

Obtención de espumas a partir de residuos de pizarra

LEG CAMBRONERO, J.M. RUIZ-ROMÁN, J.M. RUIZ PRIETO

Dept. Ingeniería de Materiales, ETSI Minas-UPM, Ríos Rosas 21, 28003 Madrid

La transformación de los residuos de pizarra de techar en materias primas no tradicionales de la industria cerámica, es el objetivo del presente trabajo. Sin la adición de agentes espumantes, mediante la alteración que sufren los componentes de la pizarra cuando la misma es sometida a un calentamiento en atmósfera no oxidante, se han alcanzado espumas de poro cerrado o cerámica porosa de color gris oscuro con densidades próximas a $0,3 \text{ g/cm}^3$ en las que las paredes están formadas principalmente por una fase vítrea. La materia prima empleada se obtiene por secado de lodos procedentes de las operaciones de corte de la pizarra para techar. Los compactos en verde obtenidos en matriz flotante se sinterizaron en atmósfera de N_2 -5% H_2 a distintas temperaturas, así como en aire a 1150°C como material de referencia y se empleó la difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas presentes en los materiales obtenidos. Mediante dilatometría se estudio la densificación en ambas atmósferas. La densidad alcanzada en condiciones de atmósfera no oxidante disminuye al aumentar la temperatura de sinterización, y con ello las propiedades mecánicas del material. La estructura celular empieza a desarrollarse cuando se sinteriza en N_2 -5% H_2 por encima de 1075°C .

Palabras clave: pizarras, espumas cerámicas, reciclado

Ceramic foams manufacturing from slate wastes

The objective of the present work is the recovery of slate wastes into a raw material for the ceramic industry. Foams are obtained without any addition of foaming agent thanks to the transformation of component present on the slate during heating. A glass base material with a closed porosity, gray color and density value around to $0,3\text{g/cm}^3$ has been obtained. Raw material is the slate waste as slurry, after cutting roofing slates. After drying, the slate powders were die pressed to achieve green samples, which were sintered in N_2 -5% H_2 atmosphere at different temperatures, as well as in air as reference material at 1150°C . Dilatometer behavior was studied on die pressed slate powders under both atmospheres as well as X-Ray diffraction in order to determine the crystalline phases on sintered materials. Sintered density decreases as temperature increases under non-oxidant atmosphere, which leads to decrease the mechanical properties with the temperature when the foam structure is developed (over 1075°C on N_2 -5% H_2 atmosphere).

Keywords: slates, ceramic foams, recycling

1. INTRODUCCIÓN

En muchas de las actividades industriales se generan materiales de desecho, cuya manipulación y almacenamiento suponen no solo un elevado coste sino que pueden conllevar importantes impactos medioambientales (1,2). Es por ello que en la actualidad, como alternativa a su almacenamiento, han surgido muchas plantas de reciclado basadas en la transformación del residuo en materia prima para la industria cerámica (1,3-5). Entre estas actividades, la explotación de rocas ornamentales, como la pizarra para cubiertas, genera un importante volumen de residuos tanto en las canteras de explotación como en las plantas de transformación. En consecuencia, se esta desarrollando una importante actividad investigadora (2-5) para la disminuir por una parte el volumen de estéril generado (cerca del 95% del material arrancado en algunas canteras), y por otra lograr un aprovechamiento o reutilización del mismo (3,6). Ello ha llevado a evaluar su aplicación en carreteras, rellenos, cerámicas técnicas (3), revestimientos, pinturas, materiales compuestos para sustituir a otros plásticos (6), etc.; si bien una opción de elevado consumo es su transformación en materia prima para la industria cerámica tradicional (1). Así la obtención de pavimentos y revestimientos a partir de residuos de pizarra procedentes de

las operaciones de corte y pulido, ya es técnicamente posible (2,4).

