento del cáncer por hipertermia [20,21].

La fabricación de vitrocerámicas ferrimagnéticas a partir de residuos ha demostrado que este tipo de materiales presenta una excelente capacidad de estabilización de metales pesados y elementos tóxicos presentes en los residuos. Los ensayos de lixiviación y de citotoxicidad realizados han mostrado que el uso de productos derivados de residuos resultan ser biocompatibles, por lo que puede considerarse su utilización en aplicaciones de calentamiento por inducción [22].

Como se comentó en la Sección 5.3, en los últimos años se ha producido un gran incremento en los campos electromagnéticos a los que estamos sometidos, por lo que se hace imprescindible la búsqueda de métodos de control de propagación de éstos, de modo que no supongan un riesgo para la salud [23]. Los materiales ferrimagnéticos blandos son

capaces de absorber energía magnética sin retenerla, lo que los convierte en una buena opción para la fabricación de escudos magnéticos y electromagnéticos pasivos frente a señales de baja frecuencia [24]. Considerando esto, las fritas vitrocerámicas fabricadas pueden ser de aplicación en la fabricación de esmaltes para materiales de construcción protectores frente a señales electromagnéticas de baja frecuencia.

5.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las deconvoluciones de los espectros XPS del $\text{Fe}2p_{3/2}$ y del $\text{Ti}2p_{3/2}$ presentadas en la Figura 5.4.5 proporcionan datos adicionales para el estudio de la cristalinidad de la frita FV4. Las señales a 710,52 eV y 713,89 eV en el espectro $\text{Fe}2p_{3/2}$ son representativas de la presencia de magnetita [25]. Por otro lado, la señal a 709,06 eV corresponde a la interacción Fe-Ti-O, que queda confirmado por la señal a 458,14 eV en el espectro $\text{Ti}2p_{3/2}$ asignado a Ti^{4+} en el espectro de películas de óxido Ti-Fe por [26]. La presencia de TiO_2 viene determinada por la señal a 459,04 eV.

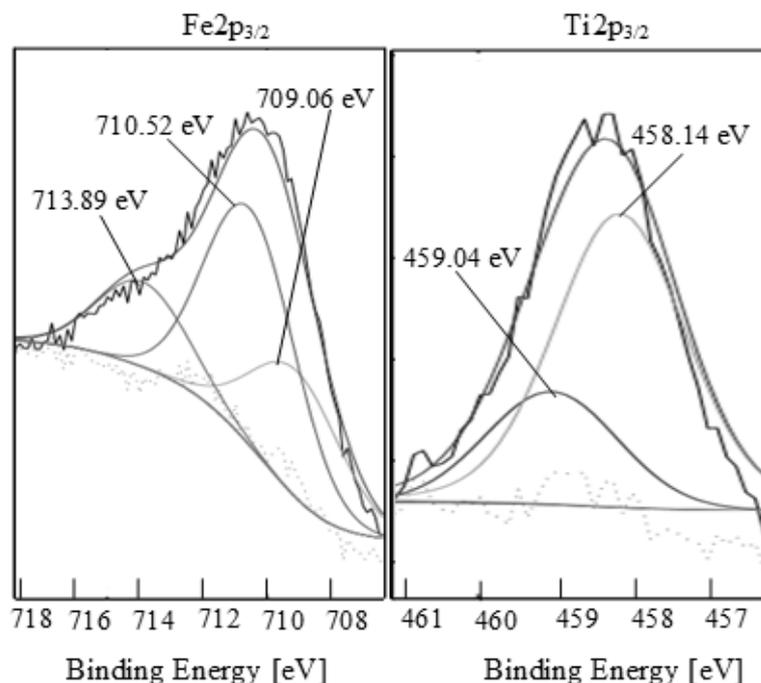


Figura 5.4.5. Espectros XPS correspondientes a $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$, respectivamente.

5.4.7. Análisis térmico.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la frita vitrocerámica FV4 muestra un único efecto exotérmico a 130 °C debido a la pérdida de agua residual de la frita, posiblemente adquirida durante el proceso de quenching (Figura 5.4.6). Además,

aparecen dos efectos endotérmicos a 820 °C y 856 °C correspondientes a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la frita y al punto de reblandecimiento de una fase amorfa de menor viscosidad [27], respectivamente. Pavluskin [28] estableció que el proceso de separación de fases está caracterizado por la separación sustancial de fases líquido-líquido demostrada por los vidrios base como resultado del alto contenido en agentes de nucleación. Hay que tener en cuenta que las cantidades de los diferentes agentes de nucleación como Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , P_2O_5 o Cr_2O_3 son considerables en la formulación de la frita vitrocerámica FV4. Si se observa detenidamente las imágenes HRTEM para esta muestra (Figura 5.4.3f), es posible distinguir “droplets” de separación de fases líquido-líquido [29]. El incremento continuo de peso es debido a la oxidación durante el proceso, cuyo balance final es un incremento de peso del 0,88%.

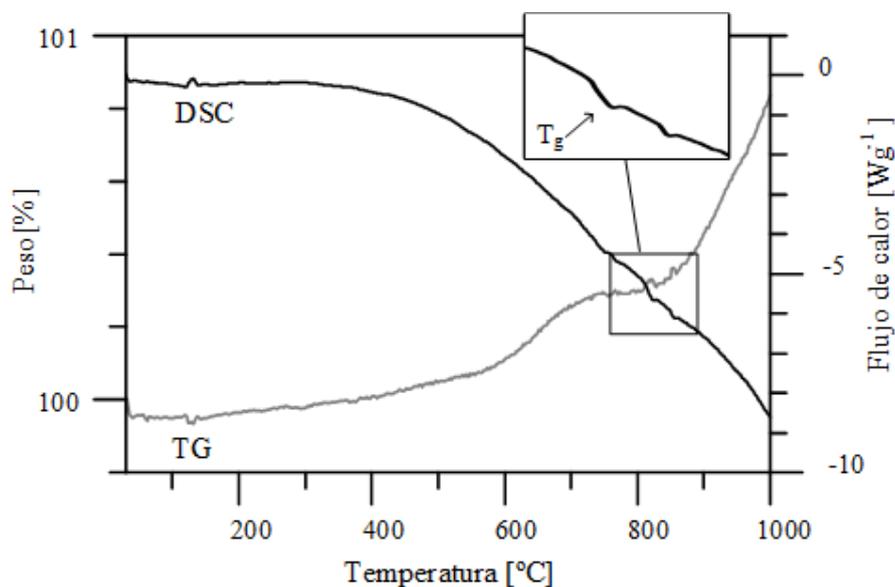


Figura 5.4.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG) correspondiente a la muestra FV4.

5.4.8. Análisis de lixiviados.

El análisis mediante ICP-MS de los lixiviados de la Tabla 5.4.4 muestra que todos los resultados son inferiores a los límites establecidos por las recomendaciones de la OMS para aguas potables [30]. En el caso del fósforo, no existe un límite establecido basado en los posibles problemas de salud que pueda provocar su presencia en agua de consumo, por lo que se considerará el límite de eutrofización.

Observando los datos puede deducirse que el grado de sinterización de las muestras es muy alto, quedando fuertemente fijados los elementos y evitando así su lixiviación en condiciones ordinarias.

Tabla 5.4.4. Resultados del análisis de lixiviados mediante ICP-MS ($\mu\text{g/L}$). Valores límite de referencia basados en recomendaciones de la OMS.

	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
FV1	1	151	25	0,1	1090	ND	0,90	0,39	4,1	0,01
FV2	1	125	4	0,2	383	ND	0,90	0,25	2,6	0,01
FV3	2	349	12	ND	617	ND	0,75	0,36	2,1	0,01
FV4	ND	849	50	1,4	1524	ND	2,88	0,52	2,3	0,02
Límite	2400	200000	900	200	200000	50	300	100	2000	10

5.4.9. Cristalización de FV4.

Se procedió al recocido de la muestra FV4 a distintas temperaturas para estudiar el proceso de cristalización. En la Figura 5.4.7 puede observarse como el tratamiento térmico conlleva la reducción paulatina de magnetita en la muestra, perdiendo por tanto sus propiedades magnéticas. En cambio, el aumento de temperatura favorece la cristalización de las fases anortita ((Ca, Na)(Si, Al) $_4$ O $_8$) y hematita (Fe $_2$ O $_3$).

El desarrollo de piroxenos, como la augita ((Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Na,Fe,Mg)(Si,Al) $_2$ O $_6$), en formulaciones con alto contenido en hierro ha sido demostrado previamente por diversos autores [30-33], dependiendo el piroxeno obtenido de las proporciones relativas de calcio, hierro y magnesio, entre otras condiciones.

La temperatura de máxima cristalización de piroxenos para formulaciones con contenido similar en hierro, se encuentra en torno a los 750 °C [34], descendiendo a temperaturas mayores. Esto explica que el contenido de augita descienda cuando la temperatura de recocido aumenta en el intervalo estudiado.

Conocer el desarrollo de fases cristalinas con el aumento de temperatura es fundamental de cara a las futuras aplicaciones de las fritas obtenidas. En el caso de la frita FV4, si se quieren aprovechar sus propiedades ferrimagnéticas no conviene utilizarlas en procesos que precisen aumentos de temperatura por encima de los 1000 °C. Sin embargo, si lo que se pretende es obtener materiales con gran dureza, sería deseable el desarrollo hacia fases como la anortita, cuyo contenido aumenta con la temperatura, encontrándose en gran cantidad a unos 1200 °C.

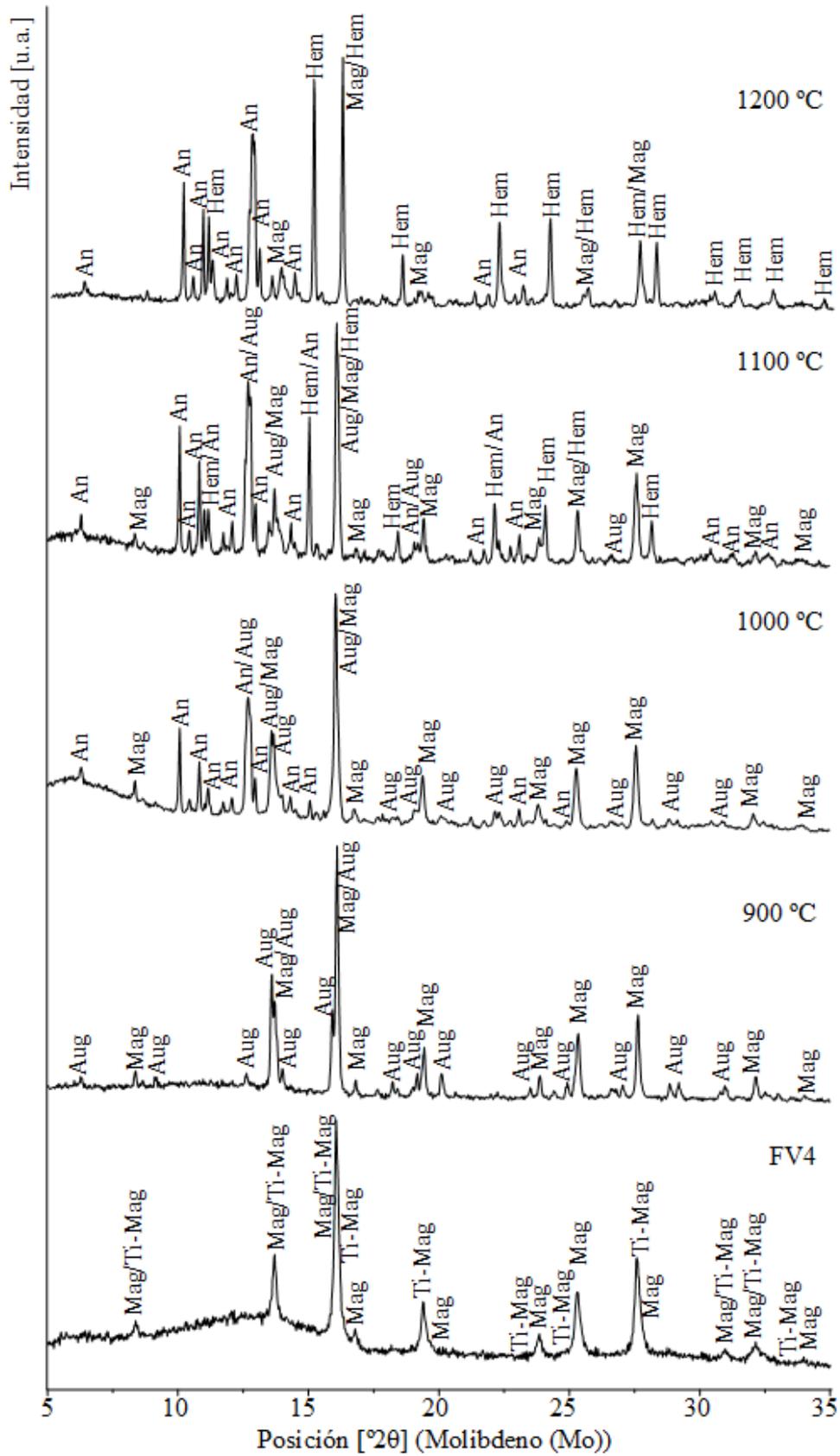


Figura 5.4.7. Difractogramas de la muestra FV4 tras ser sometida al proceso de recocido. An: anortita; Aug: augita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Ti-Mag: titanomagnetita [35].

Conclusiones de la Sección 5.4.

A partir de diversos residuos se han fabricado cuatro fritas cerámicas, tres de las cuales han resultado ser vitrocerámicas. La cristalización producida sin necesidad previa de etapa de nucleación viene determinada por la tendencia a la inmiscibilidad líquido-líquido a alta temperatura de estas formulaciones, lo que lleva a la separación de la fase rica en hierro durante el enfriamiento del fundido. Esta separación de fases líquido-líquido se hace evidente en el análisis térmico de la muestra FV4 con un efecto exotérmico en la temperatura de reblandecimiento de una fase de menor viscosidad, y en las imágenes HRTEM, donde los droplets debidos a esta separación son visibles.

Todas las muestras presentan valores altos de dureza y tenacidad a la fractura, así como gran sinterización determinada por el bajo lixiviado en condiciones ordinarias.

Las fritas vitrocerámicas consisten en una matriz vítrea en la que se encuentran homogéneamente repartidas pequeñas partículas cristalinas. Mediante HRTEM se determina un espaciado reticular, que corresponde bien con el plano (220) de la estructura cúbica de la magnetita y la titanomagnetita.

Estas partículas cristalinas tienen dos tipos de morfología, facetada y dendrítica, y están compuestas por hierro, oxígeno y, en menor proporción, titanio. Las partículas facetadas tienen un tamaño de 10-30 nm y las dendritas, 100-400 nm.

