



VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE DIFERENTES INDUSTRIAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS

Castellano, Javier; Cañas, Eugeni; Sanz, Vicente; Sánchez, Enrique

Instituto de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI), Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castellón, España, javier.castellano@itc.uji.es

Resumen

En el marco de la economía circular y la valorización de residuos, el presente trabajo trata sobre la posibilidad de fabricar azulejos cuyos soportes incluyen residuos en su formulación. Los azulejos son baldosas cerámicas indicadas para el revestimiento de paredes que se caracterizan por porosidades y absorciones de agua elevadas. Los residuos seleccionados para formar parte de los soportes sostenibles porosos son tiesto triturado de baldosas cocidas defectuosas, residuos de polvo de mármol y cenizas volantes de central térmica. Los residuos de baldosas cocidas son materiales de interés para la reutilización por su semejanza en composición con el producto a desarrollar. El polvo de mármol, proveniente de la manufactura y manipulación mecánica de bloques de mármol, tiene utilidad como fuente de óxido de calcio en sustitución del carbonato cálcico comúnmente utilizado para generar porosidad. Las cenizas volantes, provenientes de la combustión de carbón en centrales térmicas, son materiales de naturaleza vítrea que han sufrido un proceso térmico a elevada temperatura y por ello son susceptibles de poder integrarse en composiciones de soportes cerámicos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la correcta formulación de soportes sostenibles porosos a partir de estos residuos en combinación con otros materiales arcillosos en distintas proporciones. De este modo, es posible fabricar soportes porosos para azulejo utilizando un porcentaje de residuos superior a 50 %, obteniéndose unas propiedades en cocido (densidad aparente, contracción lineal y absorción de agua) y unas propiedades mecánicas adecuadas para esta tipología de producto.

Abstract

Within the framework of the circular economy and waste recovery, this work deals about the possibility of manufacturing ceramic wall tiles whose bodies include wastes in their formulation. These wall tiles are characterised by high porosity and water absorption. The wastes selected to form part of the sustainable porous bodies are crushed scraps of defective fired tiles, marble dust residues and fly ash from thermal power stations. Fired tile waste is a material with interest for reuse due to its compositional similarity to the product to be developed. Marble dust, from the manufacture and mechanical handling of marble blocks, is useful as a source of calcium oxide, replacing the calcium carbonate commonly used to generate porosity. Fly ash, from the combustion of coal in thermal power stations, is a vitreous material that has undergone a thermal process at high temperature and, therefore, it can be integrated into ceramic body compositions. The obtained results show a correct formulation of sustainable porous bodies from these wastes in combination with other clay materials in different proportions. In this way, it is possible to produce porous bodies for wall tiles using a percentage of waste higher than 50 %, obtaining suitable firing properties (bulk density, linear shrinkage and water absorption) and notable mechanical properties for the final product.

Palabras clave/keywords: *soporte sostenible, azulejo, tiesto cocido, polvo de mármol, cenizas volantes*

1. Introducción

La actividad investigadora para el aprovechamiento de residuos en la fabricación de baldosas cerámicas ha adquirido un enorme protagonismo en la última década. La función del residuo en la composición cerámica puede ser diversa. Los más comunes son los materiales fundentes, como los residuos de vidrio (Tucci et al., 2004), cenizas volantes de central térmica (Chandra et al., 2005), o escorias de altos hornos (Zhao et al., 2015), que pueden emplearse hasta en 10-15 % al sustituir parcialmente a materias primas fundentes como arcilla y/o feldespato, así como residuos de elevada temperatura de fusión, como refractarios o arenas de fundición, sustituyendo en este caso parcialmente al cuarzo, principal material de relleno en las composiciones de baldosas cerámicas (Peng y Qin, 2018; Furlani et al., 2013). También es posible combinar residuos que desarrollen las dos funciones anteriormente descritas, lo que propicia, no sin dificultad, la incorporación de una mayor proporción de material residual en la composición final, hasta un 50 % (Junkes et al., 2012).