Alternativamente, otras aplicaciones están siendo estudiadas para ampliar la reutilización de los residuos de pizarras (2,7). En el presente trabajo se plantea la fabricación de espumas, es decir cerámicas porosas. Estas se clasifican en dos categorías: cerámicas reticuladas y espumas cerámicas (8-12). La primera se caracteriza por una porosidad interconectada rodeada por una red de cerámica. La segunda presenta poros cerrados dentro de una matriz cerámica continua. Ambas estructuras presentan una baja masa, baja densidad y baja conductividad térmica, lo que permite su uso en aplicaciones de estructuras ligeras, materiales aislantes térmicos, materiales contra incendios, quemadores de combustión, filtros (11), o en acumuladores térmicos. Para la obtención de las mismas existen diferentes técnicas (8-14), si bien en su mayor parte se basan en la reacción entre alúmina y sílice (10), la adición de un agente espumante (carburo cálcico, hidróxido de calcio, sulfato de aluminio y peróxido de hidrógeno (8)), o de rellenos a las arcillas, que bien al secar o cocer generan un gas (9,10,13) que conduce a la formación de poros (cerrados y en algunos casos también interconectados). Frente a estas

técnicas, en el presente trabajo se aprovecha el hinchamiento con la temperatura (7,14,15) de las pizarras, para obtener espumas cerámicas con una estructura de poros cerrados, cuya densidad, composición mineralógica, y propiedades mecánicas son evaluadas. Así mismo la estructura porosa alcanzada es analizada por microscopia electrónica de barrido (MEB).

1.1 Comportamiento con la temperatura

Numerosos son los estudios de alteración de la pizarra con la temperatura (6,7,14,17,18) que llegan a fijar las composiciones para que haya expansión en las pizarras al ser calentadas al aire (14). Así, durante el tratamiento térmico de pizarras con cuarzo, moscovita (sericita), clorita y feldespato (6), se suceden diversas transformaciones (6,15-17), como son principalmente la deshidratación de las fases hidratadas como los filo silicatos, la oxidación de los sulfuros de hierro, la oxidación del carbono presente, y la descomposición de los carbonatos. Después de su tratamiento a 1100°C se obtiene hercinita, mullita y sílice amorfa (4), mientras que después de calentarse a temperaturas superiores a 1150°C (17), el material obtenido posee una composición formada por espinelas, mullita, Fe_2O_3 , hematites, cuarzo, alúmina, junto con la formación de una fase líquida rica en sílice que conduce a un material sinterizado de color rojo (característico de los productos de arcilla cocida) con una fase vítrea continua (4,5) que mejora propiedades como la absorción de agua o el comportamiento mecánico (4). Con estas características, los polvos de pizarra se plantean como materia prima para la industria cerámica (2-5).

La expansión (2,5,17) que se produce entre 1150°C a 1200°C se debe (17) a la presencia de piritita y materia carbonosa (principalmente grafito), a las oxidaciones de ambos y a la descomposición de los filo silicatos y otros minerales para formar gases y una fase líquida (de baja temperatura de fusión y baja viscosidad por la presencia de álcalis como K_2O [15]). Las fases presentes tras el tratamiento a 1200°C, determinadas por difracción de Rayos X (DRX), son cuarzo, mullita, y espinelas de hierro (hercinita) (3,4,15).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima. Origen y características.

Los residuos de pizarra estudiados proceden de los lodos de decantación y filtrado de las plantas de transformación de las explotaciones de la zona de Valdeorras (Orense). Los lodos fueron secados en horno a 120°C durante 24 h en atmósfera de aire estática y posteriormente tamizados para obtener polvos con tamaños inferiores a las 315 μm , que pueden ser conformados en matriz. Estas pizarras de Valdeorras se caracterizan por su grano fino y una gran facilidad (16) para ser cortadas por sus planos de exfoliación (fisibilidad), que las hace ser fundamentalmente aplicadas para techar (16,19). Caracterizadas por la presencia de álcalis, agua (en forma de hidroxilo, moléculas adsorbidas y absorbidas) en una masa policristalina de pequeño tamaño (19), los constituyentes de la pizarra (6) varían con la procedencia pero de forma general, están formadas por filosilicatos (sericita, un silicato hidratado de K y Al, y clorita), y cuarzo (<75 μm). Los minerales accesorios (caolinita, calcita, sulfuros de hierro (16), materia carbonosa,...) no siempre entran en la composición de la roca,