Mediante difracción de rayos X se observa la presencia de magnetita y titanomagnetita en las fritas vitrocerámicas. El estudio XPS de la muestra FV4 revela asimismo señales compatibles con la presencia de estas fases cristalinas.

El desarrollo de fases en las cerámicas fabricadas sugiere su posible aplicación como esmalte en la fabricación de baldosas de bajo coste con una funcionalidad específica. Esta funcionalidad se debe a que todas las muestras contienen la fase magnetita. El contenido de magnetita de las muestras FV3 y FV4 resulta ser de 6,4% y 8,5%, respectivamente.

Dado su carácter ferrimagnético blando, las fritas vitrocerámicas fabricadas pueden ser de aplicación en la fabricación de esmaltes para materiales de construcción protectores frente a señales electromagnéticas de baja frecuencia.

Otros autores han desarrollado vitrocerámicas ferrimagnéticas con propiedades magnéticas similares que han demostrado ser bioactivas y tener capacidad de calentamiento por inducción.

El estudio de cristalización de la frita FV4 muestra que el aprovechamiento de sus propiedades ferrimagnéticas se reduce a su uso por debajo de 1000 °C. A 1200 °C se encuentra gran cantidad de anortita, por lo que este material vitrocerámico puede ser utilizado en la fabricación de materiales de gran dureza.

Referencias de la Sección 5.4.

- [1] Rosales-Sosa G., Poirier T., Lira-Olivares J., Carda-Castelló J.B. Effect of fluxing additives in iron-rich frits and glazes in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ system, *Interceram* 62 (2013), 126-130.
- [2] Kamaranov A., Pelino M. Crystallization phenomena, in iron-rich glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 281 (2001), 139–151.
- [3] Höland W., Beall G.H. *Glass-ceramic technology*. 1st ed. Westerville, OH: Wiley-Blackwell ed. (2002).
- [4] Min'ko N.I., Koval'chenko N.A. Electrical and magnetic characteristics of iron-containing glass in crystallization, *Glass Ceram. (English Transl Steklo i Keramika)* 59 (2002), 296-298.
- [5] Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982), 13-16.
- [6] Ozturk A. Microstructure and indentation fracture toughness of mica glass ceramics, *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.* 3 (2008), 780-790.
- [7] Kon M., Kawano F., Tada Y., Inoue S., Asaoka K., Matsumoto N. Effect of crystallization on fracture strength of castable glass-ceramics containing two crystals, *Dent. Mater. J.* 13 (1994), 47-54.
- [8] Dupriez N.D., von Koeckritz A.K., Kunzelmann K.H. A comparative study of sliding wear of nonmetallic dental restorative materials with emphasis on micromechanical wear mechanisms, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 103 (2015), 925-934.
- [9] Li D., Guo J.W., Wang X.S., Zhang S.F., He L. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic, *Mater. Sci. Eng., A* 669 (2016), 332-339.
- [10] Serbena F.C., Mathias I., Foerster C.E., Zanotto E.D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic, *Acta Materialia* 86 (2015), 216-228.
- [11] Isobe H., Gondo T. Dendritic magnetite crystals in rapid quenched fine spherules produced by falling experiments through the high temperature furnace with controlled gas flow, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 108 (2013), 227-237.
- [12] Romero M.P., Rincón J.M., Gonzalez-Oliver C.J.R., Diovidio C., Esparza D. Magnetic properties of phases with high iron oxide content, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001), 1513-1520.
- [13] Wang Y.Y., Li B., Yu Y.L., Tang P.S. Evaluating the effects of chemical composition on induction heating ability of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ glass ceramics, *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2016), Article ID 2539468.
- [14] Cullity B.D. and Graham C.D. *Introduction to magnetic materials*. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. (2009).



- [15] Bretcanu O., Spriano S., Verné E., Coisson M., Tiberto P., Allia P. The influence of crystallised Fe₃O₄ on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass-ceramics, *Acta Biomater.* 1 (2005), 421-429.
- [16] Cabrera L., Gutiérrez S., Herrasti P., Reyman D. Sonoelectrochemical synthesis of magnetite, *Phys. Procedia.* 3 (2010), 89-94.
- [17] Singh R.K. and Srinivasan A. Bioactivity of ferrimagnetic MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-Fe₂O₃ glass-ceramics, *Ceram. Int.* 36 (2010), 283-290.
- [18] Andreu I., Natividad E. Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Int. J. Hyperth.* 29 (2013), 739–751.
- [19] Jordan I., Wust P., Fahling H., John W., Hinz A. Felix R. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: Physical evaluation of their potential for hyperthermia, *Int. J. Hyperth.* 25 (2009), 499–511.
- [20] Bretcanu O., Spriano S., Verné E., Coisson M., Tibero P., Allia P. The influence of crystallised Fe₃O₄ on the magnetic properties of coprecipitation-derived ferrimagnetic glass ceramics, *Acta Biomater.* 1 (2005), 421–429.
- [21] Bretcanu O., Verné E., Coisson M., Tibero P., Allia P. Magnetic properties of the ferrimagnetic glass ceramics for hyperthermia. *J. Magn. Mater.* 305 (2006), 529–533.
- [22] Ponsot I.M.M.M., Pontikes Y., Baldi G., Chinnam R.K., Detsch R., Boccaccini R., Bernardo E. Magnetic glass ceramics by sintering of borosilicate glass and inorganic waste, *Materials* 7 (2014), 5565-5580.
- [23] Koppell T., Shiskin A., Hussainoval I., Haldre H., Tint P. Electromagnetic shielding properties of ceramic spheres coated with paramagnetic metal, *Agron. Res.* 14 (2016), 1015–1022.
- [24] Rashid N.A.M., Mahadi W.N.L., Zin S.N.S. Development of extremely low frequency passive shielding application using magnetic aqueous substrate, *J. Eng. Sci. Technol. Special Issue on ICE & ICIE 2015*, (2016), 1-8.
- [25] Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. A facile route to controllable synthesis of Fe₃O₄/graphene composites and their application in lithium-ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014), 46-60.
- [26] Itoh K., Bockris J.O. Stacked thin-film photoelectrode using iron-oxide, *J. Appl. Phys.* 56 (1984), 874–876.
- [27] Cheng T.W., Chen Y.S. On formation of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics by vitrification of incinerator fly ash, *Chemosphere* 51 (2003), 817-824.
- [28] Pavluskin N.M. *Vitrokeramik – Grundlagen der Technologie* (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie). Leipzig: Springer-Verlag Wien (1986).
- [29] Höche T., Mäder M., Bhattacharyya S., Henderson G.S., Gemming T., Wurth R., Rüssel C., Avramov I. ZrTiO₄ crystallisation in nanosized liquid-liquid phase-separation droplets in glass – a quantitative XANES study, *Cryst. Eng. Comm.* 13 (2011), 2550-2556.
- [30] Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, Geneva (CH), (2011).



- [31] Bourtsalas A., Vandeperre L.J., Grimes S.M., Themelis N., Cheeseman C.R. Production of pyroxene ceramics from the fine fraction of incinerator bottom ash, *Waste Manag.* 45 (2015), 217-225.
- [32] Ljatifi E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović P., Karamanov A. Optimal thermal cycle for production of glass–ceramic based on wastes from ferronickel manufacture, *Ceram. Int.* 41 (2015), 11379-11386.
- [33] Zhou K., Zhao Q., Zhang Y. Crystallization properties of the glass ceramics prepared from iron-rich nickel slag, *Univers. J. Mater. Sci.* 5 (2017), 52-57.
- [34] Ljatifi E., Kamusheva A., Grozdanov A., Paunović P., Karamanov A. Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture, *Ceram. Int.* 41 (2015), 11379-11386.
- [35] Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.* 95 (2010), 185-187.



CONCLUSIONES FINALES



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



CONCLUSIONES FINALES.

En la presente Tesis se ha demostrado la viabilidad de los procesos de ceramización para la fabricación de sustratos y/o revestimientos cerámicos con elevadas propiedades mecánicas y con funcionalidades específicas a partir de combinaciones de residuos.

El desarrollo de fases como anortita, mullita, wollastonita y tridimita durante el proceso de fabricación de los sustratos proporciona a éstos alta resistencia mecánica. La presencia de magnetita en todos los sustratos es una prueba de su carácter ferrimagnético.

Las muestras de la serie SMC pueden clasificarse dentro del grupo BIa según la norma UNE-14411, mientras que las de las series LGV y LKV se encuentran entre los grupos BIb y BIII, dependiendo el grupo en cada caso de la formulación y temperatura de cocción. En general, los sustratos cerámicos fabricados cumplen con los requisitos de resistencia que exige la normativa vigente según su clasificación.

La porosidad abierta depende de la composición y del perfil de cocción a que se ha sometido la cerámica en verde. En líneas generales, el aumento de temperatura conlleva menor porosidad por formación de fase vítrea coadyuvante de la sinterización, mientras que la proporción creciente de lodo rojo aumenta los valores de porosidad por generación de gases.

La resistencia a la rotura por flexión de las muestras guarda una relación inversa con la porosidad abierta.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que las muestras de las series LGV y LKV presentan distribución de tamaño de poros amplia, con un tamaño de poro máximo de 120 μm , dependiendo la forma, cantidad y tamaño medio de éstos de la composición y perfil de cocción. En el caso de la serie SMC, se observa la alta sinterización de las muestras y la existencia de una alta proporción de poros cerrados.

Los valores de dureza Vickers se relacionan directamente con la composición y con la densificación alcanzada en cada caso. La presencia de poros bajo la zona de indentación puede llevar a medidas que sobreponderen el efecto de la falta de material, lo que se hace patente en todas las muestras con porosidad superior al 31%. Los valores de tenacidad a la fractura determinados para la serie SMC están en el rango de materiales gresificados porcelánicos.

Los resultados obtenidos del análisis de lixiviados por ICP-MS indican que, exceptuando los valores de cromo en las muestras LGV a 1100 °C y las muestras LGV sin vidrio a 1120 °C, el uso de productos fabricados según el proceso de ceramización con los residuos usados no supone un riesgo en cuanto a su elución, tanto para la salud como para el medio ambiente. Además, según los valores obtenidos se concluye que la estabilidad del producto en funcionamiento en condiciones medioambientales ordinarias está garantizada.

Dadas las fases cristalinas encontradas en los productos cerámicos obtenidos en las series LGV y LKV y sus características físico-químicas y mecánicas, se deduce que

Conclusiones finales

pueden ser de aplicación en la fabricación de baldosas cerámicas como sustrato para su posterior esmaltado.

La capacidad del lodo rojo para retener metales pesados ha sido demostrada por diversos autores, y en el caso de algunas de las cerámicas presentadas en esta memoria también se observa esta capacidad. En concreto, se observa que las muestras de la serie LGV cocidas a 1120 °C resultan tener aplicación potencial en la retención de manganeso y las cocidas a 1160 °C, en la retención de plomo. Igualmente, algunas de las muestras de la serie LKV cocidas entre 1120 °C y 1200 °C resultan tener aplicación potencial en la retención de manganeso.

El uso de cerámicas con características similares a las de LKV70 a 1120°C y 1160°C para el tratamiento de aguas residuales con bacterias inmovilizadas ha sido demostrado por diversos autores. Este hecho unido a que la presencia de óxidos de hierro incrementa en gran medida la retención de bacterias lleva a su posible aplicación potencial en el tratamiento de aguas residuales.

A partir de las fases cristalinas encontradas en los productos cerámicos obtenidos en la serie SMC y los resultados de la caracterización físico-química y mecánica de éstos se deduce que pueden ser de aplicación en la fabricación de recubrimientos de pavimentos, baldosas cerámicas y materiales de formatos diversos, presentando propiedades típicas de gres porcelánico.

El análisis magnético de las muestras SMC demuestra que se trata de materiales magnéticos blandos, que se definen como materiales capaces de absorber energía magnética sin retenerla, lo que los convierte en una buena opción para la fabricación de escudos magnéticos y electromagnéticos pasivos frente a señales de baja frecuencia. Así, queda demostrada la capacidad de filtración de ondas electromagnéticas de baja frecuencia por las cerámicas ferrimagnéticas blandas obtenidas, siendo aptas para su aplicación como sistema de protección personal en edificios.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se determina que las formulaciones óptimas son LGV50/10 para la serie formulada a partir de lodo rojo, granito flameado y calcín de vidrio; LKV60/0 para la serie formulada a partir de lodo rojo, caolín y calcín de vidrio; y SMC0 para la serie formulada a partir de lodo de corte de granito, concha de mejillón y calcín de vidrio transparente.

Por otro lado, en la presente Tesis se ha demostrado que con formulaciones constituidas únicamente por residuos y siguiendo el proceso tradicional de fritado es posible obtener materiales vitrocerámicos ferrimagnéticos sin necesidad de una etapa previa de nucleación ni un recocido posterior.

Este hecho viene determinado por la tendencia a la inmiscibilidad líquido-líquido a alta temperatura de estas formulaciones, lo que lleva a la separación de la fase rica en hierro durante el enfriamiento del fundido. Esta separación de fases líquido-líquido se hace evidente en el análisis térmico de la muestra FV4 con un efecto exotérmico en la temperatura de reblandecimiento de una fase de menor viscosidad, y en las imágenes HRTEM, donde los droplets debidos a esta separación son visibles.

Las fritas vitrocerámicas consisten en una matriz vítrea en la que se encuentran homogéneamente repartidas pequeñas partículas cristalinas identificadas como magnetita y titanomagnetita mediante difracción de rayos X, HRTEM y XPS. Estas partículas cristalinas tienen morfología facetada y con un tamaño de 10-30 nm las facetadas y 100-400 nm las dendritas. El contenido de magnetita de las muestras FV3 y FV4 resulta ser de 6,4% y 8,5%, respectivamente.

Todas las muestras presentan valores altos de dureza y tenacidad a la fractura, así como gran sinterización determinada por el bajo lixiviado en condiciones ordinarias.

Dado su carácter ferrimagnético blando, las fritas vitrocerámicas fabricadas demuestran ser de aplicación en la fabricación de esmaltes para materiales de construcción protectores frente a señales electromagnéticas de baja frecuencia. Otros autores han desarrollado vitrocerámicas ferrimagnéticas con propiedades magnéticas similares que han demostrado ser bioactivas y tener capacidad de calentamiento por inducción.

El estudio de cristalización de la frita FV4 muestra que el aprovechamiento de sus propiedades ferrimagnéticas se reduce a su uso por debajo de 1000 °C. A 1200 °C se encuentra gran cantidad de anortita, por lo que este material vitrocerámico es de utilidad para fabricar materiales de alta dureza.

Conclusiones finales



ANEXOS

Anexo A. Diagramas de equilibrio de fases.

