

Acción fundente de cenizas de glicerina de biodiésel en pastas cerámicas

I. IGLESIAS, M. AINETO, R. SORIANO, A. ACOSTA

Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha.
C/ Camilo José Cela s/n. 13071 CIUDAD REAL. Tlf. 926 29 53 00 e-mail. Isabel.Iglesias@uclm.es

Las cenizas de glicerina de biodiésel son unas cenizas residuales generadas en la combustión de la glicerina que se obtiene como subproducto en la fabricación de biodiésel. El objetivo de este trabajo es comprobar su acción fundente en pastas cerámicas. Para ello se ha realizado la caracterización mineralógica y química de dichas cenizas y de unas pastas cerámicas destinadas a la fabricación de gres, así como el estudio de su comportamiento térmico. Se han formulado diferentes mezclas adicionando cenizas de glicerina a la pasta cerámica en un 5, 7 y 10 % en peso. Estas mezclas se han estudiado con el microscopio de calefacción de manera comparada y se concluye que la ceniza actúa como fundente de la pasta cerámica reduciendo su temperatura de sinterización en más de 100°C, lo cual en un proceso industrial se traduciría en un ahorro energético en la cocción y en la valorización de un residuo al considerarlo como una materia prima secundaria, además de obtener un beneficio medioambiental al reutilizar un residuo evitando su vertido.

Palabras clave: cenizas de glicerina de biodiésel, residuos, cerámica, microscopio óptico de calefacción

Biodiesel ashes melting action into ceramic

Biodiesel glycerin ashes are residual ashes generated in the combustion of glycerine that is produced as a by-product in the manufacture of biodiesel. The aim of this work is to check their flux action in ceramic fabrics. In order to do so, both mineralogical and chemical characterisation of these ashes and some ceramic pastes, used in stoneware, has been performed, as well as an assessment of its thermal behaviour. Different mixtures of biodiesel ceramics adding ashes to a paste in a ceramic 5, 7 and 10% by weight have been used. Such mixtures have been studied with a hot stage microscope and it can be concluded that the ash acts as a flux of the ceramic paste reducing its sintering temperature in more than 100 °C, which in an industrial process would result in energy savings in the firing process and valorisation of waste it as a secondary raw material, in addition to obtaining an environmental benefit reusing waste products and preventing its dumping.

Keywords: Biodiesel glycerin ashes, waste, ceramics, hot stage microscope

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una proliferación de industrias de biocombustible debido a los incentivos al desarrollo de la energía renovable. El Plan de Energías Renovables de la Unión Europea (1) y en España, el Plan de Fomento de Energías Renovables para el periodo 2000-2010 (2), comparten el objetivo de potenciar el uso de biocombustibles y biomasa por lo que se prevé un aumento de estas industrias en los próximos años. Éstas generan un nuevo tipo de residuos denominados residuos de biomasa y que abarcan una amplia variedad de materiales que, tanto por su carácter novedoso como por su carácter residual, generan la necesidad de estudiarlos y encontrarles una aplicación para así rentabilizar este tipo de actividad industrial y además, evitar el vertido de dichos residuos. Una de las aplicaciones generales de este tipo de cenizas es como fertilizantes y como materia prima en materiales de construcción (3) (4) (5).

Las cenizas de glicerina de biodiésel que se van a estudiar en el presente trabajo tienen su origen en la combustión de la glicerina que se obtiene como subproducto en el proceso de fabricación de biodiésel. Esta glicerina no se obtiene con

un grado de pureza alto por lo que su salida al mercado se ve reducida y una de las alternativas a su vertido es su aprovechamiento como combustible (6). Como resultado de la combustión de esta fase de glicerina se obtienen las cenizas de glicerina de biodiésel estudiadas en este trabajo y que, debido a sus características físico-químicas y a su alto contenido en potasio, podrían usarse como fundentes.

Por otro lado, la industria cerámica atraviesa un momento crítico enfrentándose con la entrada en competencia de otros mercados como el asiático y también a un aumento de los costes energéticos y de las materias primas (7), con lo que se genera la necesidad de emprender acciones innovadoras. Puesto que esta industria admite materiales residuales en su proceso (8) (9) y también se utilizan aditivos (10) para mejorar las propiedades cerámicas y como fundentes para rebajar las temperaturas de cocción, es por esto que las cenizas de glicerina podrían utilizarse como fundentes dentro de una matriz cerámica.