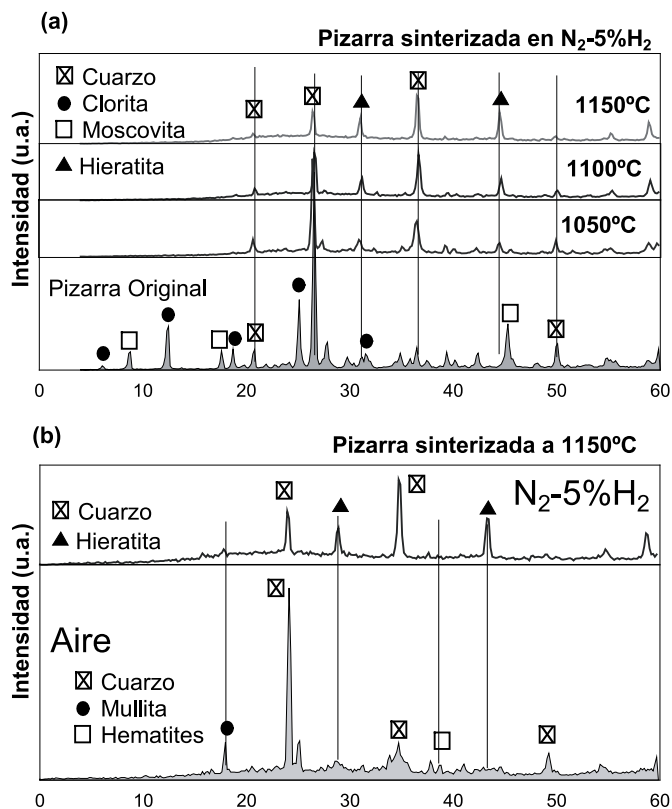


Fig. 1- Difractogramas de la pizarra recibida y sinterizada a distintas temperaturas en N_2 -5% H_2 (a), y de la pizarra sinterizada a 1150°C al aire y en N_2 -5% H_2 (b)

y cuando están, lo hacen en composiciones muy variables.

El análisis por DRX sobre polvo (<45 micras) desorientado para determinar las fases cristalinas presentes en la pizarras utilizada, proporciona un difractograma (Figura 1A) que confirman los principales constituyentes mineralógicos: Chamosita, Cuarzo, Moscovita y Feldespato. Respecto a su composición química obtenida por fluorescencia de rayos X, los valores son 54,68% SiO_2 , 9,95% Fe_2O_3 , 23,52% Al_2O_3 y 1,25% TiO_2 , 0,54% CaO , 3,75% MgO , 1,25% Na_2O , 4,71% K_2O , 0,08% MnO , 0,26% P_2O_5 , con una pérdida por calcinación del 6,5-7,1% a 600°C (debida principalmente a la eliminación de agua) (6)

2.2 Dilatometría

La densificación de los polvos de pizarra se ha estudiado mediante dilatometría (15,17) con probetas de polvos compactados uniaxialmente en matriz flotante a 30 MPa sin lubricante (4). Se ha empleado un dilatómetro modelo Bahr con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min, y con atmósferas de Aire, Vacío y N_2 -5% H_2 . La temperatura máxima es inferior a los 1000°C, dadas las fuertes variaciones dimensionales debidas a la presencia de la fase líquida que se forma por encima de esta temperatura (17) y su reacción con los elementos de medida. Así mismo no se van a alcanzar la totalidad de las reacciones que se dan por encima de los 1000°C.

2.3 Fabricación y caracterización de materiales.

Si bien la forma plana de las partículas de pizarra dificultan su dosificación a la matriz y se alinean durante la

compactación, los polvos de pizarra pueden conformarse por compactación uniaxial en matriz flotante a 30 MPa en placas de 100x35x6mm (3), si bien se adicionó un 5% en peso de una cera para reducir el desgaste de la matriz, facilitar la extracción del compacto y mejorar su resistencia en verde. En estas condiciones se alcanzan una densidad en verde de 1,59-1,65g/cm³, próximas a las alcanzadas (3) sin lubricante. Los compactos se sinterizaron en atmósfera de N₂-5% H₂ o en aire durante 30 minutos a diferentes temperaturas.

