

Incorporación de residuos derivados de la fabricación cerámica y del vidrio reciclado en el proceso cerámico integral

C. LÁZARO¹, V. RAMÓN TRILLES¹, F. GÓMEZ², S. ALLEPUZ², D. FRAGA³ Y J. B. CARDA³.

¹ Azulejos Plaza, S.A. L'Alcora, Castellón, España

² Camacho Recycling, Caudete, Albacete, España

³ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I, Castellón, España.

Este trabajo ha sido presentado como comunicación oral, tras su evaluación por el Comité Científico, en el XII Foro Global del Recubrimiento Cerámico. QUALICER (13 y 14 febrero 2012. Castellón. España).

A través del siguiente trabajo de investigación, se indica los resultados obtenidos de la introducción de residuos generados por el propio sector cerámico, como es la chamota procedente de tiesto cocido de gres porcelánico y tiesto crudo, lodos y agua procedente de las diferentes operaciones de limpieza, así como también residuos procedentes de otros sectores, como ha sido el vidrio procedente de su reciclado, todo ello, para obtener una baldosa ecológica integral, diseñando para ello un engobe y un esmalte con dichos residuos.

Palabras clave: materias primas, vidrio reciclado, cerámica roja/blanca, esmaltes, propiedades mecánicas.

Development of New Ecological Ceramic Tiles by Recycling of Waste Glass and Ceramic Materials

The following research work shows the results of the introduction of waste generated by the ceramic industry, such as the calcined clay from fired porcelain of stoneware and raw biscuit, sludge and cleaning water, as well as waste from other sectors like the recycling glass. In this way, it can be obtained a stoneware porcelain slab, engobe-glaze and satin glaze that contains high percentage of recyclable raw materials.

Keywords: Raw materials, recycling glass, red/white ceramic, glazes, mechanical properties

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el reciclar los productos que consumimos, se ha convertido en una fuerte necesidad de cara a poder optimizar el consumo de los recursos naturales y al mismo tiempo, el no contaminar con los desechos que se producen con dichos residuos y salvaguardar el medioambiente. Así, tenemos que aprender a reciclar y a saber fabricar con la introducción de los residuos en el proceso industrial (1,2).

Con respecto a la industria cerámica española, en los últimos años se vive un periodo de crisis e incertidumbres para el sector, el cual ha pasado a una producción inferior a la mitad en menos de tres años. Dicha crisis también puede abrir nuevas oportunidades para el sector, mediante el desarrollo y fabricación de baldosas más respetuosas con el medio ambiente, baldosas ecológicas (3,4).

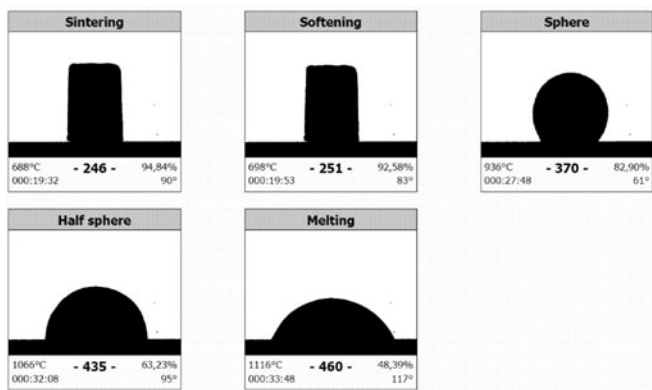
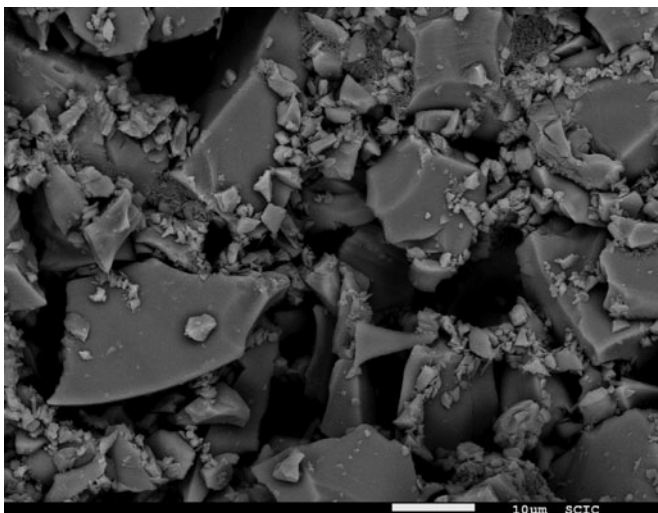
En el caso del soporte cerámico de gres porcelánico, está constituido por una pasta procedente del proceso de atomización y cuyos componentes principales son: arcillas, feldespatos y cuarzo. Actualmente, es necesaria la utilización de arcillas de naturaleza caolinítica, muchas veces procedentes de terceros países (Ucrania, Reino