En esta investigación se pretende desarrollar una composición de baldosa cerámica de revestimiento en la que las funciones básicas de los ingredientes de la composición sean llevadas a cabo por residuos disponibles a escala industrial. Para ello se partirá de tres tipos de residuos localizados en un entorno próximo a la industria cerámica española ubicada en la provincia de Castellón: residuo de polvo de mármol proveniente de la Región de Murcia (alrededor de 125000 t/año), ceniza volante de la central térmica de Andorra en la provincia de Teruel (alrededor de 50000 t/año) y residuo de baldosas cerámicas cocidas de la propia industria de baldosas cerámicas de Castellón (aproximadamente 200000 t/año). Estos residuos suponen actualmente un importante impacto medioambiental que todavía no ha sido resuelto.

2. Metodología

Se han utilizado 3 muestras de residuos provenientes de industrias españolas: corte y tratamiento del mármol (denominado M), ceniza volante (denominado C) y tiesto de baldosas cocidas desechadas (denominado T). Junto a estas muestras, se ha utilizado una arcilla caolinítica de Ucrania (denominada A), empleada habitualmente en la industria. En la Tabla 1 se detalla la composición química determinada por fluorescencia de RX (FRX; Axios, Panalytical) y la composición mineralógica cualitativa determinada por difracción de RX (DRX; difractor D8 Advance, Bruker Theta-theta). En esta misma tabla se incluye la composición química y mineralógica de un polvo atomizado industrial de revestimiento poroso utilizado como referencia (composición denominada STD).

Con estas cuatro materias primas (M, C, T y A), se prepararon composiciones cuyo objetivo era maximizar el contenido en residuo reutilizado, tratando de preservar la procesabilidad de la composición y las propiedades finales de las baldosas obtenidas. La Tabla 2 detalla las fórmulas empleadas en las 3 composiciones diseñadas.

Para la preparación de cada composición, inicialmente las baldosas cerámicas cocidas se trituraron en un triturador de mandíbulas y las materias primas, a excepción de la ceniza volante, se molturaron vía seca en un molino de martillos con tamiz de 500 μm . Posteriormente, las composiciones de la Tabla 2, se molieron con agua en un molino de bolas de laboratorio hasta obtener un residuo sobre tamiz de 63 μm inferior a 8 % en peso, simulando la práctica industrial. Se determinó la distribución de tamaño de partículas por difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern) de las cuatro composiciones. Las suspensiones acuosas obtenidas se secaron en lámparas de infrarrojos y el polvo seco se acondicionó a continuación por pulverización con agua hasta una humedad de 5,5 % en peso. Se prensaron probetas cilíndricas de 40 mm de diámetro y 8 mm de espesor con el polvo acondicionado utilizando una presión de 250 kg/cm^2 . Las probetas prensadas se secaron en estufa de laboratorio a 110 °C durante 24 horas y, una vez secas, se determinó su densidad aparente por el método de Arquímedes. Las probetas secas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio (Horno rápido, Pirometrol) hasta temperaturas máximas de cocción que variaron entre 1100 °C y 1160 °C siguiendo un ciclo rápido de cocción de 50 minutos

que trata de simular el que tiene lugar en la industria. Las probetas cocidas se caracterizaron de forma comparativa con la composición STD. Así, se determinó la contracción lineal mediante medida dimensional con pie de rey y la porosidad de las piezas cocidas a partir de la medida de su absorción de agua según norma UNE-EN ISO 10545-3:2018. Finalmente, para evaluar la resistencia mecánica de las probetas cocidas se empleó el método de la compresión diametral, ampliamente descrito en la bibliografía (Mellor y Hawkes, 1971).

Tabla 1. Composición química (% peso) y mineralógica cualitativa de las muestras M, C, T y A y atomizado STD.