El objetivo de esta investigación es pues, realizar una caracterización de estas cenizas y estudiar su comportamiento

térmico mezcladas con una pasta cerámica para determinar en qué grado actúan como fundente.

El material arcilloso utilizado para este estudio ha sido suministrado por la empresa GRES ALLOZA, S.A. la cual fabrica gres cerámico. Este material procede de Alloza (Teruel) y debido a su alto contenido en caolinita es muy refractario con una temperatura de sinterización de 1300°C. Es por esto, por su refractariedad, que se ha seleccionado para hacer los ensayos, ya que, industrialmente, un ahorro energético a esas temperaturas supone un ahorro económico importante.

Se ha realizado una caracterización mineralógica, química y térmica de las cenizas de glicerina y del material arcilloso. Posteriormente, se han realizado mezclas con distintas adiciones de ceniza (5, 7 y 10 % en peso) en la pasta cerámica y se han estudiado de manera comparada con el microscopio óptico de calefacción.

2. METODOLOGÍA

En primer lugar, se han caracterizado las cenizas de glicerina y las arcillas que se van a utilizar, aplicando las técnicas y análisis que se describen a continuación.

El estudio mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X (DRX). Las muestras se han preparado en polvo, moliéndose en molino de ágata hasta reducir el tamaño de grano a 50 μm . En el caso de la muestra de arcilla, la fracción inferior a 2 μm se ha preparado en agregado orientado y se le ha realizado tratamiento térmico a 550 °C. El difractómetro empleado es Philips, modelo X'Pert MPD y se ha aplicado la longitud de onda de la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Con las muestras en polvo se realizó un barrido entre 3-75 $^{\circ}2\theta$ y con los agregados orientados entre 2-25 $^{\circ}2\theta$. La interpretación de los difractogramas así obtenidos se ha realizado con las fichas de la ASTM (American Society for Testing and Materials) recopiladas por la JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (11) (12) (13).

El análisis químico se ha realizado por fluorescencia de rayos X (FRX) con un equipo Philips, modelo Magix Pro con



Fig. 1. Fotografía de las cenizas de biodiésel.

goniómetro simple basado en medidas de canal. Los análisis realizados son semicuantitativos, realizados sobre pastillas prensadas con un diámetro de 40 mm.

La granulometría de las arcillas se ha determinado por sedimentación en vía húmeda con un equipo Sedigraf Micromeritics, modelo 5400, con un rango de medida entre 300-0.02 μm . La granulometría de las cenizas de glicerina no se ha determinado mediante esta técnica puesto que son solubles en agua, por lo que se ha trabajado en vía seca con tamices.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) se ha llevado a cabo con un horno de grafito marca Setaram, modelo 92-16.18, que alcanza 1600°C, con termopar Pt/Pt-Rh. El equipo se calibra periódicamente con una muestra de sulfato de cobre. Los ensayos se han realizado en atmósfera de aire y argón mezclados en una proporción 1:1, con un caudal de 2 litros/h. La velocidad de calentamiento seguida ha sido de 50°C/min hasta 1400°C. Se han utilizado crisoles de platino en cuyo interior se introducen aproximadamente 30 mg de muestra en polvo, con un tamaño de partícula inferior a 80 μm .