Unido) y de feldespatos sódico-potásicos, también importados (Turquía). Con dicha composición se consigue una alta estabilidad dimensional y también un alto grado de gresificación (muy baja porosidad). La introducción del vidrio reciclado en la pasta, puede aportar la fundencia complementaria al feldespato, junto con los lodos procedentes del reciclado del proceso industrial, así como también, se puede regular la estabilidad de la pasta, mediante la introducción de la chamota del reciclado del tiesto del gres porcelánico (5-15). Además algunos trabajos consideran que la introducción del residuo de vidrio reciclado en la formulación del gres porcelánico puede reducir la temperatura de sinterización (16,17).

El vidrio reciclado puede proceder de diversas fuentes, como puede ser vidrio plano, vidrio de botella, procedente de lámparas, de pantallas de televisión, etc. De cara a su introducción en el campo de la fabricación de baldosas cerámicas, se requiere que presente unas determinadas características, es decir que sea abundante y que tenga una constancia y homogeneidad en su composición. Por ello,

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FRX DEL RESIDUO DE VIDRIO PROCEDENTE DEL RECICLADO DE UN VIDRIO PLANO.

Componente	Concentración (% en peso)
SiO ₂	73,2
Al ₂ O ₃	0,85
Na ₂ O	12,6
MgO	3,75
P ₂ O ₅	0,013
SO ₃	0,20
K ₂ O	0,30
CaO	8,94
TiO ₂	0,05
Fe ₂ O ₃	0,097

**Figura 1** Análisis del comportamiento térmico del residuo procedente de vidrio plano, mediante la microscopía de calentamiento.**Figura 2.** Micrografía MEB de una muestra de residuo de vidrio de naturaleza sódico-cálcica.

se lleva a cabo la recogida selectiva, la clasificación, los pertinentes tratamientos y el control de calidad del vidrio para su posterior uso como materia prima en la industria cerámica. Su clasificación viene determinada básicamente por la composición y por la distribución granulométrica.

El objetivo general del trabajo ha sido la obtención de una baldosa ecológica integral, formulando para ello el soporte cerámico ecológico, con un alto contenido de materias primas reciclables, que a su vez, son subproductos de varias tipologías de residuos procedentes de distintos sectores, como son: residuo de vidrio reciclado, chamota procedente del tiesto molturado de gres porcelánico crudo y cocido. También se han formulado un engobe a partir de la chamota procedente de la producción de gres porcelánico y vidrio reciclado de naturaleza sódico-cálcico así como también un esmalte satinado desarrollado a partir de vidrio reciclado de diferente naturaleza.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología seguida ha consistido en formular composiciones de pastas de gres porcelánico a partir de mezclas de arcillas de naturaleza caolinítica (40-45% en peso), feldespato (30-35% en peso), arena feldespática (5-10%), junto con la introducción de materiales reciclados (15-20%). Dicho reciclado contiene vidrio de naturaleza sódico cálcico, chamota procedente de la recuperación del tiesto generado de soportes de gres porcelánico y testillo crudo.

Por otra parte, se ha analizado la composición química mediante la fluorescencia de rayos x (FRX) del residuo del vidrio procedente del reciclado. También se ha analizado la variación dimensional y de viscosidad durante un ciclo térmico de una muestra de vidrio reciclado mediante la microscopía de calentamiento. Y por último, en vistas de comprobar su homogeneidad, se ha llevado a cabo la observación mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, realizando también el correspondiente microanálisis mediante el detector de energías dispersivas de rayos X (EDX), en los distintos campos de observación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales empleados.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO DE VIDRIO RECICLADO.