Serie LGV.

Serie LKV.

Serie SMC.

Serie FV.

Referencias del Anexo A.

Anexo B. Difractogramas de las series LGV y LKV.

Serie LGV.

Serie LKV.

Referencias del Anexo B.

Anexo C. Análisis de lixiviados de las series LGV y LKV.

Serie LGV.

Serie LKV.

Referencias del Anexo C.

Anexo D. Diagramas de gresificación.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Anexo A

Diagramas de equilibrio de fases.

En este anexo se presentan los diagramas de equilibrio de fases ternarios usados para la determinación de proporciones de materiales de partida a utilizar en cada serie de muestras.

La composición mineralógica es uno de los factores que más influyen en el comportamiento mecánico de un producto cerámico. Fases como la mullita y la wollastonita (o pseudowollastonita, dependiendo de la temperatura de cocción) otorgan a la cerámica gran resistencia, mientras que otras como la anortita le confieren alta dureza. Por estas razones, serán estas fases cristalinas las deseadas en los productos fabricados en la presente tesis.

En los diagramas que siguen se encuentran sombreados los dominios de las fases cristalinas deseables en las cerámicas a obtener. Asimismo, se delimitan mediante líneas las áreas correspondientes a las posibles formulaciones a partir de los materiales de partida utilizados y, mediante áreas coloreadas, las formulaciones seleccionadas para cada serie. La serie LGV se representa en color rojo, LKV en color azul, SMC en amarillo y FV en verde.

Los diagramas fueron escogidos en base a las fases cristalinas deseadas, que resultan tener como vértices los óxidos de los elementos mayoritarios para todas las combinaciones.

Serie LGV.

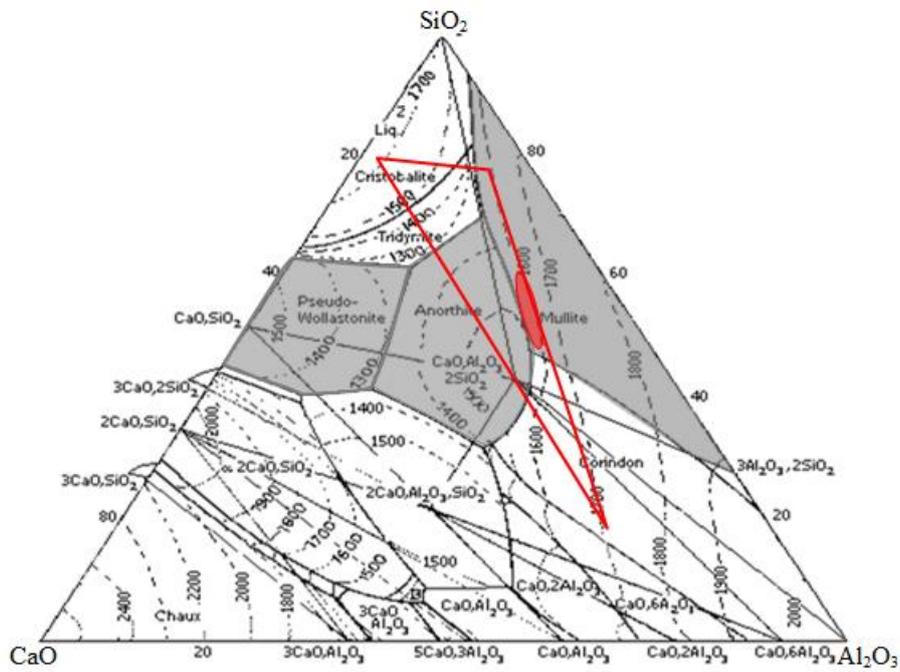


Figura A.1. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO para la serie LGV [1].

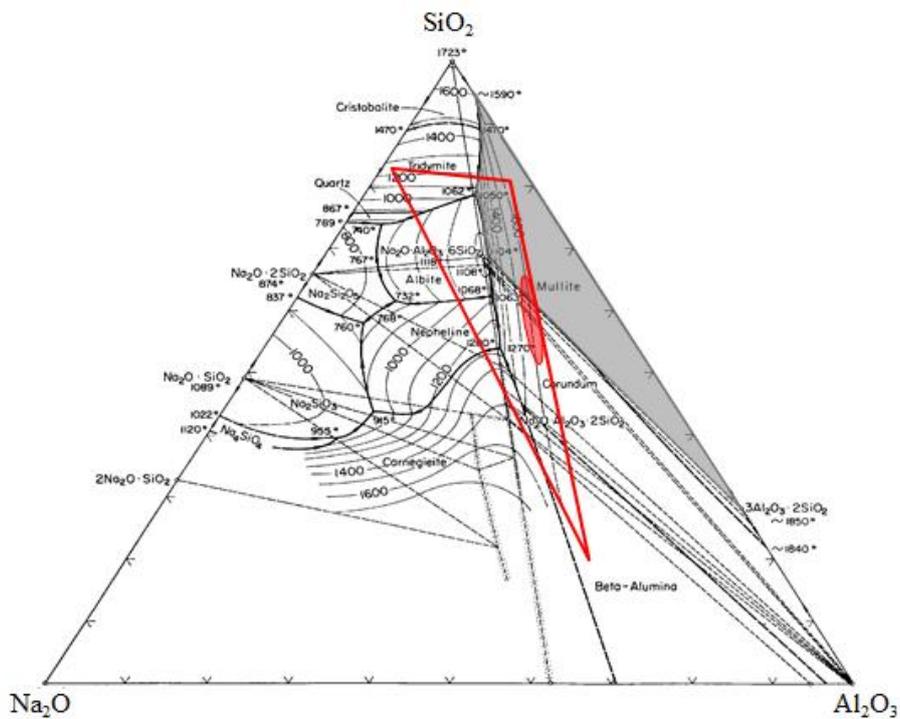


Figura A.2. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-Na₂O para la serie LGV [2].

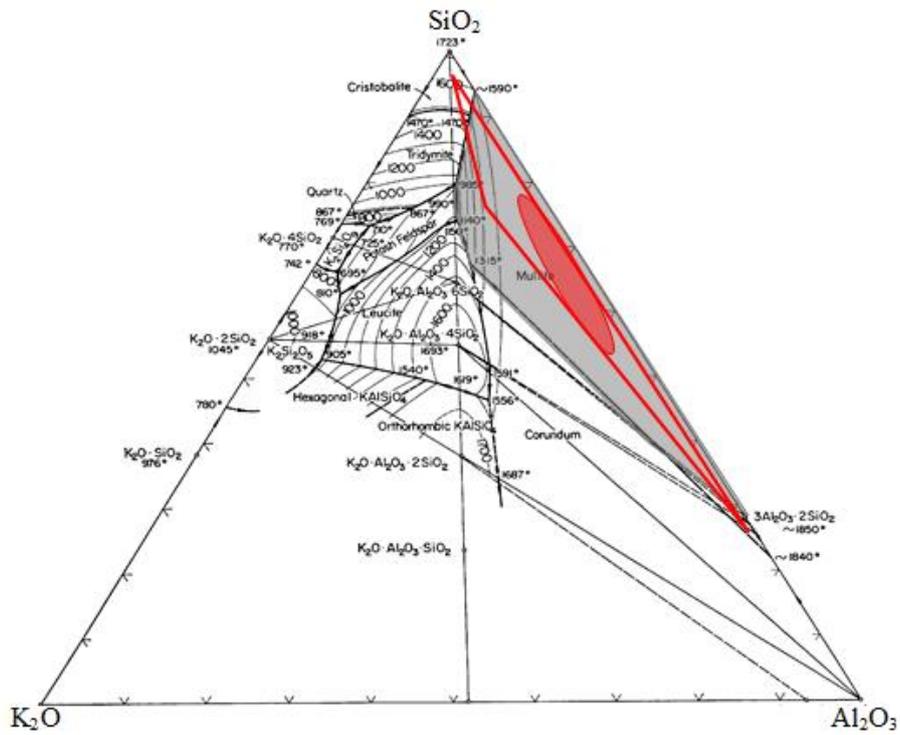


Figura A.3. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-K₂O para la serie LGV [3].

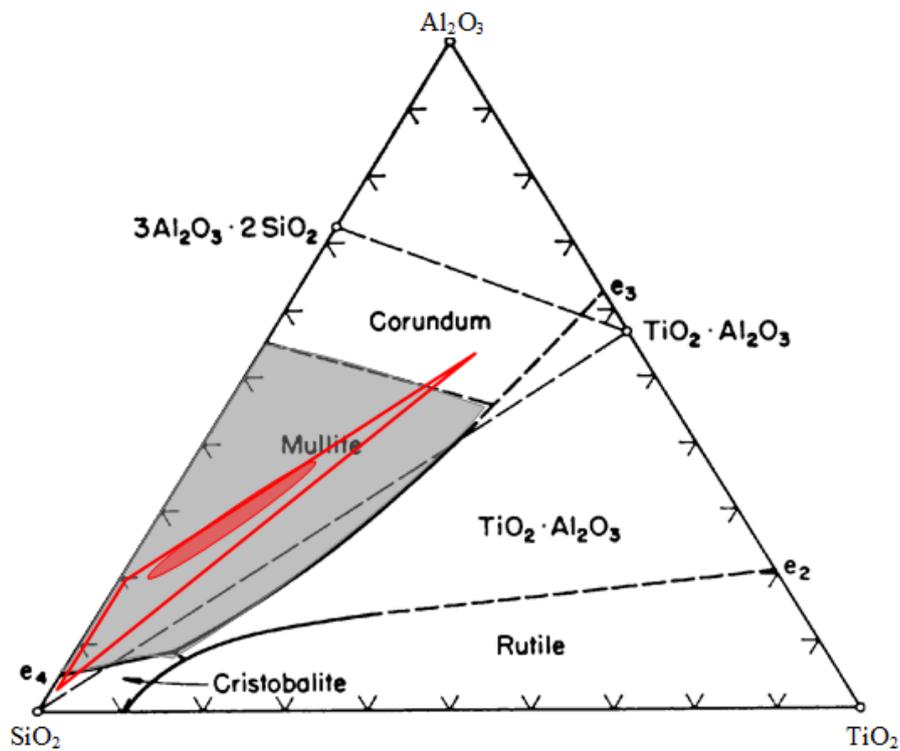


Figura A.4. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ para la serie LGV [4].

Serie LKV.

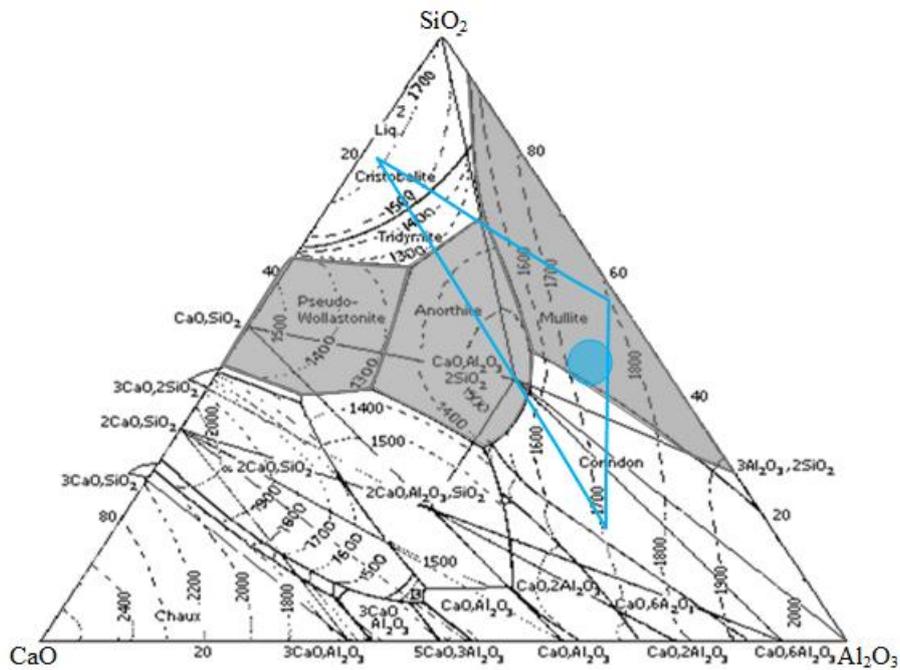


Figura A.5. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO para la serie LKV [1].

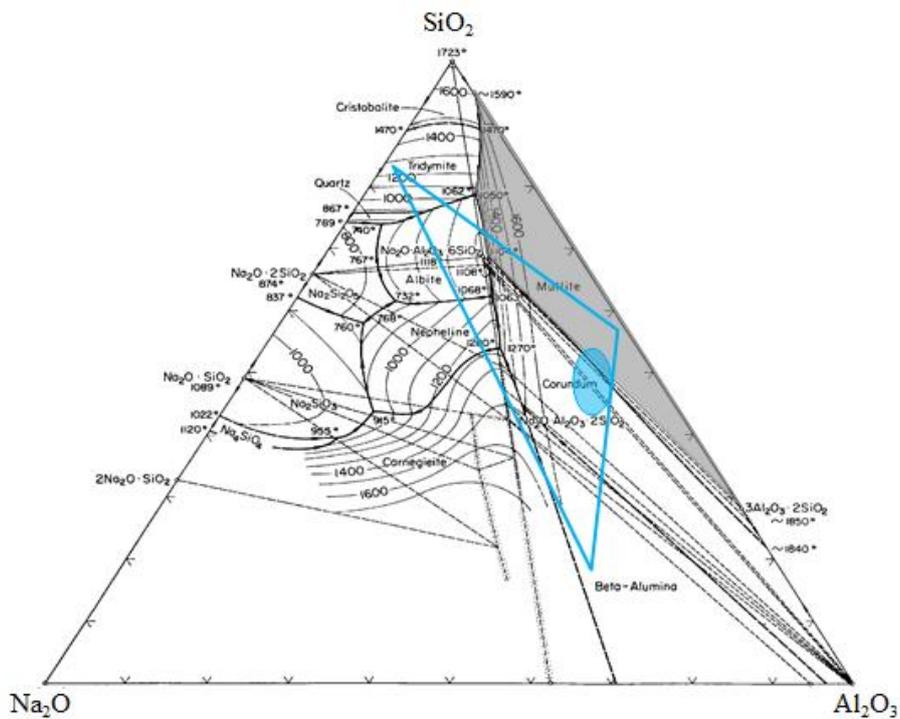


Figura A.6. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-Na₂O para la serie LKV [2].