Componente	M	C	T	A	STD
SiO ₂	1,2	41,8	66,7	59,0	57,5
Al ₂ O ₃	0,2	24,5	17,6	26,7	15,6
Fe ₂ O ₃	0,1	20,0	1,5	1,0	5,3
CaO	52,2	6,1	7,2	0,4	6,3
MgO	2,5	1,2	1,1	0,5	1,8
Na ₂ O	0,1	0,2	1,1	0,5	0,4
K ₂ O	0,1	1,5	2,1	2,2	3,2
Pérdidas	43,4	0,9	0,5	7,9	9,2
Minoritarios	0,2	3,8	2,2	1,8	0,7
Fases mayoritarias	Calcita	Mullita	Cuarzo	Cuarzo	Caolinita
	Dolomita	Cuarzo	Anortoclasa	Caolinita	Cuarzo
	Cuarzo	Magnesioferrita	Mullita	Illita	Calcita

Tabla 2. Composiciones empleadas en el estudio (% peso).

Componente	C1	C2	C3
Mármol (M)	15	15	15
Ceniza volante (C)	15	20	30
Tiesto triturado (T)	15	20	30
Arcilla (A)	55	45	25

3. Resultados y discusión

En la Tabla 3 se detallan los valores de la densidad aparente en seco de las probetas cilíndricas prensadas. Como puede observarse, la densidad aparente de las probetas prensadas disminuye respecto a la composición STD en todos los casos. De hecho, la disminución más importante ya se produce en la composición C1, que incorpora un 45 % de material residual, produciéndose una ligera disminución con los posteriores incrementos de residuo en las composiciones C2 y C3. Para comprender este comportamiento, en la Tabla 3 se incluye los parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} , representativos de las distribuciones de tamaño de partículas (DTP) de las composiciones obtenidas por difracción láser. Estos parámetros son los que interceptan respectivamente el 10 %, 50 % y 90 % del volumen acumulado. Como puede observarse, la introducción de residuos supone una modificación sustancial de la anchura

de la DTP, de tal forma que d_{50} y d_{90} disminuyen en relación con la composición STD. Una DTP más estrecha conduce a un empeoramiento del empaquetamiento de las partículas y en consecuencia a una disminución de la compacidad según se detalla en la bibliografía (Enrique Sánchez et al., 1998). El efecto no es lineal, ya que se trata de distribuciones continuas obtenidas tras un proceso de molienda fina. Conviene indicar que en todos los casos los valores de densidad aparente se encuentran en el intervalo habitual de la práctica industrial (1,8-2,0 g/cm³) (Escardino, 1992).

Tabla 3. Densidad aparente en seco (ρ) y parámetros de la DTP (d_{10} , d_{50} y d_{90}) de las probetas prensadas.

Composición	ρ (g/cm ³)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
STD	2,02	2,7	10,2	57,7
C1	1,88	1,7	5,1	20,5
C2	1,87	1,8	5,6	28,0
C3	1,86	2,0	7,0	39,1

En la Figura 1 se detallan los diagramas de cocción (variación de la contracción lineal y la absorción de agua de las piezas prensadas con la temperatura máxima de cocción).

Como puede observarse, una composición típica empleada en la fabricación de baldosas de revestimiento poroso (composición STD) se caracteriza por un intervalo inicial de temperaturas (entre 1100 y 1140 °C), en el que tanto la contracción de la pieza como su porosidad (absorción de agua) experimentan poca variación, lo que le confiere a este tipo de composiciones una gran estabilidad dimensional frente a las eventuales variaciones de temperatura que se puedan producir en el procesado industrial. A partir de 1140 °C, se produce un incremento gradual de la contracción y una disminución de la absorción. Este comportamiento es consecuencia de las formulaciones empleadas (E. Sánchez et al., 1990). En efecto, la aportación de óxido alcalinotérreo (generalmente óxido de calcio aportado en forma de carbonato cálcico) facilita la formación de fases cristalinas (wollastonita y anortita fundamentalmente) al reaccionar con la sílice y alúmina provenientes de la descomposición del mineral arcilloso, lo que retrasa el proceso de sinterización a temperaturas más elevadas. El mecanismo de sinterización por reacción ha sido ampliamente descrito en la bibliografía (Klosek-Wawrzyn et al., 2013).