El proyecto se ha realizado con el vidrio reciclado sódico-cálcico, en su mayoría procedente del reciclado de vidrio plano, puesto que es el más abundante y nos da una garantía de servicio para el sector cerámico. En primer lugar, se ha analizado el residuo del vidrio procedente del reciclado en vistas de comprobar su homogeneidad. El análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) de la muestra del vidrio reciclado, es el que se indica en la Tabla I.

El comportamiento térmico del vidrio reciclado se ha analizado mediante la técnica de microscopía de calentamiento. El comportamiento del residuo de vidrio durante el tratamiento térmico (rango de temperaturas comprendidas entre 200°C < T

TABLA II. RESULTADOS DEL MICROANÁLISIS REALIZADO SOBRE LA MUESTRA DE RESIDUO DE VIDRIO DE NATURALEZA SÓDICO-CÁLCICA.

Elemento	Peso%	Atómico%	Comp. %	Formula
Na	11.51	10.32	15.52	Na ₂ O
Mg	2.52	2.14	4.18	MgO
Al	0.55	0.42	1.04	Al ₂ O ₃
Si	33.29	24.43	71.22	SiO ₂
Ca	5.75	2.95	8.04	CaO
O	46.38	59.74		

< 1300°C) se observa en la Figura 1. En esta figura se observa la variación dimensional y de viscosidad que sufre la muestra.

La caracterización morfológica y microanalítica del residuo de vidrio reciclado de naturaleza sódico-cálcico se ha llevado a cabo mediante la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) realizando también el correspondiente microanálisis mediante el detector de energías dispersivas de rayos X (EDX). La muestra de vidrio se ha molturado por debajo de 45 μm (Figura 2). Varias muestras de este residuo de vidrio se han analizado en vistas de confirmar su homogeneidad. En todos los campos de observación, muestran una composición química muy regular. (Tabla II).

3.2 Formulación de una pasta cerámica ecológica.

Se han formulado composiciones de pastas de gres porcelánico a partir de mezclas de arcillas de naturaleza caolinítica (40-45% en peso), feldespato (30-35% en peso), arena feldespática (5-10% en peso), junto con la introducción de materiales reciclados (15-20% en peso). Dicho reciclado contiene vidrio de naturaleza sódico cálcico, chamota procedente de la recuperación del tiesto generado de soportes de gres porcelánico y tiesto crudo (Tabla III).

3.3 Caracterización de la pasta cerámica.

3.3.1 ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico de la composición de la pasta formulada a través de la reintroducción de los residuos, se indica en la Tabla IV.

TABLA IV. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FRX DE LA PASTA FORMULADA CON LOS RESIDUOS.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	PPC	SUMA
% Óxidos	4.83	0.50	19.00	68.45	0.09	1.33	0.88	0.68	0.00	0.69	3.55	100

TABLA V. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FRX DE LA PASTA CERÁMICA ESTÁNDAR.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	PPC	SUMA
% Óxidos	4.33	0.48	19.15	68.78	0.10	1.32	0.68	0.67	0.00	0.65	3.83	100

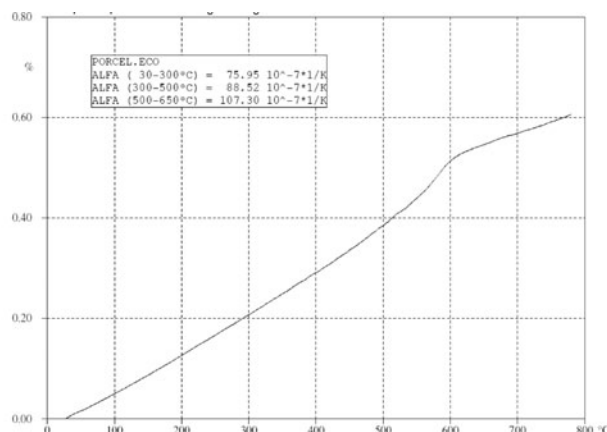


Figura 3. Curva dilatométrica correspondiente a la pasta ecológica formulada a través de la Tabla III.