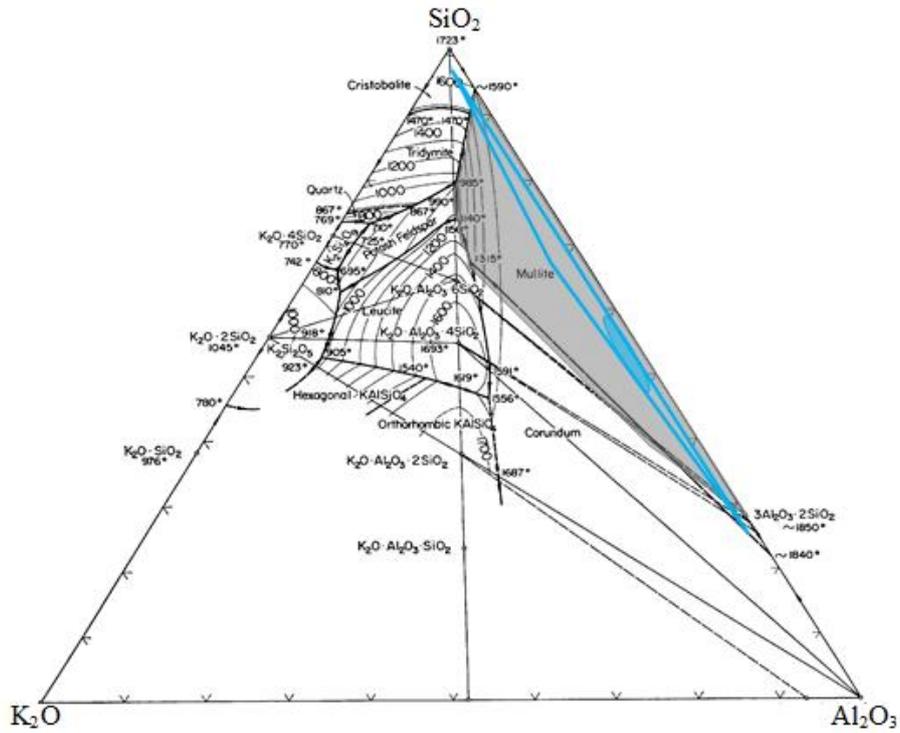


Figura A.7. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-K₂O para la serie LKV [3].

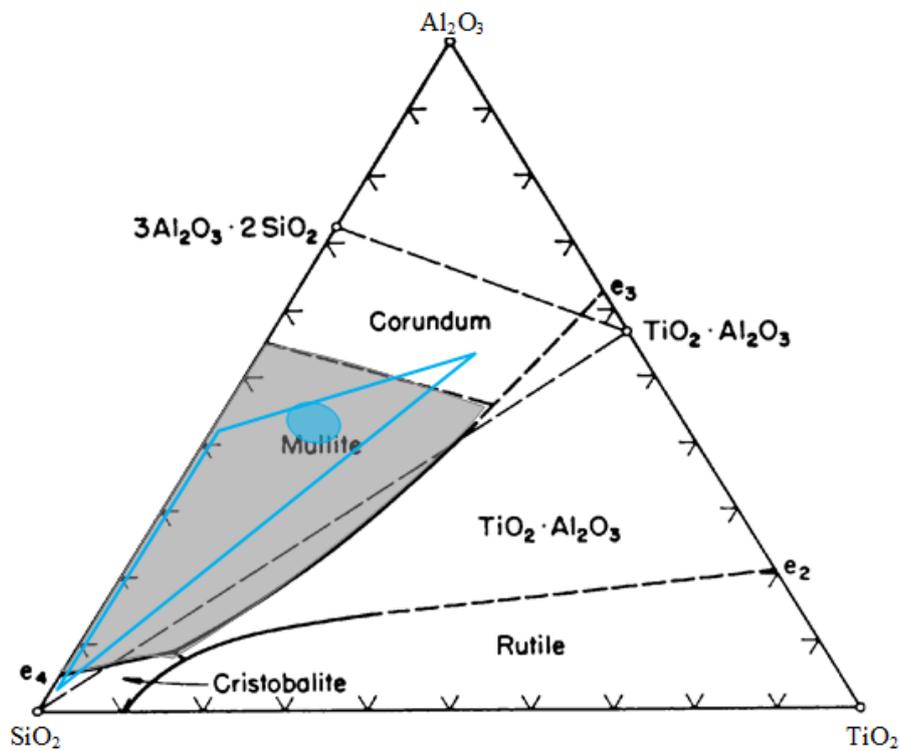


Figura A.8. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ para la serie LKV [4].

Serie SMC.

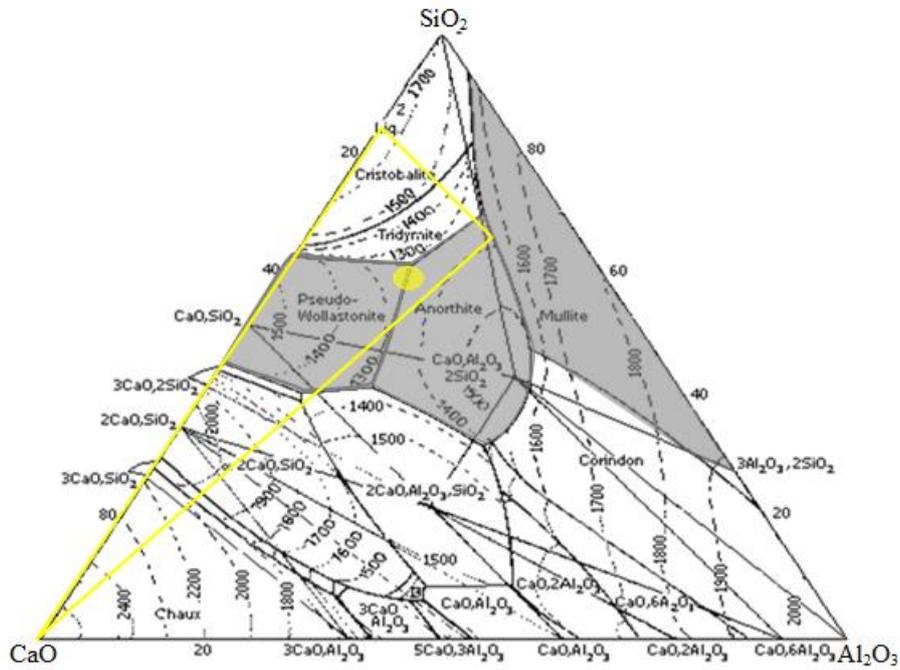


Figura A.9. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO para la serie SMC [1].

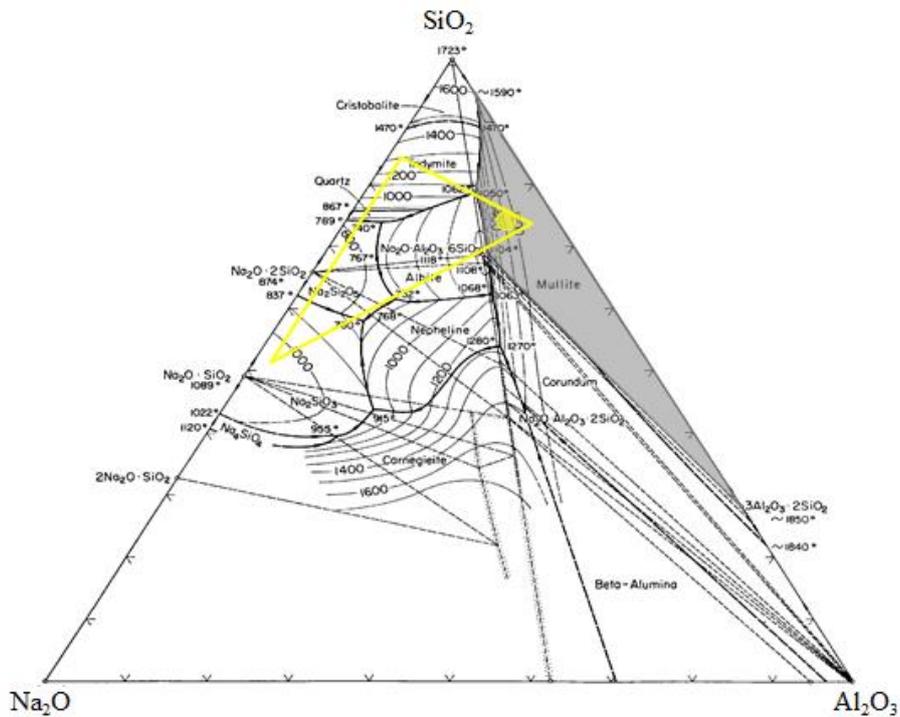


Figura A.10. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-Na₂O para la serie SMC [2].

Serie FV.

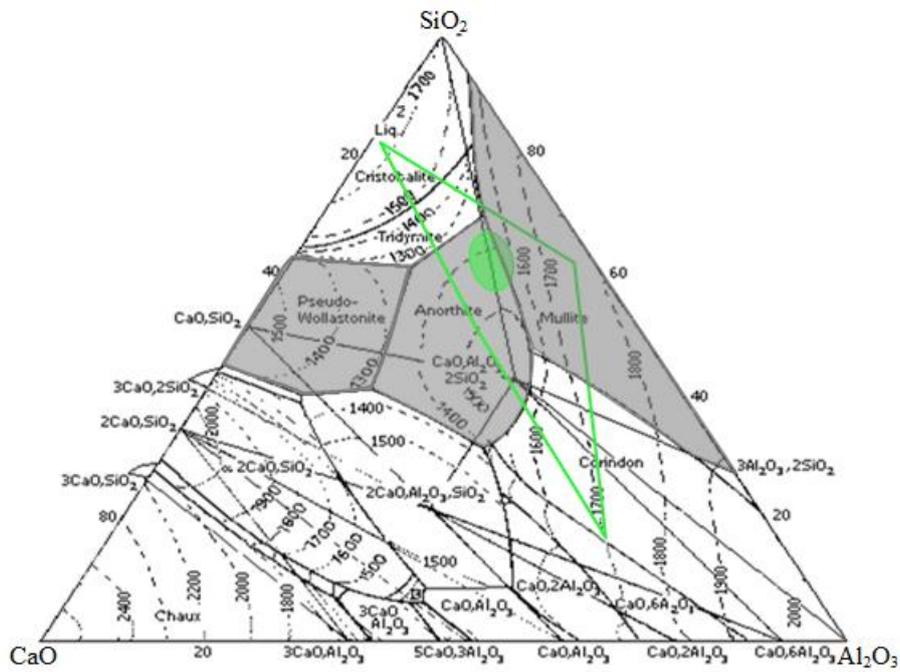


Figura A.13. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO para la serie FV [1].

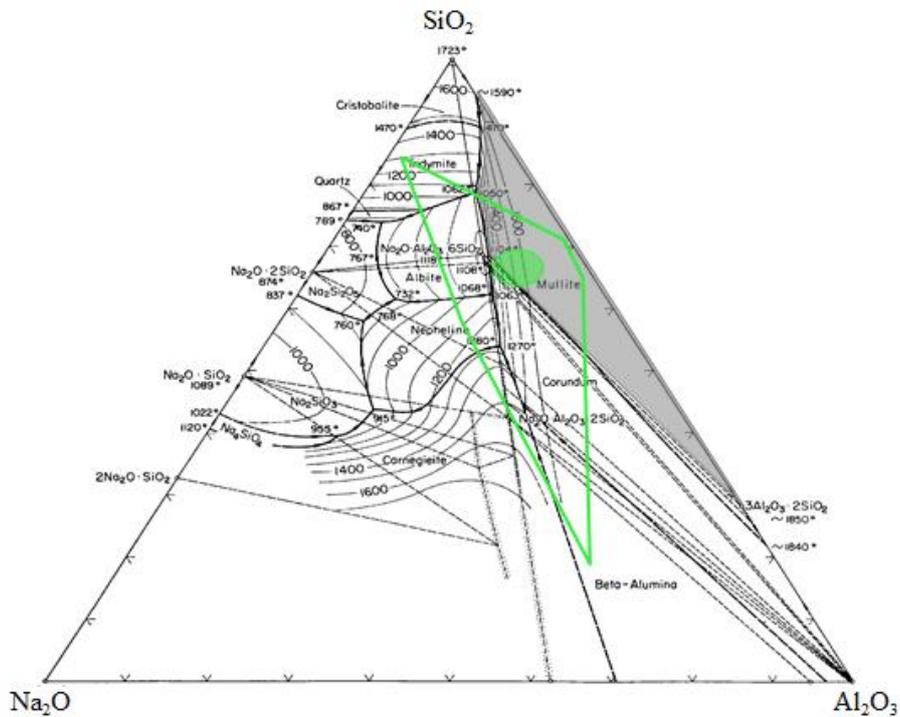


Figura A.14. Diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-Na₂O para la serie FV [2].

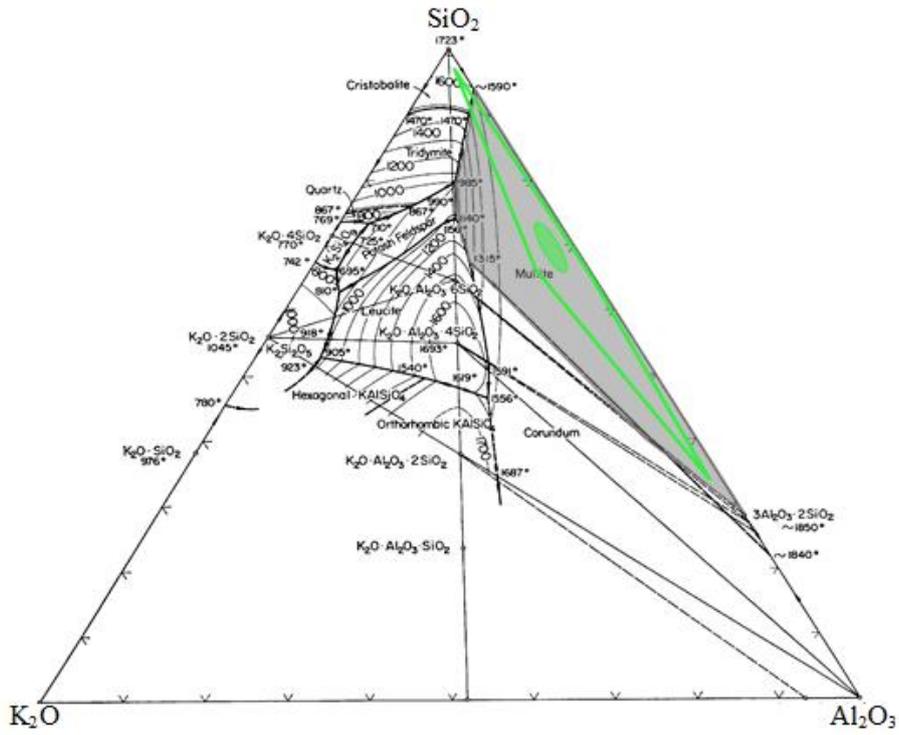


Figura A.15. Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ para la serie FV [3].