En los materiales obtenidos se determinó su densidad (mediante picnometría de gas (4,13)), resistencia a flexión (UNE EN 23995) y a compresión en probetas de 2mm de espesor cortadas con un hilo de diamante. Desde el punto de vista de su composición, los materiales se analizaron mediante DRX sobre polvo desorientado (<45 μm). La microestructura se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en probetas pulidas (para definir mejor el contorno del poro y limpiar su interior) y en la superficie de fractura obtenida en los ensayos de flexión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variación dimensional antes de la espumación

La densificación y la consiguiente contracción (próxima al 40% en volumen) sobre los 800°C (Figura 2) que experimentan los compactos en verde durante su sinterización en horno eléctrico y atmósfera de aire, corresponde a la esperada. Así por encima de los 950°C la aparición de una fase líquida conduce a una densificación del material (5,15), y los compactos experimentan fuertes contracciones, tanto en aire como en vacío o en N₂-5%H₂ (Figura 2). La menor contracción que experimenta el material en atmósferas de vacío o de N₂-H₂ respecto de su sinterización en aire, esta relacionada principalmente con las distintas reacciones que tienen lugar en el material. Así la temperatura de formación de esta fase líquida o vítrea en el sistema FeO-Al₂O₃-SiO₂ es menor en atmósfera reductora (20), 1100°C o incluso 1000 °C si hay impurezas, que en atmósfera oxidante (21) (unos 1375°C), lo que acelera la formación de poros.

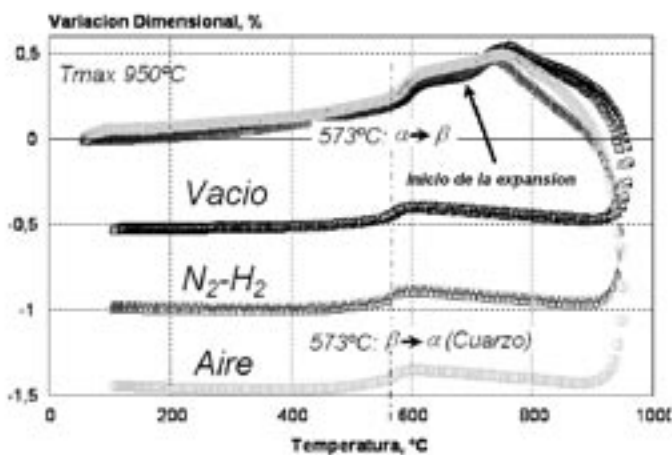


Fig. 2- Variación dimensional de los compactos de pizarra durante su calentamiento en diferentes atmósferas.

3.2 Desarrollo de la estructura porosa.

La expansión de las pizarras es un fenómeno ampliamente conocido cuando se realiza en una atmósfera de aire (7,14,15) a temperaturas superiores a los 1200°C, por cuanto a menor temperatura el material presenta una fase vítrea continua (Figuras 3 y 4). Como si de un mecanismo de "espumación" se tratara, la descomposición o reacción de los componentes de la arcilla genera gases (5) que en presencia de una fase líquida conducen a una estructura de poros cerrados. La ausencia de estanqueidad en la superficie del compacto y su calentamiento preferente respecto del núcleo conducen a la formación de una fase líquida continua que "sella" el compacto (Figura 5C), favoreciendo la espumación. En algunas espumas cerámicas obtenidas a baja temperatura, el uso de horno microondas permite evitar esta capa superficial y obtener una mejor distribución de poros (13).

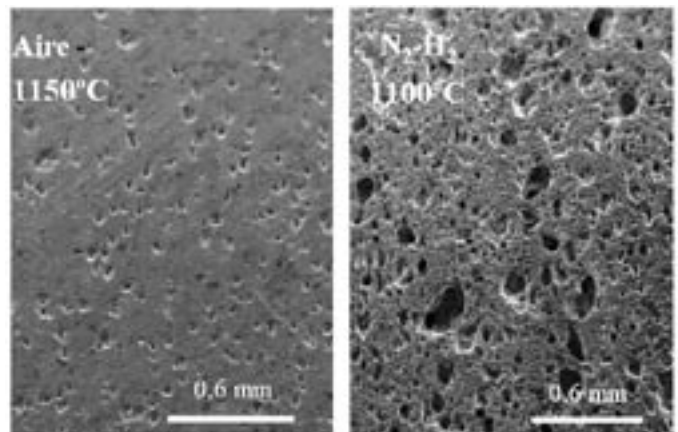


Fig. 3- MEB de la superficie pulida de la pizarra sinterizada en aire (a 1150°C), y en H₂-H₂ (a 1100°C).