Por su parte, en las formulaciones con residuos se distingue un perfil de las curvas del diagrama de cocción más plano para las composiciones C1 y C2. La composición C3, que incluye una mayor proporción de residuo, se desvía de estos perfiles a consecuencia de la elevada proporción de ceniza volante y su efecto promotor de la sinterización en fase líquida (Zimmer y Bergmann, 2007).

Finalmente, en la Tabla 4 se detallan los resultados obtenidos de resistencia mecánica para las piezas cocidas de la composición STD (1100 °C) y de la composición intermedia C2 (1120 °C y 1140 °C). En la tabla se incluyen los valores de porosidad abierta de las probetas obtenidas. Como puede observarse, la composición propuesta en este estudio supera el valor de resistencia correspondiente a la composición STD, como consecuencia de un mayor grado de sinterización promovido por la presencia de fase vítrea proveniente de la ceniza volante, tal como se indicó anteriormente.

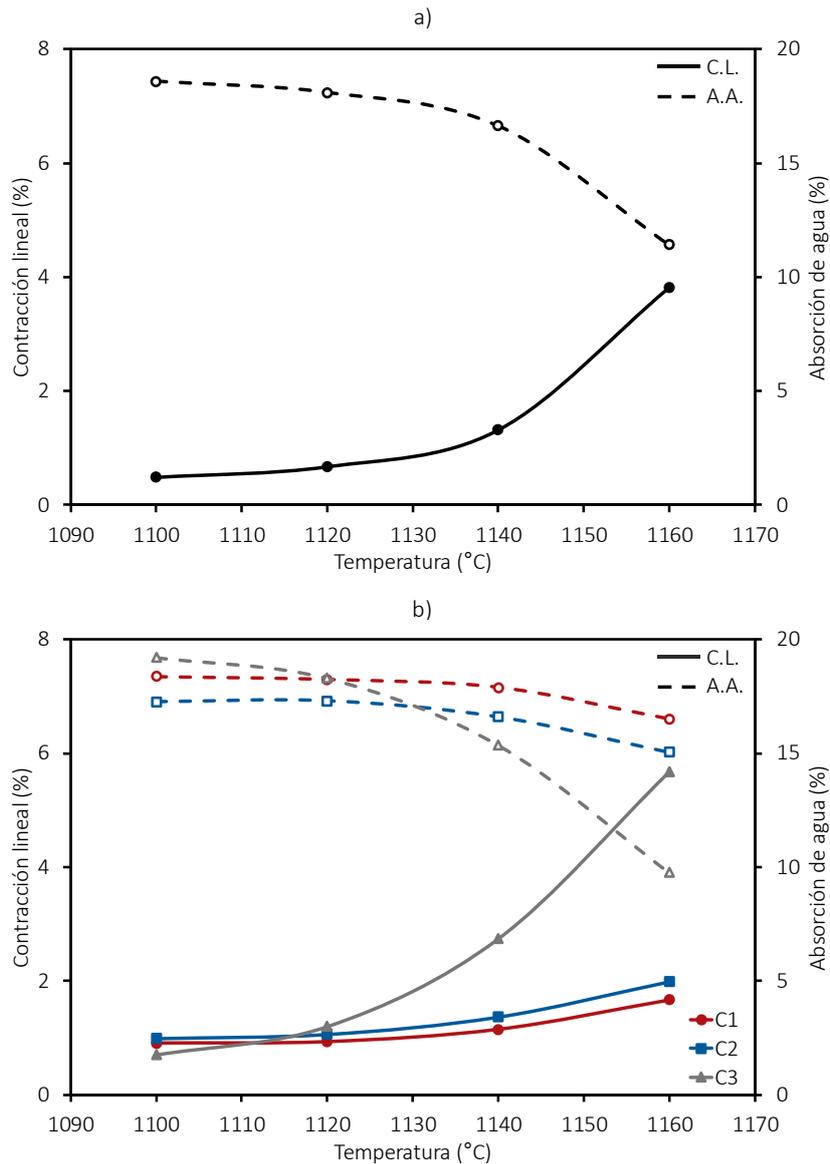


Figura 1. Diagramas de cocción para las composiciones estudiadas: a) STD y b) C1, C2 y C3.