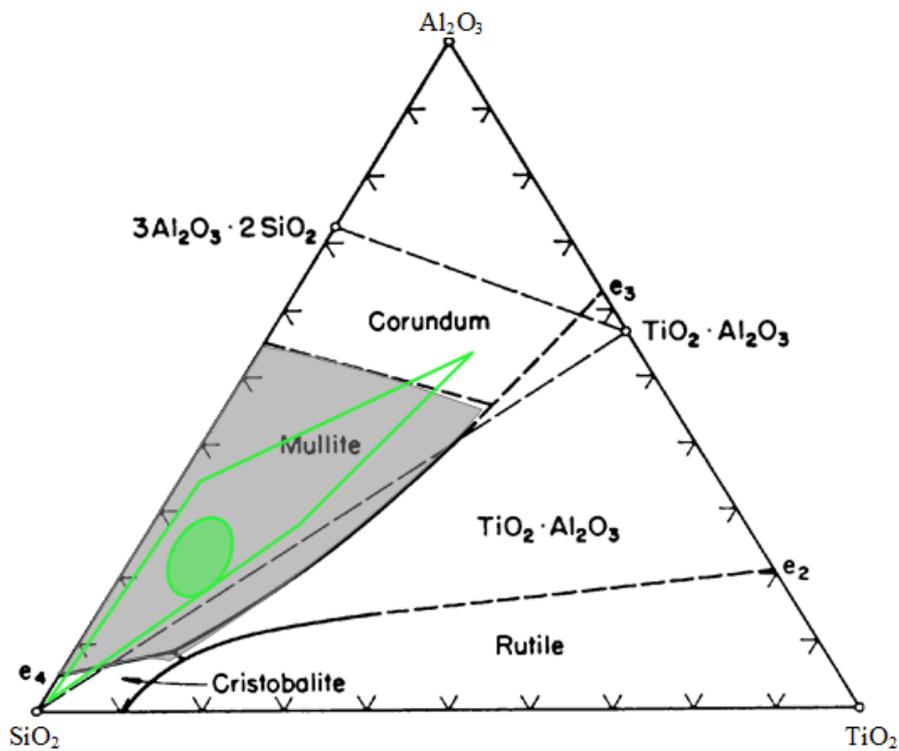


Figura A.16. Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para la serie FV [4].

Referencias del Anexo A.

- [1] Gentile A.L., Foster W.R. Private communication (1961).
- [2] Osborn E.F., Muan A. Private communication (1960). Revised and redrawn, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 4, the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH (1960).
- [3] Osborn E.F., Muan A. Private communication (1960). Revised and redrawn, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 5, the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, Columbus, OH (1960).
- [4] Agamawi Y.M., White J. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, Trans. Br. Ceram. Soc. 51 (1952), 293-325.

Anexo B

Difractogramas de las series LGV y LKV.

Serie LGV.

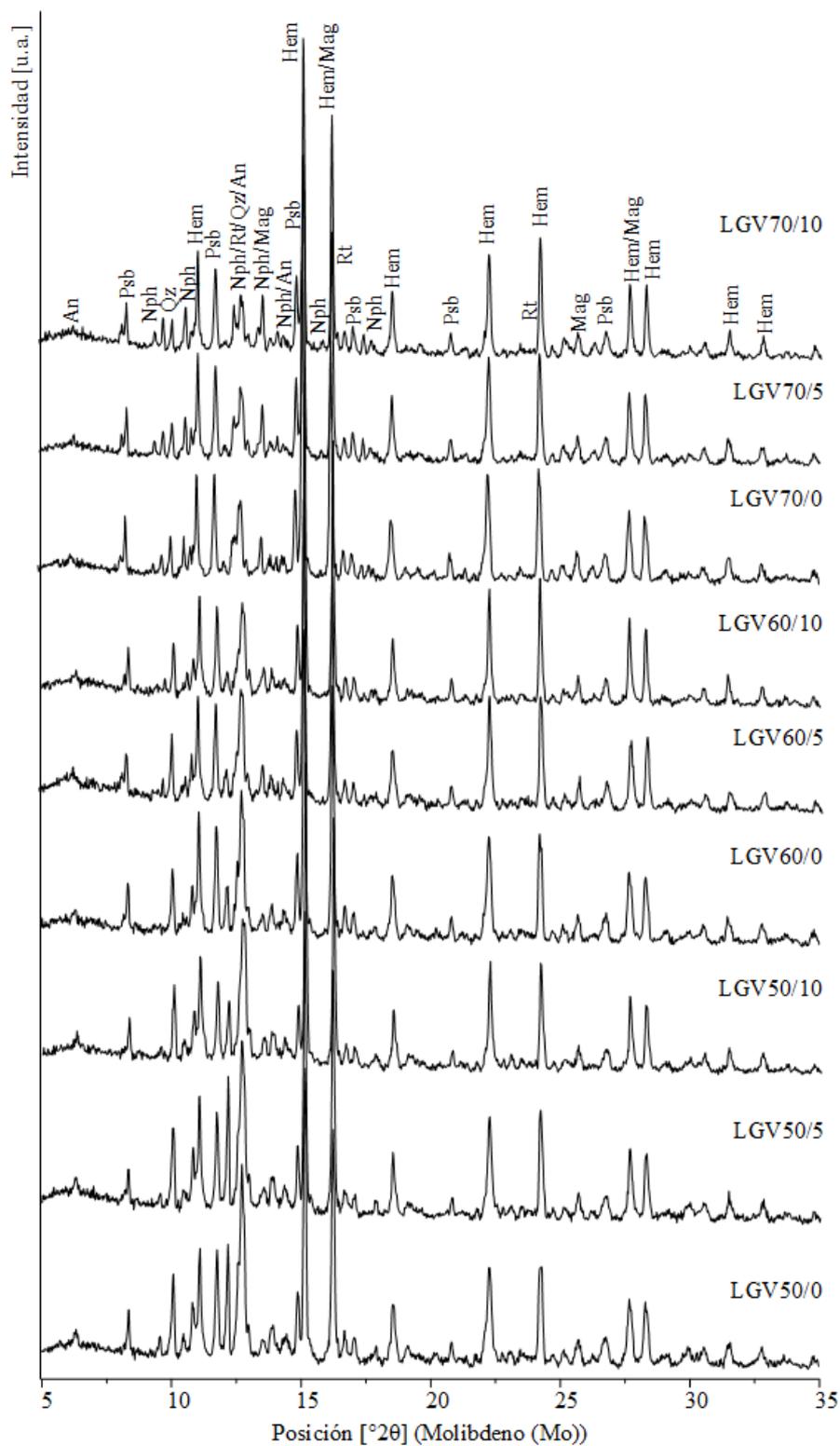


Figura B.1. Difractogramas de las muestras LGV fabricadas a 1100 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Nph: nefelina; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo [1].

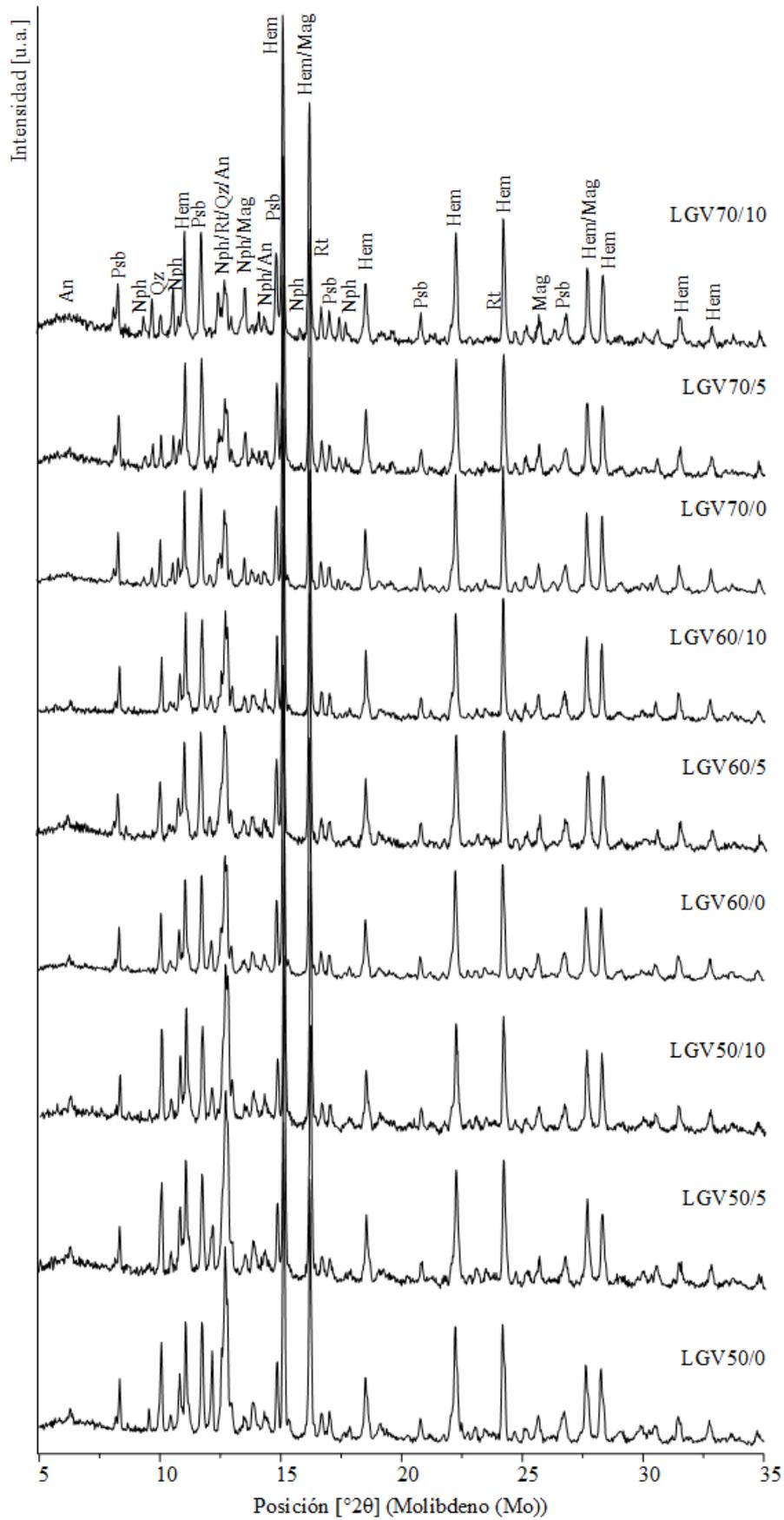


Figura B.2. Difractogramas de las muestras LGV fabricadas a 1120 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Nph: nefelina; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo [1].

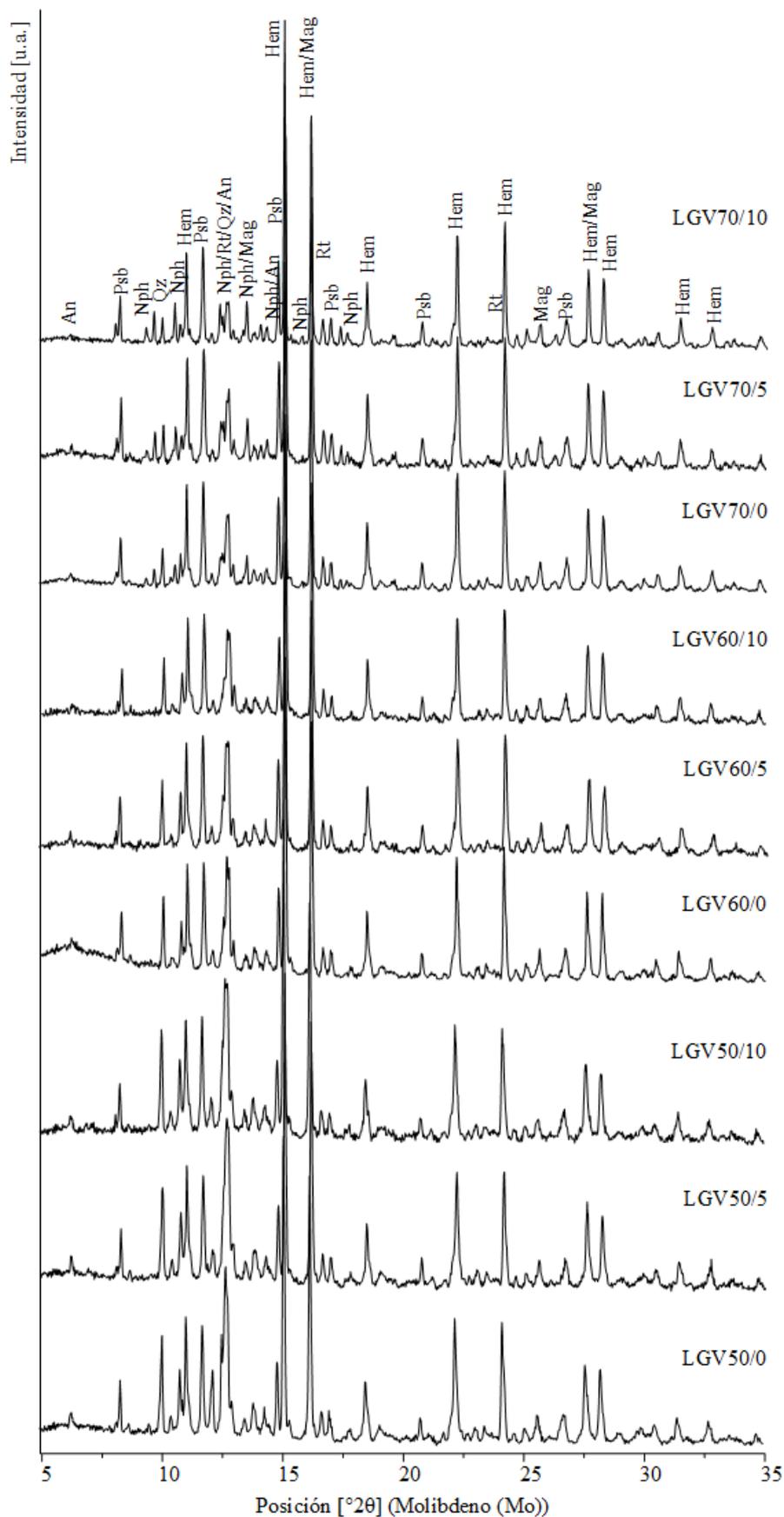


Figura B.3. Difractogramas de las muestras LGV fabricadas a 1140 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Nph: nefelina; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo [1].