En el caso de emplear una atmósfera reductora, la formación de poros se inicia a 1075°C (Figuras 3, 4B y 4C). Con este calentamiento se desarrolla una porosidad orientada, que se ve de forma más significativa a 1100°C. Se trata de poros alargados en la dirección perpendicular a la compactación, posiblemente asociados a la alineación de las partículas de pizarra, dada su geometría plana, al ser compactados, o la segregación de aglomerante. A mayores temperaturas, si bien se obtiene una porosidad más uniforme, la porosidad obtenida a 1150°C muestra una variabilidad en el tamaño y distribución de poros o celdas (Figuras 3 y 4). Es una porosidad cerrada, cuya distribución ha de ser optimizada para obtener una mayor uniformidad en las propiedades de la espuma cerámica.

3.3 Composición de las espumas

Después de su sinterización, en atmósfera no oxidante, las espumas presentaron un color gris, y una composición formada por una fase vítrea junto con Cuarzo y Hieratita (K₂SiF₆), mineral asociado a fumarolas de origen volcánico. Esta última puede proceder de la Moscovita KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂ presente en las pizarras. Esta composición final es el resultado de los

los fenómenos de deshidratación de los polvos, deshidroxilación de los filo silicatos o eliminación del

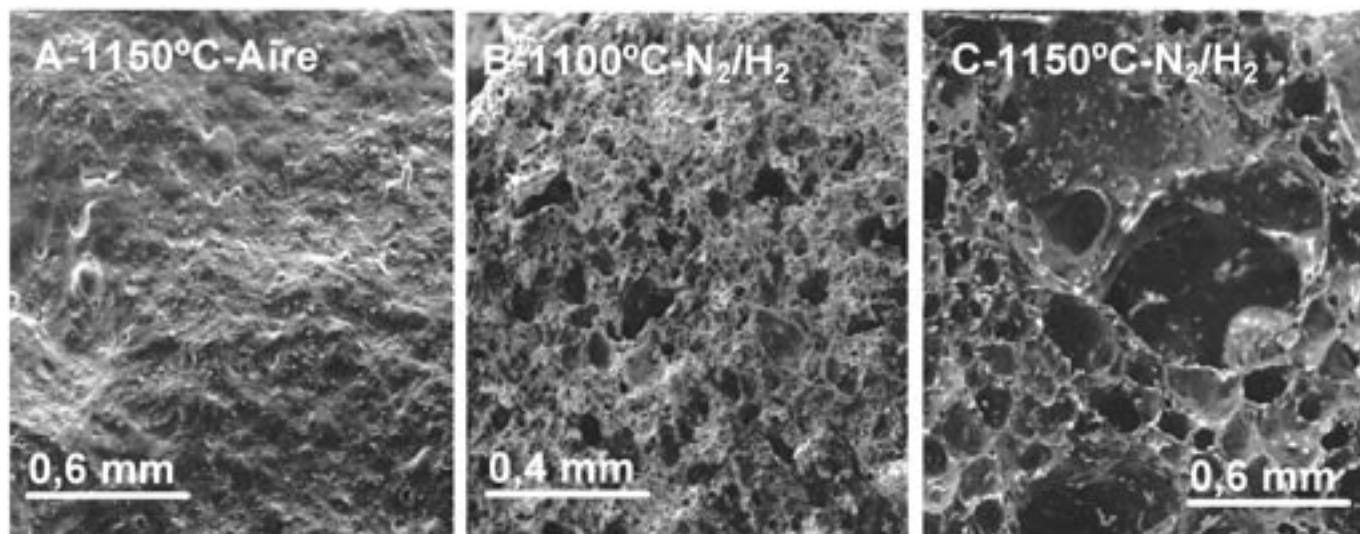


Fig. 4- MEB de la superficie de fractura de la pizarra sinterizada en aire (A) y de las espumas obtenidas en $N_2-5\%H_2$ (B y C).