Tabla 4. Resistencia mecánica por compresión diametral (σ_R) de piezas cocidas a 1100 °C de la composición STD y piezas cocidas a 1120 °C y 1140 °C de la composición C2, incluyendo también los valores de porosidad abierta.

Composición	σ_R (MPa)	Porosidad (%)
STD (1100 °C)	8,1	33,1
C2 (1120 °C)	14,0	30,9
C2 (1140 °C)	14,5	29,9

4. Conclusiones

Se han diseñado composiciones para la fabricación de baldosas cerámicas de revestimiento, utilizando tres residuos industriales: polvo de mármol, ceniza volante y tiesto cocido de baldosas, pues todos ellos desempeñan funciones distintas en la composición diseñada. Se ha comprobado que es posible desarrollar baldosas cerámicas cuyo comportamiento durante las etapas del proceso de fabricación

(prensado y cocción), así como las propiedades del producto cocido (porosidad y resistencia mecánica) se asemejan, o en algunos casos superan, a un polvo atomizado industrial utilizado como referencia. En base a los resultados obtenidos, es técnicamente viable desarrollar baldosas cerámicas para revestimiento incorporando hasta un 55 % en peso de los 3 residuos estudiados, manteniendo siempre un 15 % en peso de polvo de mármol que asegure el desarrollo de las fases cristalinas deseadas en el producto cocido.

5. Agradecimientos

Agradecimientos al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea por la financiación recibida en el seno del proyecto “CONFORTMA RTC-2017-5904-5 Nuevos materiales para una construcción más sostenible y comfortable”.

6. Referencias

- Chandra, N., Agnihotri, N., Bhasin, S., y Khan, A. F. (2005). Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(1), 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.004>
- Escardino, A. (1992). Single-fired ceramic wall tile manufacture. *Qualicer* 92, 111–140.
- Furlani, E., Tonello, G., Aneggi, E., y Maschio, S. (2013). Possible use of waste olivine powders from a foundry process into the ceramic industry: Sintering behaviour of olivine, kaolin and their blends. *Ceramics International*, 39(2), 1257–1263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.056>
- Junkes, J. A., Prates, P. B., Hotza, D., y Segadães, A. M. (2012). Combining mineral and clay-based wastes to produce porcelain-like ceramics: An exploratory study. *Applied Clay Science*, 69, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.08.009>
- Klosek-Wawrzyn, E., Malolepszy, J., y Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57, 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>
- Mellor, M., y Hawkes, I. (1971). Measurement of tensile strength by diametral compression of discs and annuli. *Engineering Geology*, 5(3), 173–225. [https://doi.org/10.1016/0013-7952\(71\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0013-7952(71)90001-9)
- Peng, L., y Qin, S. (2018). Mechanical behaviour and microstructure of an artificial stone slab prepared using a SiO₂ waste crucible and quartz sand. *Construction and Building Materials*, 171, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.141>
- Sánchez, E., García, J., Sanz, V., y Ochandio, E. (1990). Raw material selection criteria for the production of floor and wall tiles. *Tile & Brick International*, 6, 15–21.
- Sánchez, Enrique, García-Ten, J., Barba, A., y Beltrán, V. (1998). Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture. *British Ceramic Transactions*, 97(4), 149–154.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., y Rambaldi, E. (2004). Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00121-3)
- Zhao, L. hua, Wei, W., Bai, H., Zhang, X., y Cang, D. (2015). Synthesis of steel slag ceramics: chemical composition and crystalline phases of raw materials. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22(3), 325–333. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1077-z>
- Zimmer, A., y Bergmann, C. P. (2007). Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Management*, 27(1), 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.009>