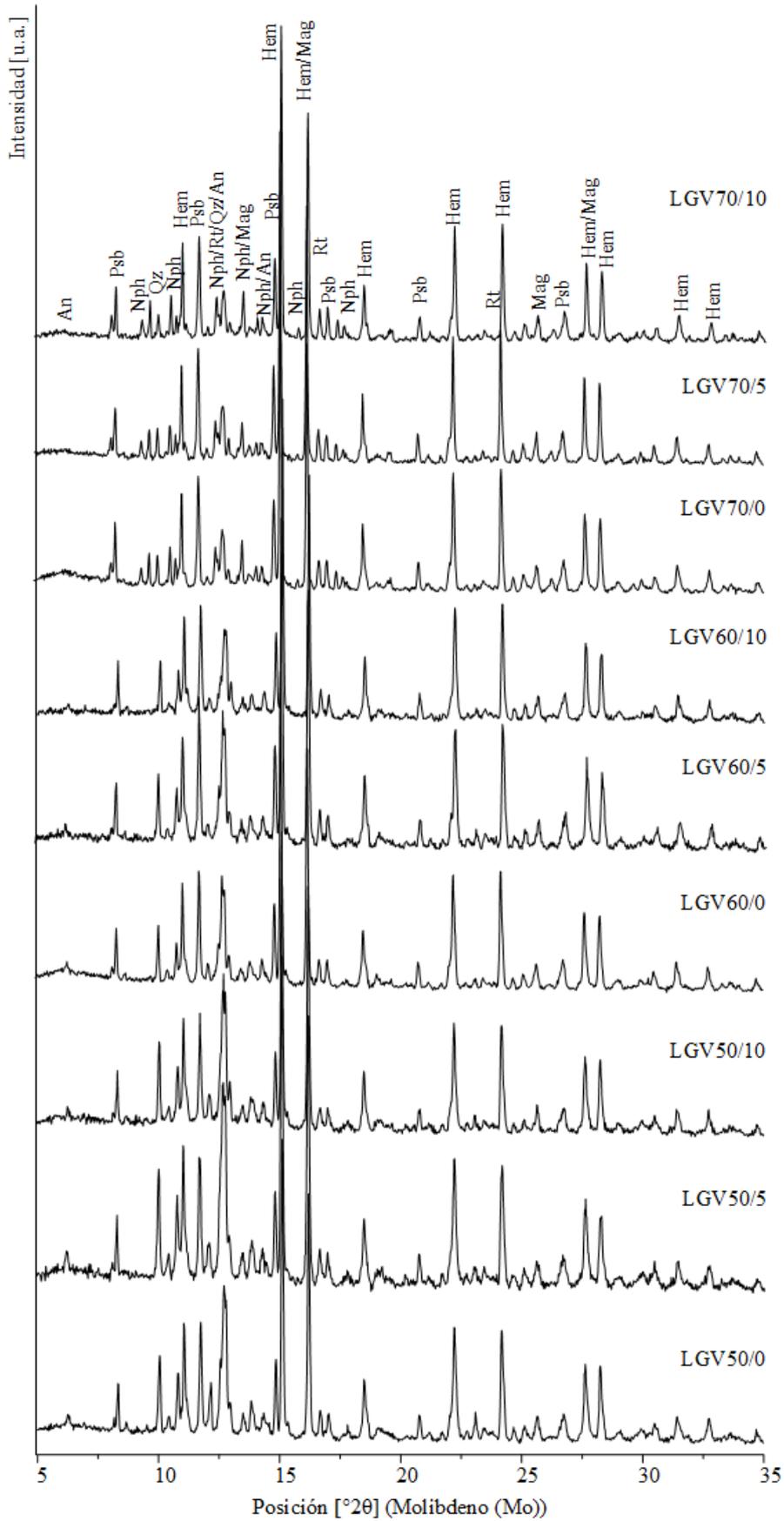


Figura B.4. Difractogramas de las muestras LGV fabricadas a 1160 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Nph: nefelina; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo [1].

Serie LKV.

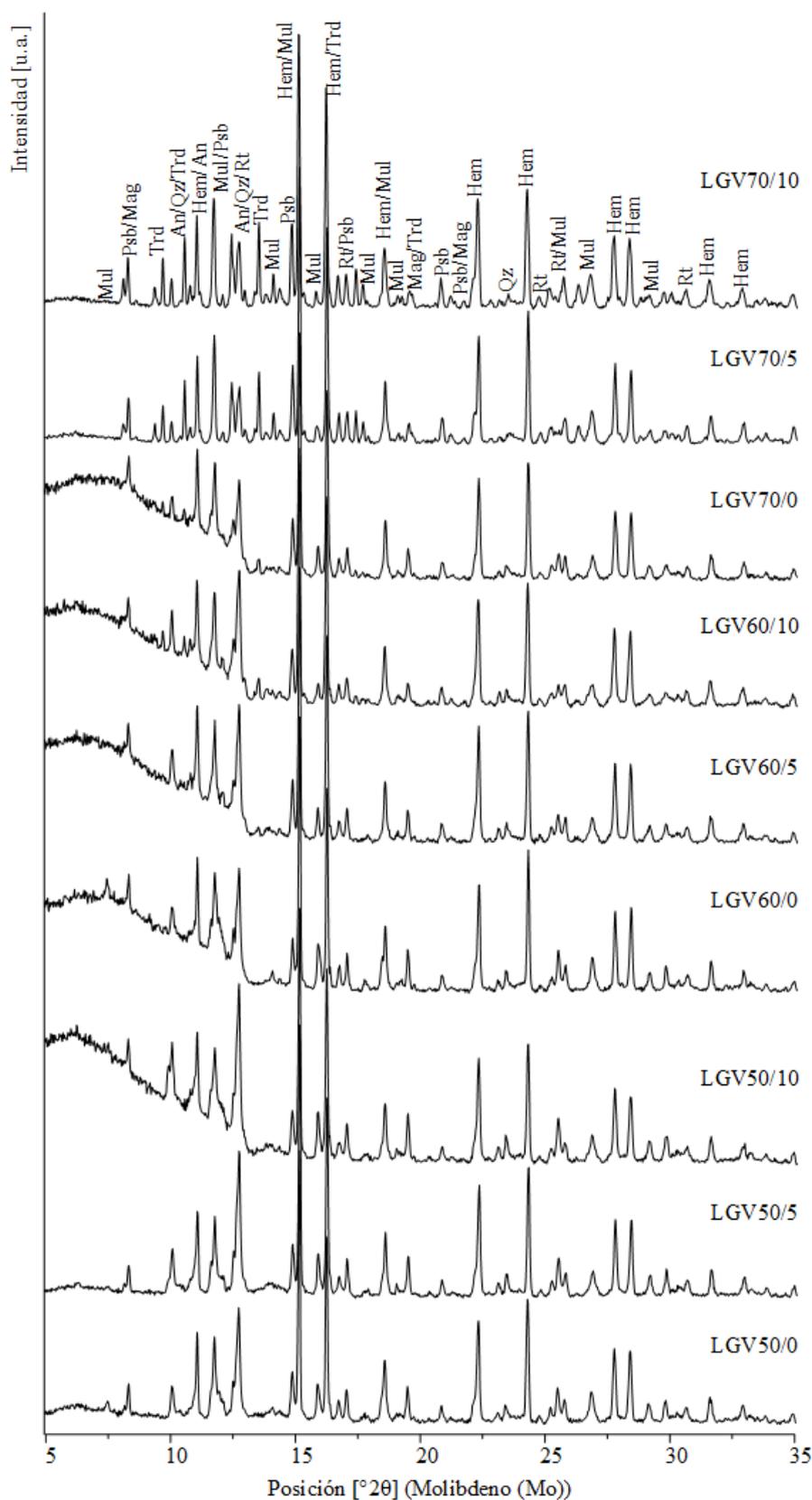


Figura B.5. Difractogramas de las muestras LKV fabricadas a 1120 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Mul: mullita; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Trd: tridimita [1].

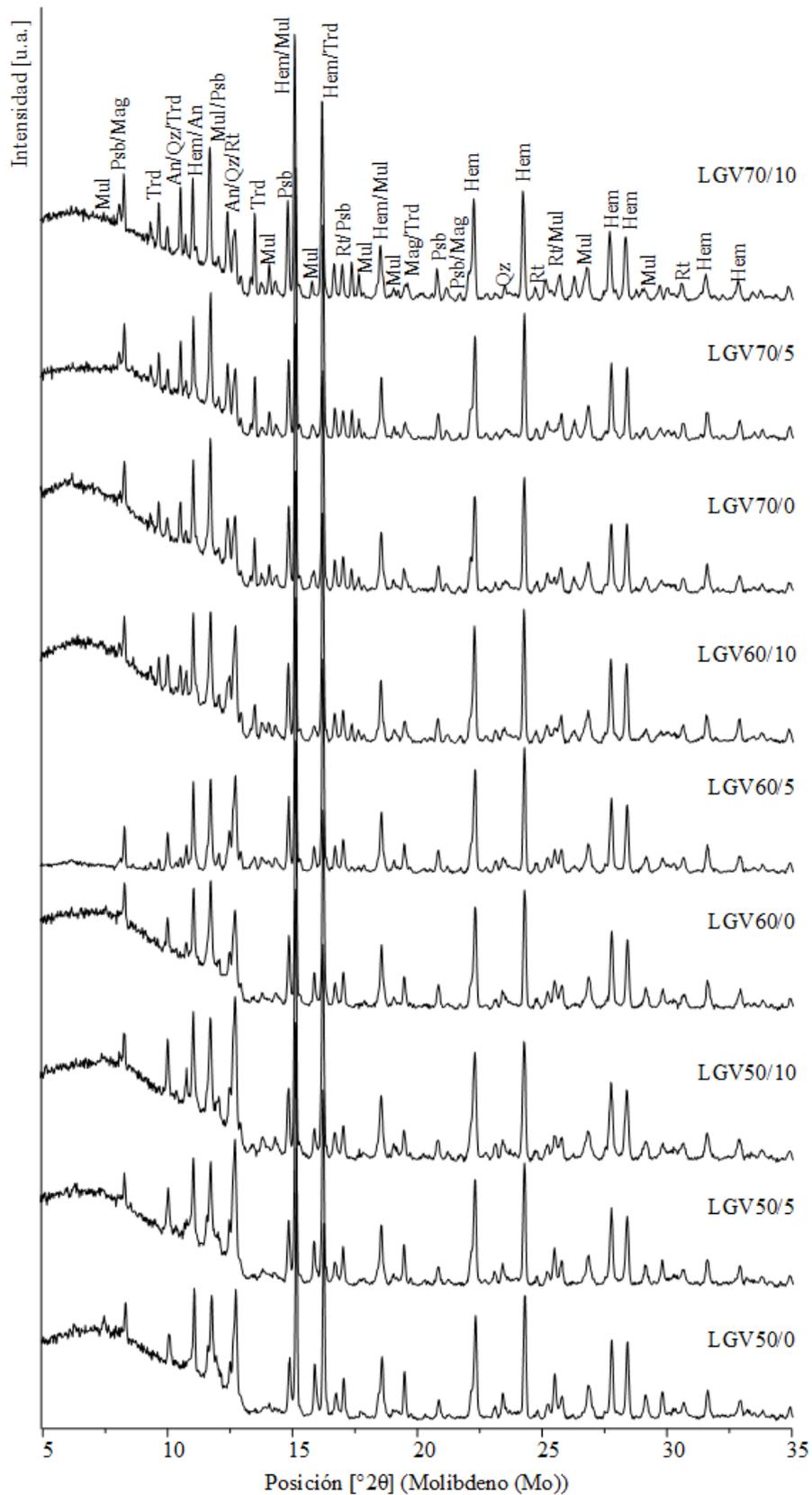


Figura B.6. Difractogramas de las muestras LKV fabricadas a 1160 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Mul: mullita; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Trd: tridimita [1].

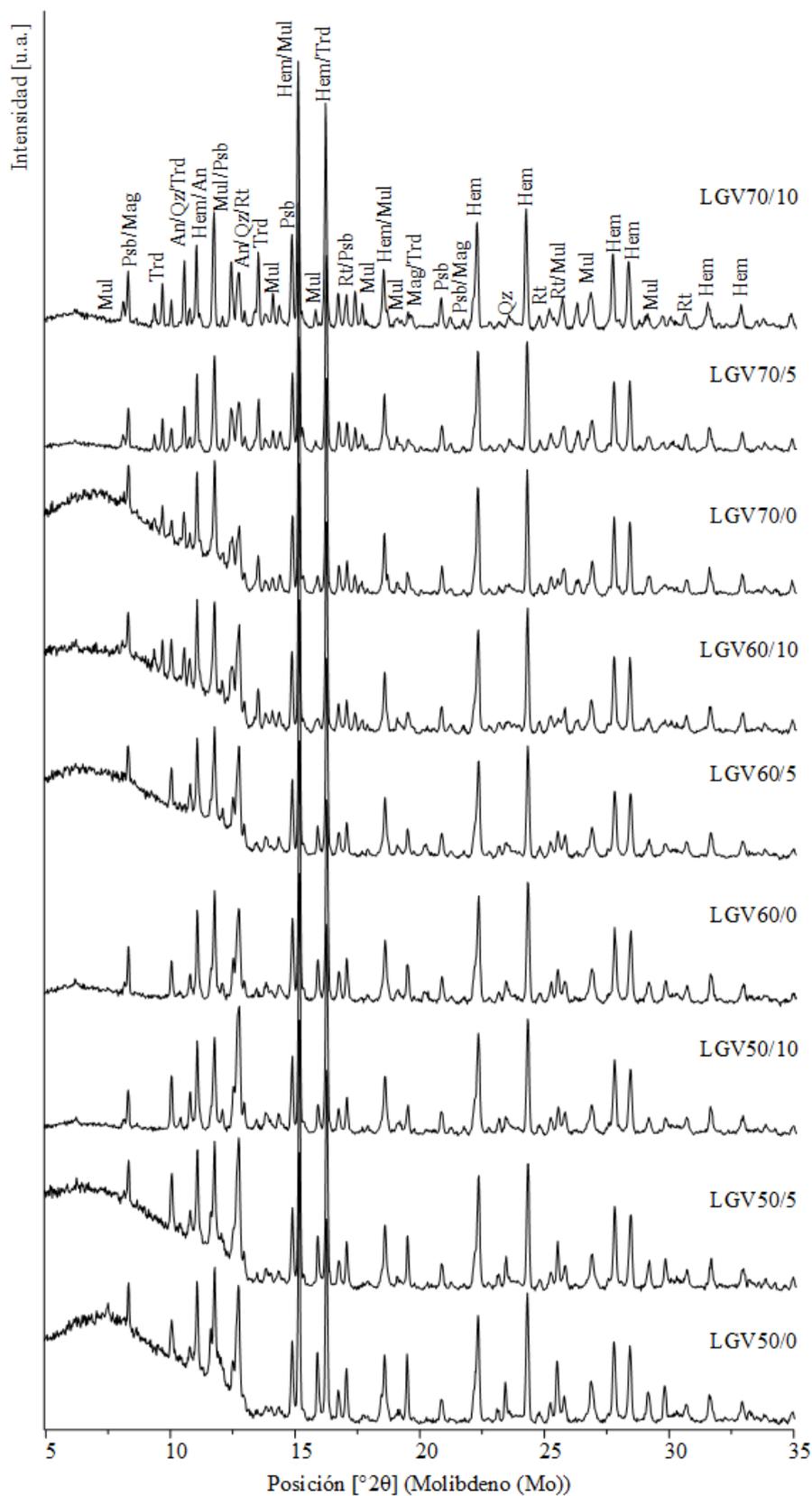


Figura B.7. Difractogramas de las muestras LKV fabricadas a 1200 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Mul: mullita; Psb: pseudbrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Trd: tridimita [1].