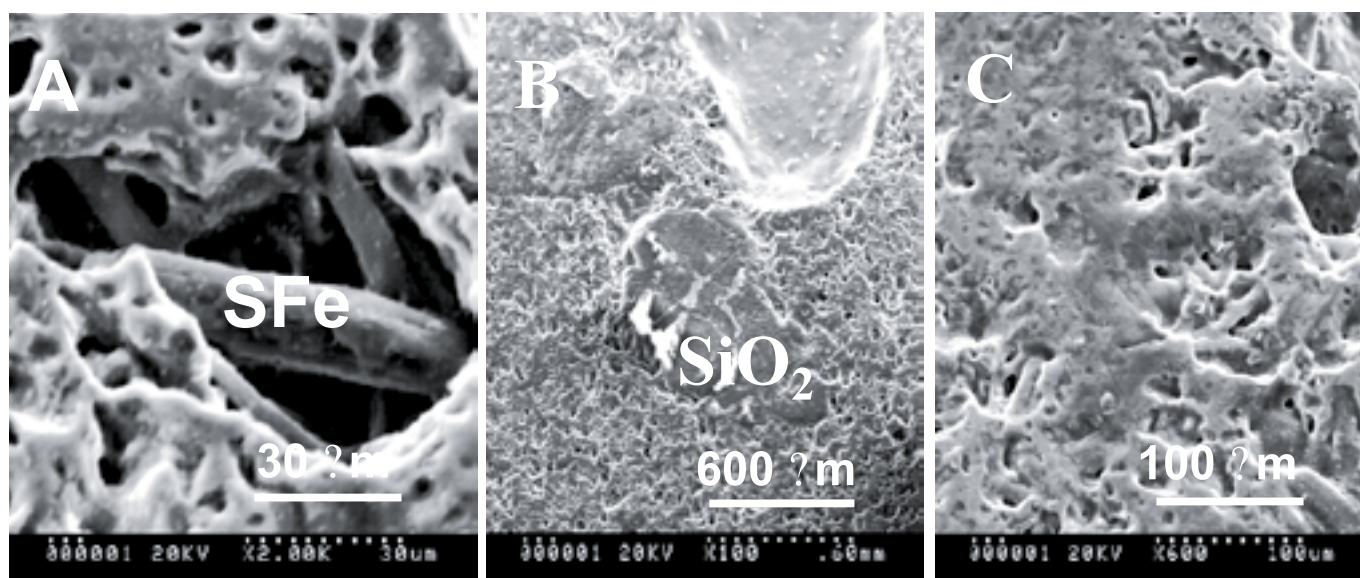


Fig. 5- (A) Sulfuro de hierro, (B) Cuarzo y (C) fase vítrea en probetas pulidas de materiales sinterizados en N_2-H_2

aglomerante empleado en la compactación, a baja temperatura, junto con la no oxidación de los sulfuros de hierro (que se van a encontrar en los materiales sinterizados a alta temperatura, Figura 5A, ocupando el interior de los poros) o de la materia carbonosa a alta temperatura. Estos sulfuros van a conducir, junto con la materia carbonosa presente en la pizarra, a que los productos sinterizados presenten un color gris y adopten la estructura basáltica característica de las rocas del volcán Estromboli (Italia).

La ausencia de hematitas, presente en el difractograma de sinterización en aire (Figura 1A), es otra de las modificaciones en la descomposición de la pizarra en N_2-H_2 (Figura 1B). Igualmente una mayor formación de espinelas de hierro (Hercinita: $FeAl_2O_3$) o la presencia de sulfuro de hierro (Figura 5A) en la espuma final son también alteraciones que se observan cuando la atmósfera es de $N_2-5\%H_2$. Igualmente cabe esperar que la eliminación de la materia carbonosa, señalada por algunos autores (15) en aire, no se produzca en su totalidad y contribuya (junto con la no oxidación del sulfuro de hierro) a mantener el color gris oscuro de la espuma.

Por otra parte, la mayor cantidad de fase líquida formada a menor temperatura por la evolución del sistema $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ en atmósfera no oxidante (20), alcanzándose densidades de 2 g/cm^3 a 1050°C , y por ello superiores (Figura 6) a las obtenidas en aire ($1,55 \text{ g/cm}^3$). Respecto a la evolución de la sílice, se observan grandes partículas de la misma después de sinterizar a baja temperatura (Figura 5B), disminuyendo al aumentar la temperatura de sinterización al entrar a formar parte de la fase vítrea. Así mismo no se da una importante formación de mullita (Figura 1B) en atmósfera no oxidante.