TABLA III. FORMULACIÓN DE LA PASTA CERÁMICA ECOLÓGICA. RESULTADOS EN % EN PESO.

Arcillas + Caolines	40-45%
Feldespato	30-35%
Arena feldespática	5-10%
Reciclado (vidrio, chamota y tiesto crudo)	15-20%

A título comparativo, se muestra, en la Tabla V la composición química de una pasta cerámica convencional.

Si comparamos la composición química de la pasta cerámica ecológica (Tabla IV) con la composición química de una pasta cerámica convencional (Tabla V) vemos que sus composiciones son muy próximas. En la composición de la pasta cerámica ecológica se observa la presencia de una mayor cantidad de sodio procedente de la introducción del vidrio reciclado de naturaleza sódico-cálcico en su formulación el cual es más fundente y puede mejorar así la fundencia de la pasta (16,17). Por otra parte también se observa en dicha composición la práctica ausencia de agentes cromóforos (como pueden ser el titanio o el hierro), por lo que no va a interferir en la blancura de dicha pasta cerámica.

3.3.2 ANÁLISIS DILATOMÉTRICO.

En aras de poder compatibilizar los coeficientes de dilatación térmica de la pasta cerámica desarrollada con el engobe y los esmaltes, se ha realizado una curva dilatométrica sobre una probeta de composición indicada en la Tabla III, cuyo resultado se indica en la Figura 3.

3.3.3 DIAGRAMA DE GRESIFICACIÓN

El diagrama de gresificación correspondiente a la pasta formulada, se muestra a través de la Figura 4. En dicha figura, se puede observar las características físicas de dicha pasta. Así se han diseñado pastillas con dicha formulación que han sido prensadas a una presión de 360 kg/cm², con una densidad aparente de 2,056 g/cm³ después de cocida y a temperaturas superiores a 1165°C, temperatura a partir de la cual gresifica la pasta, manifiesta una contracción lineal de un 7,56%, junto con un 0,28% de absorción de agua. Estos valores se mantienen prácticamente constantes (en lo que respecta al % de contracción lineal) hasta 1190°C, mientras que el % de absorción de agua disminuye hasta valores cercanos al 0,06%, como puede observarse en la misma figura 4.

3.3.4 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA.

El análisis de distribución de tamaños de partículas correspondientes a la pasta ecológica después del proceso de atomización se ha realizado mediante la técnica del análisis mediante difracción láser, cuyos resultados se muestran en la Figura 5. A partir de los datos de la gráfica se puede observar que se obtiene una curva convencional de distribución granulométrica para este tipo de pastas cerámicas de naturaleza de gres porcelánico, adecuadas para conseguir una óptima prensabilidad con las mismas.

3.3.5 ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA MECÁNICA

Se han determinado también los valores de la resistencia mecánica en crudo y en cocido sobre pastillas prensadas con dicha composición. Así, para las plaquetas crudas y secas, los valores alcanzados de la resistencia a la flexotracción en promedio ha sido de 3,62 N/mm², estando en el rango de los valores que marca la norma para este tipo de productos (2,5-4,5 N/mm²). También hay que destacar que este valor obtenido de resistencia mecánica en crudo es superior al valor de resistencia mecánica de una pasta cerámica convencional de gres porcelánico. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI.

3.4 Formulación de un engobe-esmalte y un esmalte satinado, para la pasta de gres porcelánico ecológica.

Se ha desarrollado un tipo de engobe-esmalte además de un esmalte "satinado", a partir del residuo del vidrio reciclado y de la chamota, junto con otros componentes, como se muestra en la Tabla VII. Se puede observar en dicha tabla de que en el caso del engobe-esmalte, el residuo de vidrio utilizado es el procedente del reciclado de vidrio plano (vidrio sódico-cálcico), mientras que para la formulación del esmalte, se han introducido dos tipos diferentes de residuos de vidrio