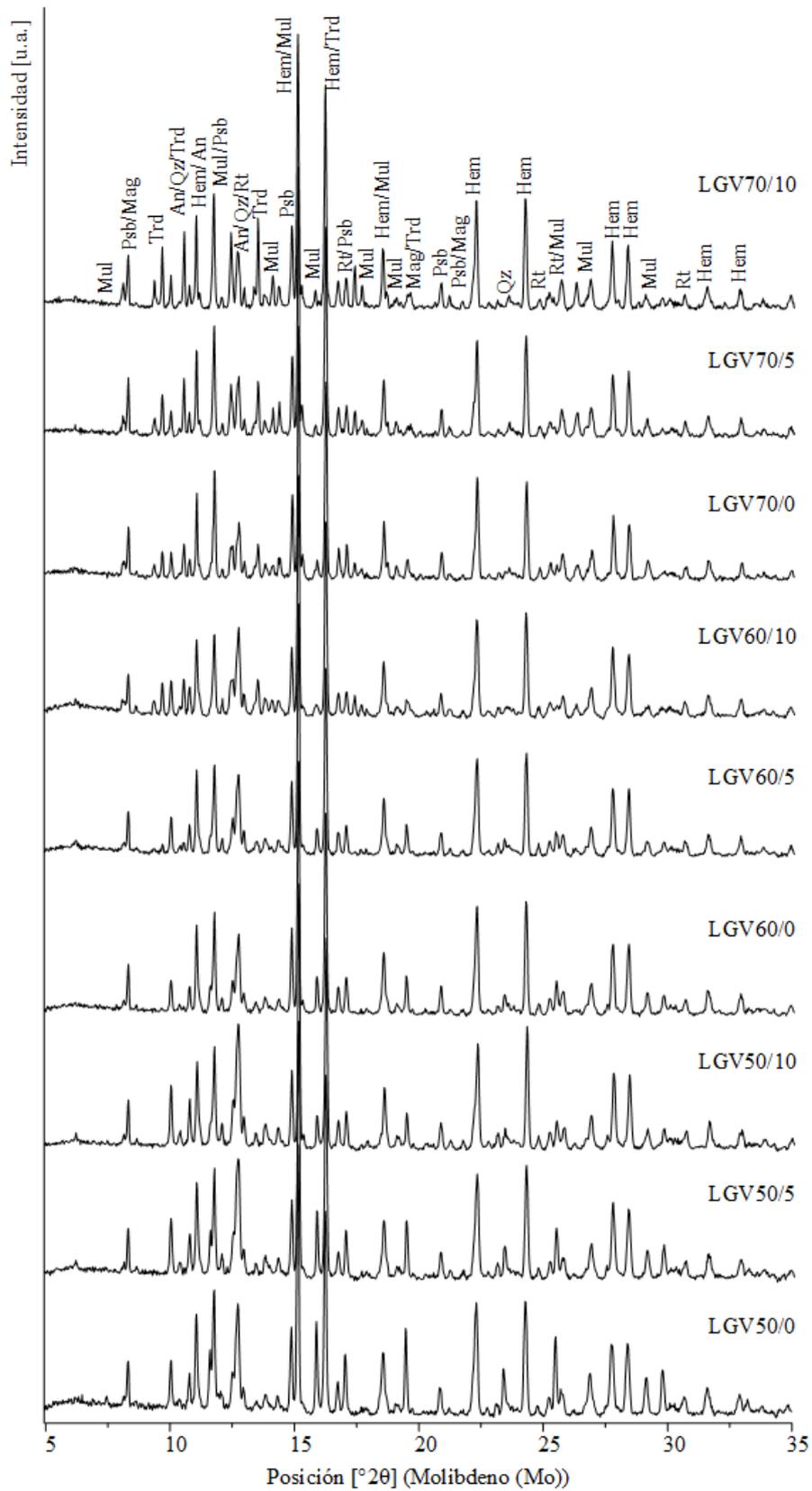


Figura B.8. Difractogramas de las muestras LKV fabricadas a 1220 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Mul: mullita; Psb: pseudbrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Trd: tridimita [1].

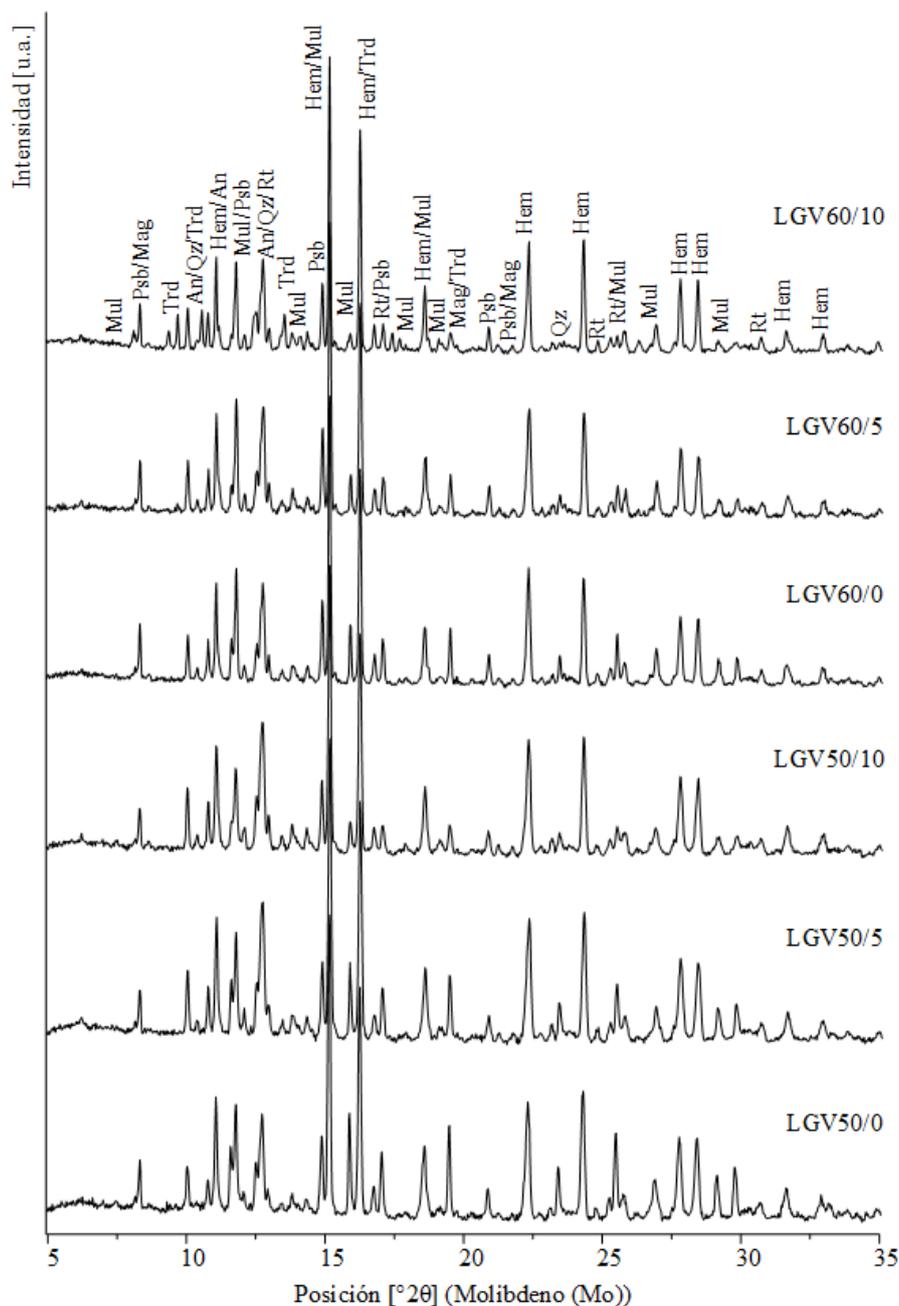


Figura B.9. Difractogramas de las muestras LKV fabricadas a 1240 °C. An: anortita; Hem: hematita; Mag: magnetita; Mul: mullita; Psb: pseudobrookita; Qz: cuarzo; Rt: rutilo; Trd: tridimita [1].

Referencias del Anexo B.

- [1] Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals, *Am. Mineral.* 95 (2010), 185–187.



Anexo C

Análisis de lixiviados de las series LGV y LKV.

Para el estudio de los resultados obtenidos se tomará como referencia las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua potable [1] aplicables a cada elemento, al ser los límites marcados por éstas los más restrictivos en cuanto a lixiviación. En el caso del fósforo, la OMS no establece límites basados en consideraciones de riesgo para la salud ni organolépticas, por lo que se tomará como máximo el valor de eutrofización de aguas.

Tabla C.1. Valores límite de los distintos elementos establecidos para agua potable. 1: nivel límite basado en las recomendaciones de la OMS; 2: nivel de eutrofización.

Elemento	Referencia ($\mu\text{g/L}$)
B	2400 ¹
Na	200000 ¹
Al	900 ¹
P	200 ²
Ca	200000 ¹
Cr	50 ¹
Fe	300 ¹
Mn	100 ¹
Cu	2000 ¹
Pb	10 ¹

Serie LGV.

Tabla C.2. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LGV cocidas a 1100 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1100 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LGV50/0	83	4059	239	4,0	3224	93,2	ND	ND*	ND*	ND
LGV50/5	200	25500	100	60,0	1600	101,3	6,70	0,40	1,7	0,10
LGV50/10	400	26400	300	62,0	1900	139,2	16,80	0,70	2,7	0,20
LGV60/0	164	4941	293	2,2	2953	304,5	1,76	0,22	1,6	0,00
LGV60/5	200	26800	100	57,2	2500	231,7	6,60	0,40	2,1	0,30
LGV60/10	200	30800	200	57,9	2800	190,4	7,70	0,40	1,6	0,10
LGV70/0	157	4877	254	5,2	3060	309,5	2,26	0,13	0,0	0,02
LGV70/5	200	35900	200	47,5	2800	469,5	6,20	0,40	3,4	0,10
LGV70/10	200	31200	100	57,4	2600	233,2	6,00	0,30	2,4	0,10

Tabla C.3. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LGV cocidas a 1120 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1120 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LGV50/0	36	2825	166	2,5	1791	81,2	ND	ND*	0,5	ND
LGV50/5	ND*	1948	103	19,8	961	37,9	0,06	ND*	ND*	0,25
LGV50/10	29	1449	65	1,1	848	7,7	0,37	0,08	1,5	0,01
LGV60/0	83	2519	185	1,3	2347	91,5	ND	ND*	0,3	ND
LGV60/5	ND*	1367	73	17,7	624	33,0	0,00	ND*	1,1	0,00
LGV60/10	72	2439	104	4,4	1159	5,2	3,43	0,26	1,7	0,04
LGV70/0	133	3023	257	6,1	2609	105,5	ND	0,24	0,2	0,01
LGV70/5	97	2052	141	40,0	1354	86,8	0,00	ND*	ND*	0,00
LGV70/10	147	2103	231	34,4	1708	42,3	0,00	ND*	ND*	0,00

Tabla C.4. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LGV cocidas a 1140 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1140 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LGV50/0	26	1698	80	ND	1172	6,8	ND	0,08	1,5	ND
LGV50/5	28	2898	128	9,1	1152	5,1	0,21	0,28	2,5	0,00
LGV50/10	26	1226	65	1,8	707	5,5	0,18	0,24	0,8	0,00
LGV60/0	84	2110	118	12,8	1488	21,6	ND	ND*	0,2	ND
LGV60/5	94	2597	57	16,9	1235	9,1	0,87	0,04	1,1	0,00
LGV60/10	34	1270	40	24,6	957	1,4	9,15	1,01	2,4	0,09
LGV70/0	199	2233	89	84,6	1320	10,6	ND	ND*	0,9	ND
LGV70/5	124	2236	164	98,8	9995	21,1	2,08	1,86	19,8	0,00
LGV70/10	76	2328	424	96,9	2754	3,0	0,35	ND	1,8	0,00

Tabla C.5. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LGV cocidas a 1160 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1160 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LGV50/0	284	1698	7	15,2	521	2,1	3,26	0,50	6,6	0,15
LGV50/5	25	1229	39	16,6	604	1,8	0,35	0,28	2,5	0,00
LGV50/10	43	1147	28	33,1	546	0,8	0,03	0,35	6,8	ND*
LGV60/0	449	2241	27	14,2	537	4,6	11,66	0,49	12,6	0,09
LGV60/5	79	1564	56	69,7	763	2,7	0,32	0,12	1,3	0,01
LGV60/10	54	1130	34	47,4	655	1,6	0,22	0,25	2,5	ND*
LGV70/0	303	2542	13	45,2	665	2,9	5,16	0,42	21,8	0,08
LGV70/5	170	2927	188	136,7	3458	1,9	0,58	ND	4,6	ND*
LGV70/10	105	2604	97	105,6	2323	2,6	0,34	ND	2,8	0,00

Serie LKV.

Tabla C.6. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LKV cocidas a 1120 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixiviante.

	1120 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LKV50/0	74	5053	88	73,8	1816	5,19	ND	0,07	6,1	ND
LKV50/5	79	3458	6	100,1	298	0,73	ND	0,09	0,4	0,02
LKV50/10	55	1414	19	4,6	382	0,30	ND	0,19	1,0	ND
LKV60/0	44	3103	8	64,0	345	0,65	ND	0,33	8,7	ND
LKV60/5	100	6402	120	80,7	260	6,11	ND	0,01	10,9	ND
LKV60/10	164	4460	49	4,7	887	9,38	ND	0,21	3,1	0,05
LKV70/0	225	7908	117	41,1	1256	19,26	ND	ND*	0,3	ND
LKV70/5	591	10055	170	34,1	2863	6,21	ND	ND*	16,0	ND
LKV70/10	362	6571	215	27,8	5599	33,01	ND	ND*	1,6	0,02

Tabla C.7. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LKV cocidas a 1160 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixiviante.