3.4 Propiedades

La densidad es la propiedad que condiciona las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas en N_2-H_2 y se sitúa entre $0,29 \text{ g/cm}^3$ y $0,51 \text{ g/cm}^3$, frente a los $2,4 \text{ g/cm}^3$ para 1150°C en aire. Así la resistencia a compresión varía de 22-24MPa para $0,86 \text{ g/cm}^3$ pasa a 1,25-1,35MPa con densidades de $0,4 \text{ g/cm}^3$. Igualmente, la resistencia a flexión (Figura 6) disminuye conforme aumenta la temperatura de sinterización

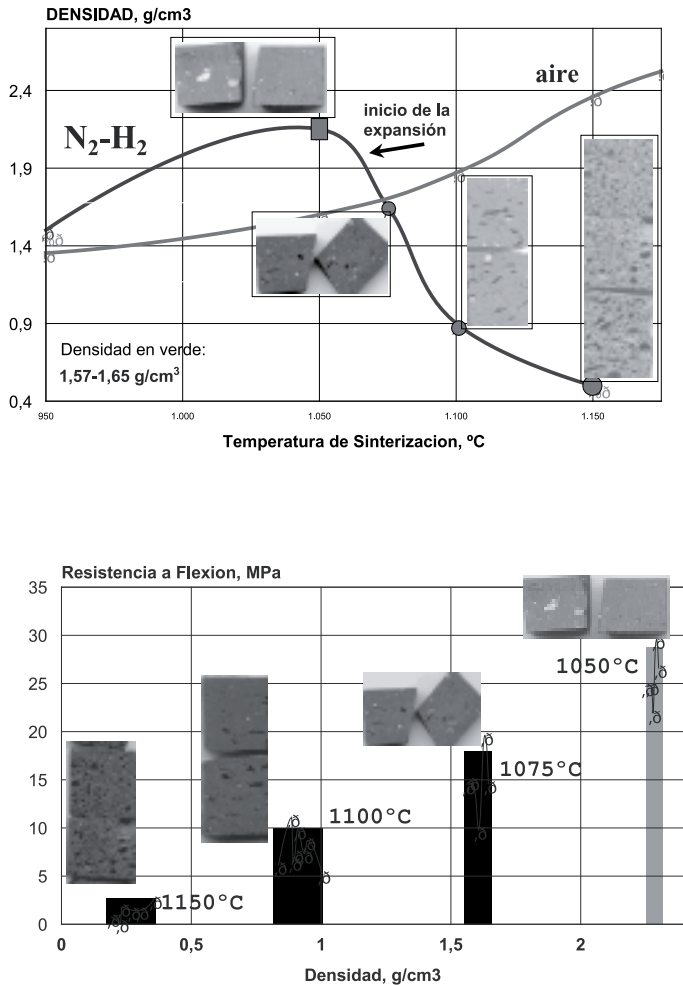


Fig. 6- Densidad, Resistencia a flexión y morfología de los materiales sinterizados y espuma.

del compacto y se desarrolla con ello la estructura porosa. Como consecuencia de la heterogeneidad en la distribución de los poros o celdas, los resultados muestran una importante dispersión de valores (Figura 6). Así mismo la importante expansión de material conduce a que la espumación haya de realizarse en molde semicerrado (de bajo coeficiente de dilatación, estable con la temperatura y con la espuma formada, ...) para evitar la distorsión de la pieza que se expande en menor medida por sus extremos que por el centro.

4. CONCLUSIONES

La obtención de espumas cerámicas a partir de la descomposición de las partículas de pizarra conformadas en matriz se basa en la combinación entre la formación de una fase líquida y la formación de gases de descomposición de los constituyentes de la pizarra. La composición de la fase líquida y la evolución de los minerales iniciales presentes en la pizarra se ve alterada por la ausencia de oxígeno. En estas condiciones se obtienen espumas de color gris oscuro como consecuencia de la presencia de sulfuros de hierro y la práctica ausencia de hematitas. Así mismo, la espumación con densidades de 0,3g/cm² se alcanza a temperaturas inferiores a los 1200°C, que es la temperatura necesaria para espumar en presencia de aire.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer a la Comisión Europea por su proyecto CRAFT BRST-CT97.5126 del programa BRITE III, a la CICYT por su Acción Especial MAT 0067456.