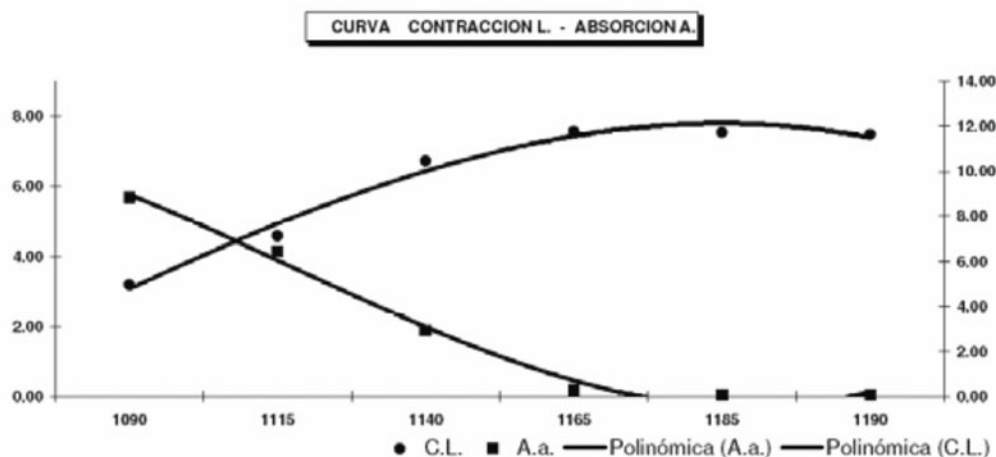


Figura 4. Diagrama de gresificación y variables tecnológicas correspondientes a la pasta ecológica formulada, según la composición indicada en la Tabla III.

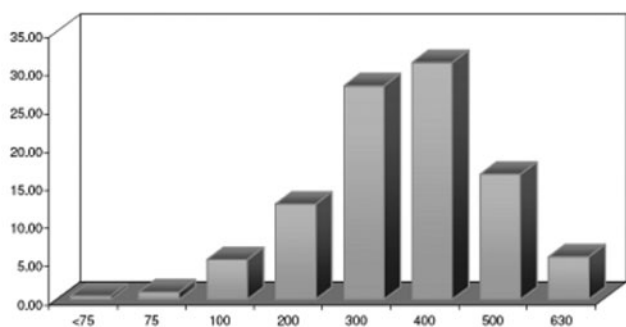


Figura 5. Distribución de tamaños de partículas correspondientes a la pasta ecológica formulada después del proceso de atomización.

reciclado: el residuo de vidrio reciclado de referencia 1, el cual es un residuo procedente de vidrio plano, de naturaleza sódico-cálcico, y un residuo de vidrio de referencia 2, de naturaleza de borosilicato.

3.5 Análisis químico del engobe-esmalte

Se ha llevado a cabo el estudio teórico de los contenidos de los constituyentes para el caso del engobe-esmalte y del esmalte satinado, que se indican en la Tabla VIII.

3.6 Evaluación del grado de reutilización de residuos en la baldosa cerámica ecológica

Se ha realizado el análisis del grado de reutilización de residuos para la confección de las baldosas ecológicas, indicando lo siguiente:

En la formulación de la pasta cerámica de gres porcelánico, se ha podido disminuir en un 16% la utilización de materias primas, procedentes de recursos naturales (extracción de minas) Así mismo, se ha podido alcanzar un 50% en la reducción de aguas limpias y se ha podido disminuir un 20% en el consumo de energía, haciendo todo ello, un balance total de un 86% de reducción en el uso de recursos naturales y energéticos. En la Figura 6, se muestra un esquema representativo de la distribución de los ahorros alcanzados de recursos naturales y energéticos, a través de la presente actuación.

A continuación se explica detalladamente el estudio de ahorro de recursos naturales en la formulación de un engobe-esmalte y un esmalte satinado:

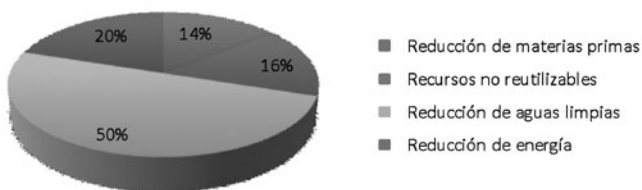


Figura 6. Distribución del grado de ahorro de recursos naturales y energéticos en el desarrollo del soporte cerámico.