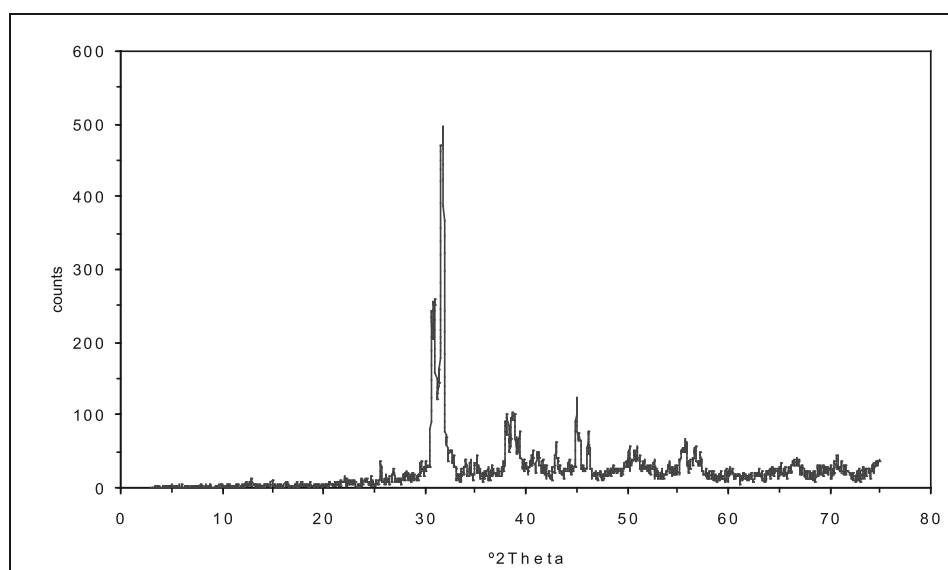


Fig. 2. Difractograma de polvo de las cenizas de biodiésel.

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS CENIZAS DE BIODIÉSEL

FRX	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
% en peso	0,406	0,018	0,172	0,133	0,058	0,282
Ppc*	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	Rb ₂ O	ZrO ₂
46,08	52,599	0,113	0,002	0,005	0,009	0,003

*Ppc: pérdida de peso por calcinación a 1050°C durante una hora en crisol de alúmina.

El comportamiento térmico de las muestras se ha estudiado mediante microscopía óptica de calefacción (HSM) con un horno de la marca Expert System Solutions, modelo Misura. Con la muestra en polvo, con tamaño de grano inferior a 80 µm, se han elaborado, por prensado manual, unas probetas cilíndricas de 3mm de altura y 2.5 mm de diámetro, las cuales se introducen dentro del horno sobre una plaqueta de alúmina colocada encima del termopar. El ciclo de calentamiento ha sido de 50°C/min hasta llegar a fusión, tomándose fotografías cada 5°C. Con los datos obtenidos se han elaborado curvas de sinterización.

Posteriormente a la caracterización de las muestras, se han formulado tres mezclas con adición de cenizas para comparar con la arcilla sin aditivos. Las adiciones han sido de un 5, un 7 y un 10% en peso añadido de ceniza de glicerina al material arcilloso. Estas mezclas se han realizado en seco, y una vez homogenizada la mezcla se ha humectado para la fabricación de probetas cilíndricas para su estudio con el microscopio óptico de calefacción. El estudio del comportamiento térmico de las mismas se hizo siguiendo el mismo ciclo de calentamiento descrito anteriormente y obteniendo imágenes en intervalos de 5°C. Debido a su solubilidad en agua, estas cenizas también podrían añadirse a la pasta cerámica disueltas en el agua de amasado.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de las cenizas de glicerina de biodiésel

Las cenizas de glicerina (Fig.1) son blancas, pulverulentas, de tamaño de grano muy fino (<150 µm), densidad baja, pH=10, muy higroscópicas y solubles en agua. Esta solubilidad permite añadir el producto a una pasta cerámica disuelto en el agua de amasado. El análisis mineralógico (Fig.2) indica que la fase predominante es bicarbonato potásico también conocido como kalicinita. En su análisis químico (Tabla I) destaca el óxido de potasio como elemento predominante, alrededor de un 50% en peso, y la pérdida por calcinación correspondiente al agua y anhídrido carbónico en los que se va descomponiendo la muestra al ser calcinada.

En el termograma obtenido a partir del análisis de ATD-TG (Fig.3) observamos dos picos endotérmicos antes de llegar a 150°C compatibles con deshidrataciones de la muestra ya que ésta es altamente higroscópica. Alrededor de los 200°C presenta dos importantes picos endotérmicos característicos del bicarbonato potásico (14) con su correspondiente pérdida de masa reflejada en la curva del análisis termogravimétrico. El producto que nos queda es carbonato potásico, con un pico endotérmico alrededor de los 850°C, correspondiente a su fusión.