BIBLIOGRAFÍA

1. R Caligaris N. Quaranta M. Caligaris, E. Benavides. Materias primas no tradicionales en la industria cerámica. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 39, 5, 623-626 (2000)
2. M T Vieira. Recovery of Slate Wastes, Eurothen, Cagliari, Italia, 389-401,(1999)
3. M Campos, F Velasco, LEG Cambronero, FG López-Mesones, JM Torralba, Recuperación y aprovechamiento de residuos de pizarras para la obtención de materiales estructurales sinterizados. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., vol 39, 221-226 (2000)
4. MT Vieira, L Catarino, M Oliveira, J Sousa, JM Torralba, LEG Cambronero, FL González-Mesones, A. Victoria. Optimisation of the sintering process of raw material wastes. J. Mater. Process. Tech. 92-93, 97-161 (1999)
5. M Vázquez, J Jiménez-Millán, C Sánchez-Jiménez, J. Parras. Composición y propiedades de las cerámicas de las pizarras de la zona centro Ibérica del Macizo Ibérico Meridional. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 42, 4, 215-221 (2003)
6. MA Rodríguez, F Rubio, J Rubio, MJ Liso, JL Oteo. Caracterización estructural y comportamiento térmico de una muestra de pizarra empleada como material para la edificación. Bol. Geol. y Minero I, 437-445 (1995)
7. TU Pritchard. Development of expanded slate for horticultural and aggregate use. Eurothen 200, Lisbon 19-21 Jan (2000)
8. J. Viedt Sundermann. Method of manufacturing Ceramic foam Bodies. US Pat. N°3 745 201, July 10, (1973)
9. H. Motoki. Process for prepared a foamed body US Pat N°4 084 980 Apr 18, 1978
10. H. Nakajima, T. Ito, Y. Muragachi. Alumina porous body and production of the same US Pat. N° 4 965 230 Oct 23 (1990)
11. R.L. Helferich, RC Shenck. Process for producing porous ceramic filter for filtering of particulates from diesel engines exhaust gases. US Pat. N° 4871 485 3 (1989)
12. WP Minnear. Processing of porous ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull. 11, 1674-82 (1971)
13. G Vargas, F Vazquez, J Lopez, J Mendez, M Mendez, P. Pena. Espumado de mezclas de silicato de sodio-wollastonita por microondas. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43,1, 71-74 (2004)
14. T.A. Klinefelter. Lightweigh aggregates. Industrial and Mineral and Rocks. Am. Inst. Of mining Metall. And Petrol Eng. NY, 487-495 (1960)
15. A.Casal, J. Grande. Contribucao para o estudio pa expansibilidades del xisto ardosofero da region de Valongo. Estudios do SFM, 23, 243-260 (1977)
16. J Garcia Guinea, M. Lombardero, B. Roberts, J. Taboada, A. Peto. Mineralogía y microestructura de la pizarra de techar: comportamiento termo óptico y fisibilidad. Mater. Construcc., Vol 48, n° 251, 37-48 (1998)
17. A.Casal, J. Grande. Algunas materias primas utilizaveis no fabrico de agregados leves. Congreso de ingeniería, 22-29 Noviembre, Oporto (1978)
18. M^aA. Rodriguez, F Rubio, J. Rubio, MJ Liso, J.L. Oteo. Reacción del γ -aminopropiltrióxido (y-APS) con partículas de pizarra. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 40, 2, 101-107 (2001).
19. J. Garcia-Guinea, V. Cardenas, V. Correcher, A. Delgado, M. Lombardero, J.C. Barros. Deshidroxilaciones y efectos Ostwald ripening en pizarras de techar. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 39, 4, 589-594 (2000)
20. JF Schairer and K.Yagi. The system FeO-Al₂O₃-SiO₂. Am J. Sci, V25, 151-160 (1952)
21. A. Muan. Phase Equilibria at liquidus temperatures in the system Iron Oxide-Al₂O₃-SiO₂ in air atmosphere. J. Am Ceram. Soc, V40 121-133 (1957)

Recibido: 14.02.05

Aceptado: 15.06.05