Tabla VI. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN DE LAS PROBETAS CRUDAS, PENSADAS EN FORMA DE PASTILLA, CORRESPONDIENTES A LA FORMULACIÓN DE LA PASTA ECOLÓGICA.

Muestra	L (mm)	A (mm)	E (mm)	R _{mc} (N/mm ²)
1	50.00	40.60	7.50	3.60
2	50.00	40.60	7.30	3.64
3	50.00	40.60	6.90	3.57
4	50.00	40.60	7.30	3.76
5	50.00	40.60	7.00	3.42
6	50.00	40.60	8.00	3.74

Tabla VII. FORMULACIÓN DEL ENGOBE-ESMALTE Y DEL ESMALTE SATINADO. RESULTADOS EN % EN PESO.

Engobe-esmalte (GCE-001-10-30)		Esmalte satinado (GCE-001-10-67)	
Residuo de vidrio reciclado	10%	Residuo de vidrio reciclado-1	10%
Chamota	11%	Residuo de vidrio reciclado-2	5%
Arcilla hyplast-67	25%	Arcilla hyplast-67	15%
Caolín	13%	Caolín	10%
Zircosil five	7%	Zircosil five	8%
Cuarzo	10%	Cuarzo	16%
Carbonato cálcico	10%	Carbonato cálcico	21%
Feldespató sódico	14%	Feldespató sódico	13%
Cmc	0.1%	Óxido de cinc	2%
KD-8040 (zschimmer)	0.3%	Cmc	0.2%

Tabla VIII. ANÁLISIS QUÍMICO DEL ENGOBE-ESMALTE Y DEL ESMALTE SATINADO. RESULTADOS EN % DE ÓXIDOS.

ENGOBE-ESMALTE CGE-001-10-30		ESMALTE SATINADO CGE-001-10-67	
Na ₂ O	2.48	Na ₂ O	2.62
K ₂ O	1.31	K ₂ O	0.77
CaO	6.97	CaO	13.22
MgO	0.58	MgO	0.48
ZnO	-	ZnO	1.99
BaO	-	BaO	-
Al ₂ O ₃	16.13	Al ₂ O ₃	9.89
SiO ₂	62.19	SiO ₂	55.27
B ₂ O ₃	-	B ₂ O ₃	0.53
ZrO ₂	4.52	ZrO ₂	5.09
TiO ₂	0.68	TiO ₂	0.30
Fe ₂ O ₃	0.59	Fe ₂ O ₃	0.29
P.C.	4.55	P.C.	9.55

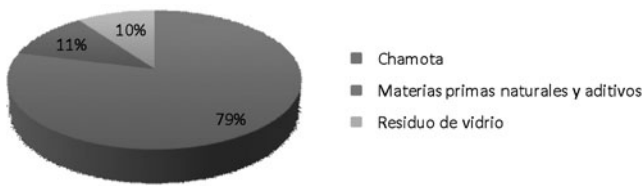


Figura 7. Distribución de residuos introducidos en el desarrollo de un engobe-esmalte.

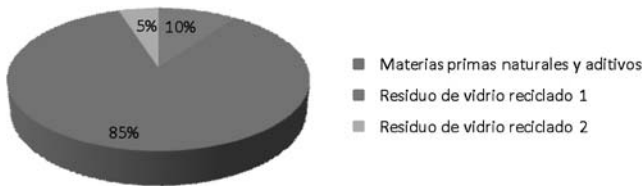


Figura 8. Distribución de los porcentajes de residuo de vidrio procedente del reciclado utilizado, junto con las materias primas naturales utilizadas.

En primer lugar, el engobe-esmalte se ha formulado con un 11% en peso de chamota molturada procedente de la fabricación de baldosas de gres porcelánico y un 10% en peso de residuo procedente del vidrio reciclado. Así, se ha introducido un total del 21% en peso de materiales procedentes del reciclado. (Figura 7).

En la formulación de un esmalte satinado, se ha introducido la cantidad de un 10% en peso de residuo de vidrio reciclado, de naturaleza sódico-cálcico (vidrio 1 en la Tabla VII) y un 5% en peso de vidrio de naturaleza borosilicato (vidrio 2 en la Tabla VII), haciendo un total de un 15% de introducción de producto reciclado, Figura 8.