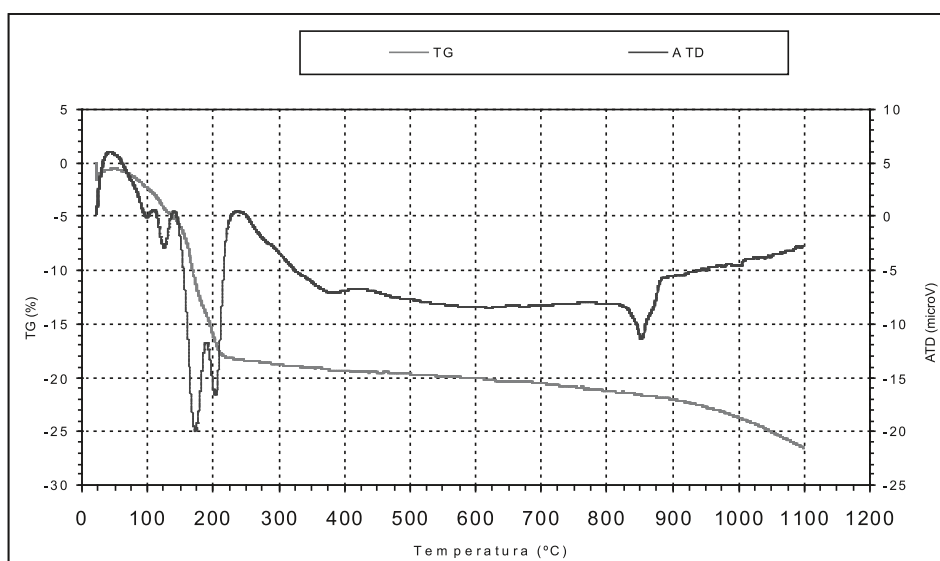


Fig. 3. ATD-TG de las cenizas de biodiésel.

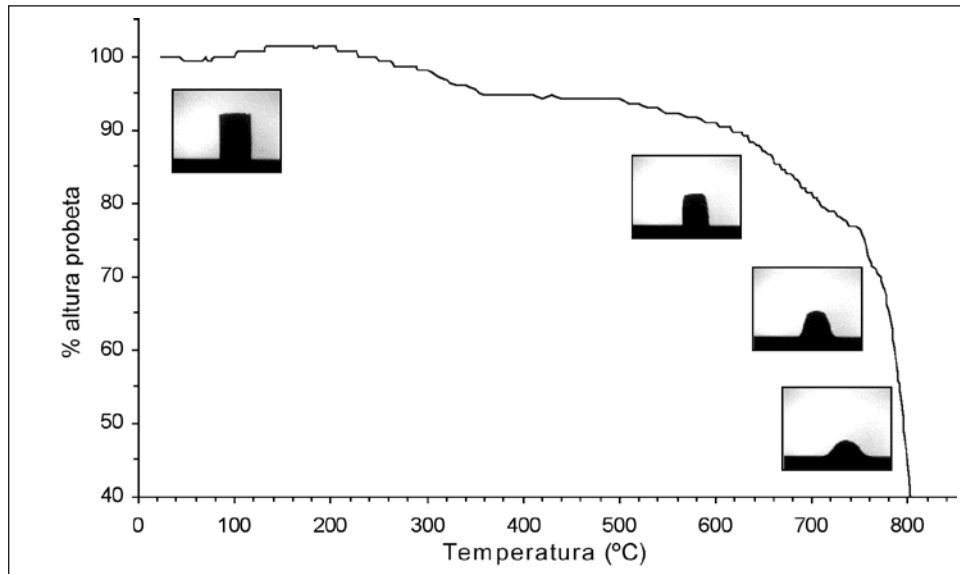


Fig. 4. Curva de sinterización (HSM) de las cenizas de biodiésel.