	1160 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LKV50/0	44	3256	45	11,7	1344	2,87	ND	0,13	7,8	ND
LKV50/5	60	4256	60	110,2	665	5,37	ND	0,14	5,9	ND
LKV50/10	39	3483	75	6,3	968	19,64	ND	0,04	0,8	0,05
LKV60/0	100	7286	328	100,7	2078	35,21	ND	ND*	0,4	ND
LKV60/5	160	5938	442	96,7	1669	24,00	ND	ND*	0,1	ND
LKV60/10	222	6236	138	58,5	2244	15,47	ND	0,02	0,6	ND
LKV70/0	738	11695	323	456,5	2142	6,48	ND	ND*	7,2	ND
LKV70/5	792	12556	69	528,9	1064	5,72	ND	0,05	0,3	ND
LKV70/10	573	6523	142	146,5	2353	20,21	ND	0,02	0,4	ND

Tabla C.8. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LKV cocidas a 1200 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1200 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LKV50/0	19	1244	7	13,0	60	0,40	ND	0,30	6,6	ND
LKV50/5	23	1822	17	44,3	208	0,51	ND	0,15	1,0	ND
LKV50/10	14	1866	41	11,5	398	1,56	ND	0,14	1,4	ND
LKV60/0	37	3740	128	106,0	770	3,18	ND	0,01	8,3	ND
LKV60/5	65	3476	35	5,8	608	2,13	ND	0,01	12,1	ND
LKV60/10	146	3541	37	33,6	742	1,54	ND	0,03	3,0	0,2
LKV70/0	221	2130	43	4,2	ND	0,58	ND	0,00	0,2	ND
LKV70/5	642	4488	15	68,6	ND	0,41	ND	ND*	0,6	ND
LKV70/10	1119	5118	83	121,6	1160	1,04	ND	ND*	5,3	0,02

Tabla C.9. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LKV cocidas a 1220 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixivante.

	1220 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LKV50/0	7	441	2	ND	62	0,04	ND	0,78	5,2	ND
LKV50/5	5	449	3	ND	218	0,15	ND	0,50	1,8	ND
LKV50/10	8	999	6	ND	28	0,03	ND	0,35	7,2	ND
LKV60/0	19	717	25	27,6	447	0,46	ND	0,22	1,1	ND
LKV60/5	18	829	20	9,9	496	0,43	ND	0,16	0,4	ND
LKV60/10	67	1915	10	30,7	ND	0,50	ND	0,09	1,6	ND
LKV70/0	300	5701	119	77,4	2622	1,23	0,14	0,14	4,7	ND
LKV70/5	1114	9280	490	400,3	608	0,86	0,71	0,63	5,8	0,03
LKV70/10	890	4815	333	261,9	1860	1,32	0,66	0,15	4,8	0,00

Anexo C

Tabla C.10. Resultados del análisis de lixiviados de las muestras LKV cocidas a 1240 °C. ND: por debajo del límite de detección; ND*: por debajo del valor para el líquido lixiviante.

	1240 °C									
	B	Na	Al	P	Ca	Cr	Fe	Mn	Cu	Pb
LKV50/0	7	407	90	ND	452	0,13	ND	1,06	1,5	ND
LKV50/5	4	461	9	6,0	362	0,08	ND	0,80	6,8	ND
LKV50/10	8	726	8	37,6	669	0,14	ND	0,53	3,3	ND
LKV60/0	1	337	18	1,9	103	0,09	0,26	0,62	28,0	0,01
LKV60/5	11	872	15	33,7	429	0,03	0,26	0,55	4,8	0,00
LKV60/10	45	2810	65	11,4	412	0,96	2,56	1,67	12,3	0,02

Referencias del Anexo C.

- [1] Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, Geneva (CH), (2011).

Anexo D

Diagramas de gresificación de las series LGV y LKV.

Serie LGV.

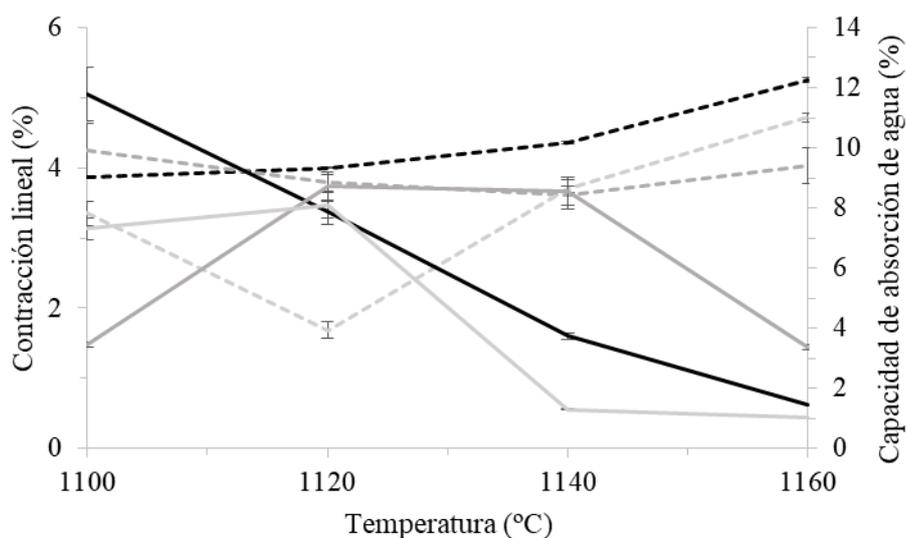


Figura D.1. Diagrama de gresificación de las muestras LGV50. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LGV50/0; Gris oscuro: LGV50/5; Gris claro: LGV50/10.

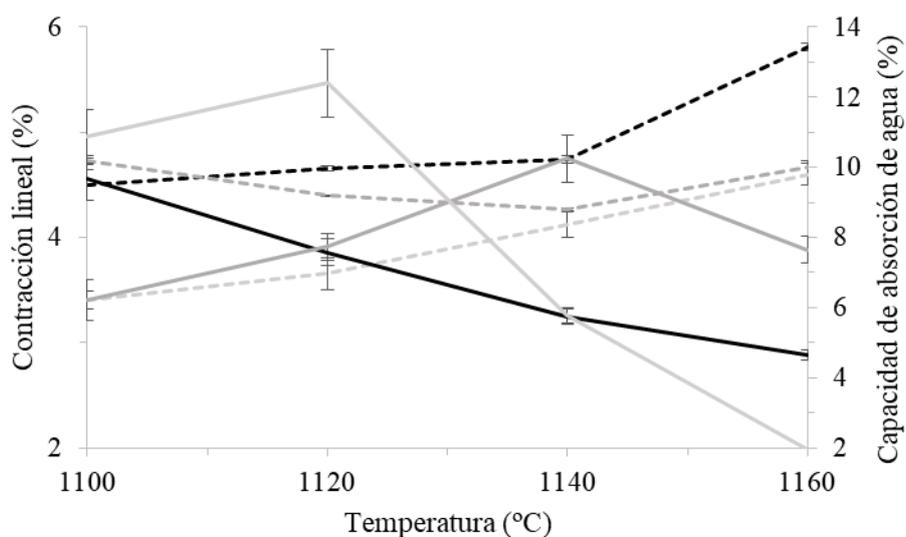


Figura D.2. Diagrama de gresificación de las muestras LGV60. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LGV60/0; Gris oscuro: LGV60/5; Gris claro: LGV60/10.

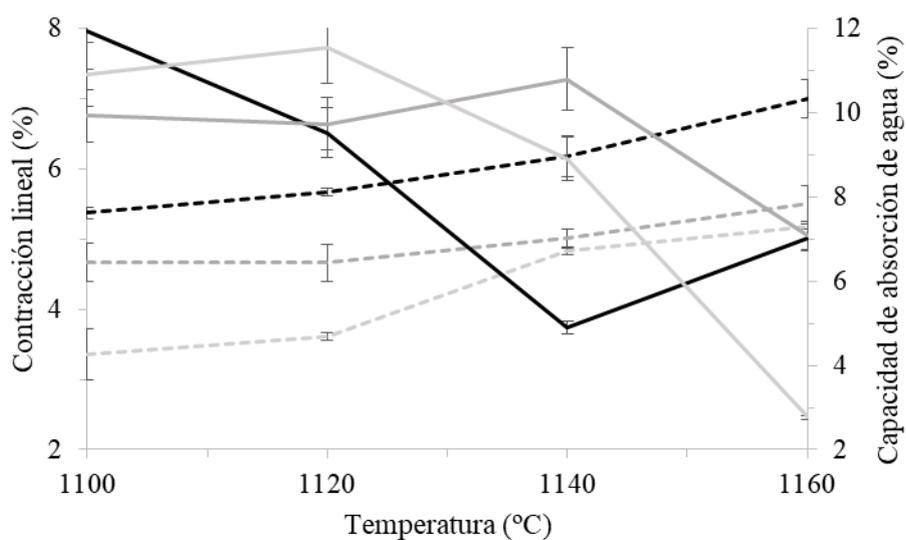


Figura D.3. Diagrama de gresificación de las muestras LKV70. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LKV70/0; Gris oscuro: LKV70/5; Gris claro: LKV70/10.

Serie LKV.

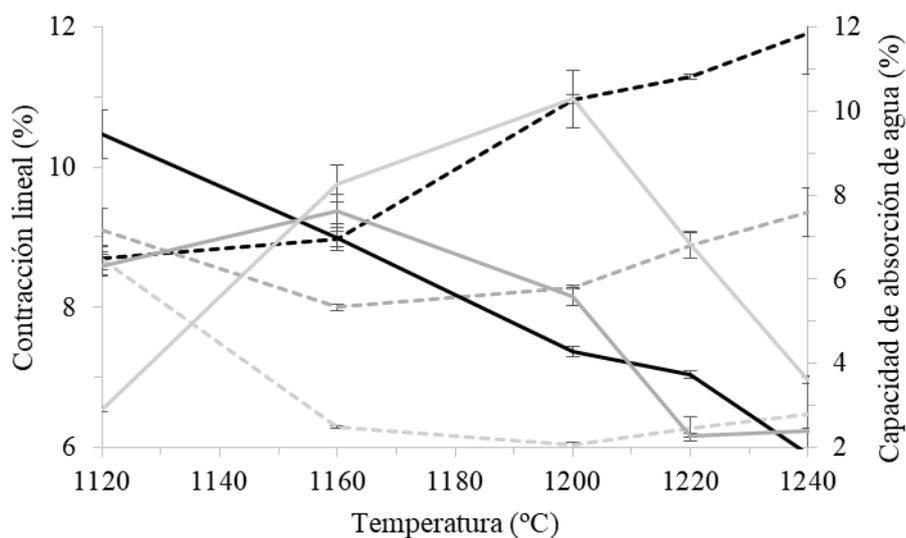


Figura D.4. Diagrama de gresificación de las muestras LKV50. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LKV50/0; Gris oscuro: LKV50/5; Gris claro: LKV50/10.

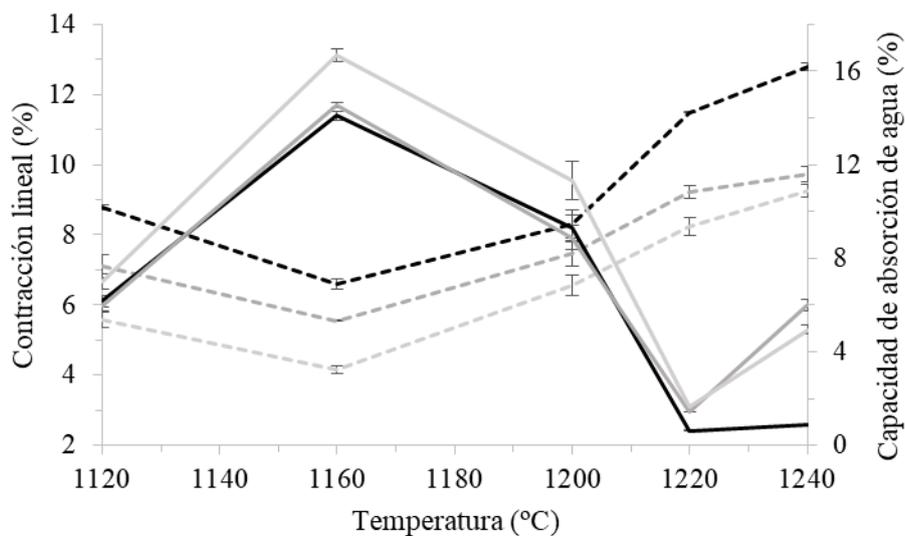


Figura D.5. Diagrama de gresificación de las muestras LKV60. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LKV60/0; Gris oscuro: LKV60/5; Gris claro: LKV60/10.

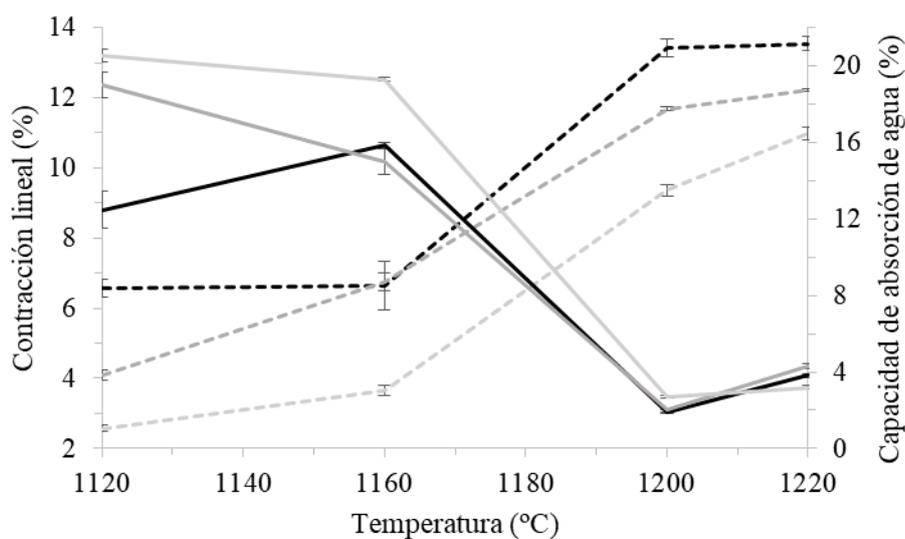


Figura D.6. Diagrama de gresificación de las muestras LKV70. Línea continua: Capacidad de absorción de agua (%); Línea discontinua: Contracción lineal (%). Negro: LKV70/0; Gris oscuro: LKV70/5; Gris claro: LKV70/10.