4. CONCLUSIONES

A partir de los estudios realizados para la obtención de las baldosas ecológicas, podemos concluir lo siguiente:

Se han formulado y obtenido soportes cerámicos de alta gresificación (porosidad inferior al 0.1%) como soportes de gres porcelánico, a partir de la introducción de vidrio procedente del reciclado, junto con chamota y lodos. Además, dichos soporte han presentado una resistencia mecánica ligeramente superior a la exigida por las normas para las baldosas de gres porcelánico.

Se ha desarrollado un engobe-esmalte para los soportes de gres porcelánico, con la introducción de vidrio procedente del reciclado y chamota. También se ha podido desarrollar un esmalte satinado, a partir de vidrios reciclados de diferente naturaleza: un vidrio de composición sódico-cálcico (10% en peso) y otro de composición borosilicato (5% en peso).

Con todo ello, se ha podido obtener industrialmente, una baldosa cerámica ecológica integral, en la que se ha conseguido la reintroducción de residuos hasta el 80% en la composición del soporte, con características técnicas similares al gres porcelánico convencional.

REFERENCIAS

- [1] Raimondo M., Zanelli C., Matteucci F., Guarini G., Dondi M., Labrincha J.A., Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, 33, (615-623), 2007.
- [2] García-Ten J., Mallol G., Bou E., Silva G., Fernández J., Molina A., Romera J., Recycling marble working wastes in manufacturing ceramic products. II Ceramic wall tile manufacture. *Ceramic Forum International*, DKG 80(10), (30-32), 2003.
- [3] Rebollo J.M., Corma P., Modelo para la determinación de aspectos e impactos medioambientales en el sector cerámico, *EDICERAM*, 1, (19-37), 2000.
- [4] Enrique J.E., Monfort E., Ferrando F., Agramunt J.V., Gestión de vertidos en la fabricación de baldosas cerámicas, *Técnica Cerámica*, 246, (478-485), 1996.
- [5] Leonilli C., Bondioli F., Veronesi P., Romagnoli M., Manfredini T., Pellacani G.C., Cannillo V., Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, (785-793), 2001.
- [6] Raupp-Pereira F., Hotza D., Segadaes A.M., Labrincha J.A., Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products, *Ceram. Int.*, 32, (173-179), 2006.
- [7] Rambaldi E., Esposito L., Tucci A., Timellini G., Recycling of polishing porcelain stoneware residues in ceramic tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (3509-3515), 2007.
- [8] Kara A., Ozer F., Kayaci K., Ozer P., Development of a multipurpose tile body: Phase and microstructural development, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, (3769-3782), 2006.
- [9] ENCICLOPEDIA CERÁMICA, Escribano P., Carda J.B. y Cordoncillo E., Vol. I, II y III, Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2001.
- [10] Monfort E., García-Ten J., Velasco P., Monzó M., Mestre S., Jarque J.C., "Reciclado de tiesto para composiciones de pavimento y revestimiento rojo (II)", *Técnica Cerámica* 293, 629-633, (2001).
- [11] Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., CRT glass state of the art A case study: Recycling in ceramic glazes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (1623-1629), 2007.
- [12] Matteucci F., Dondi M., Guarini G., Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.*, 28, (873-880), 2002.
- [13] Luz A.P., Ribeiro S., Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures, *Ceram. Int.*, 33, (761-765), 2007.
- [14] Monfort E., García-Ten J., Velasco P., Monzó M., Mestre S., Jarque J.C., Reciclado de tiesto para composiciones de pavimento y revestimiento rojo (I), *Técnica Cerámica* 292, (450-458), 2001.
- [15] Mestre S., Sánchez E., García-Ten J., Sánchez J., Soler C., Portolés J., Sales J., Utilización de la teoría de Kubelka-Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 41(1), (429-435), 2002.
- [16] Carbonchi C., Danasino P., Loric R., Riveriti R., Impiego di fondenti additivati con vetro in un impasto da gres porcellanato, *Ceram. Inf.*, 426, (580-587), 2003.
- [17] Tuccia A., Esposito L., Rastellia E., Palmonaria C., Rambaldib E., Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, (83-92), 2004.

Recibido: 01/03/2012

Aceptado: 11/04/2012