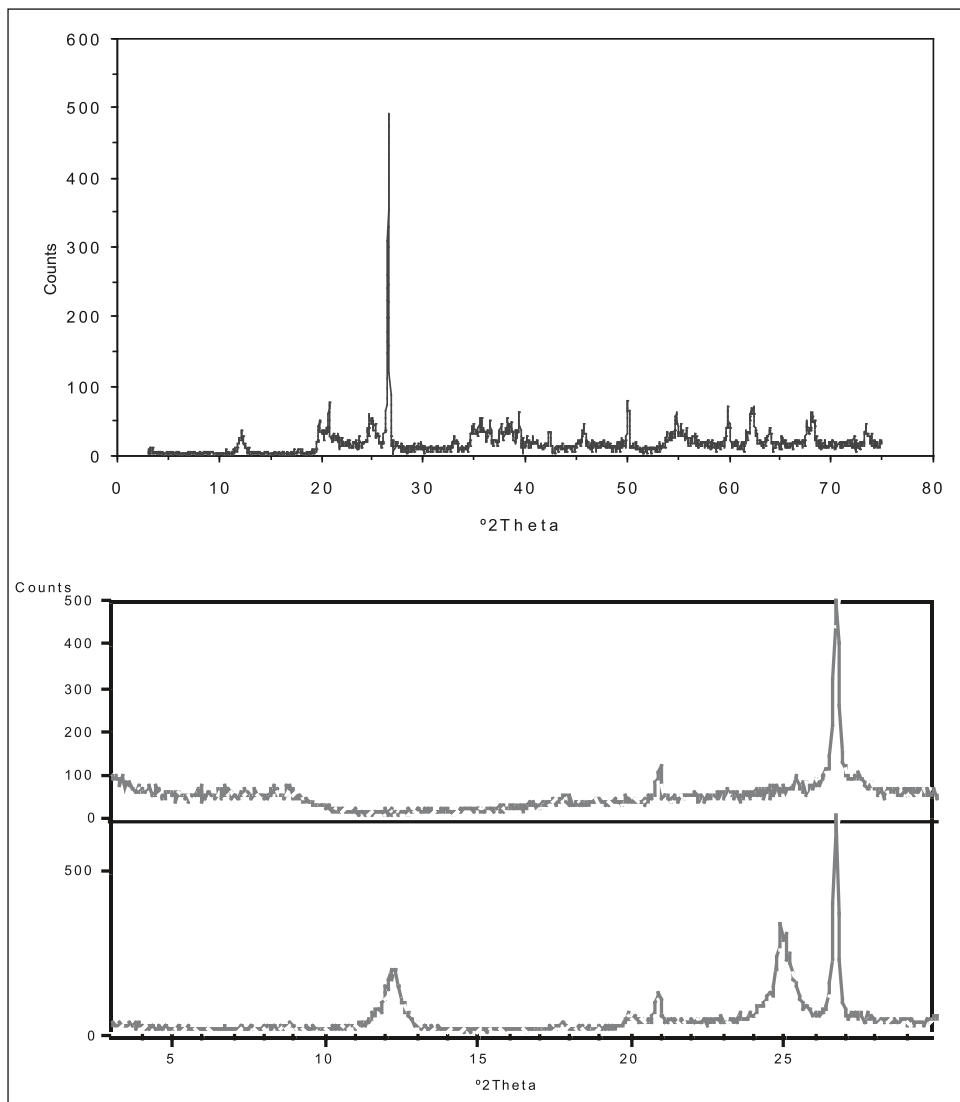


Fig. 6. Difractograma de rayos x de polvo de las arcillas (a) y de agregados orientados (b): el diagrama inferior corresponde al agregado orientado sin tratamiento y el diagrama superior corresponde al tratamiento térmico (550°C) del agregado orientado.

TABLA II. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ARCILLAS

% en peso	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ppc*
ARCILLA	0,11	0,44	32,03	51,16	0,05	0,43	0,95	0,27	1,59	5,01	7,73

*Ppc: pérdida de peso por calcinación a 1050°C en crisol de alúmina

La curva de sinterización obtenida a partir del estudio de HSM (Fig.4) nos muestra una pequeña pérdida de altura de la probeta a temperaturas bajas y a partir de 600°C se reblandece fundiendo a 800°C. La diferencia de temperatura de fusión (800°C) respecto a la temperatura que se registra en el ATD-TG (850°C) se debe a que las técnicas son diferentes y los ensayos se han realizado en diferente atmósfera.

Además, en el microscopio óptico de calefacción se ha introducido una muestra en volumen mientras que en el ATD-TG se ha introducido la muestra en polvo con lo que la relación superficie/volumen de las dos muestras es diferente y puede influir en la temperatura a la que se producen los distintos fenómenos.

3.2 Caracterización del material arcilloso

La pasta cerámica utilizada es una mezcla de arcillas y minerales desgrasantes que en su conjunto presenta un color violáceo (Fig.5) y que se ha caracterizado como "todo-uno".

En el estudio de difracción de rayos x (Fig.6) se observan como fases minerales predominantes el cuarzo y la caolinita que debido a su bajo poder reflectante, y en presencia de cuarzo, no presenta mucha intensidad en sus reflexiones características. Además, hay indicios de feldespato. La composición mineralógica se corrobora con el análisis químico (Tabla II) en el que predominan los óxidos de Si y Al correspondientes a silicatos y aluminosilicatos; el elevado contenido en Al₂O₃ (32 % en peso) y la pérdida por calcinación (7.73 % en peso) nos indica la presencia de una importante cantidad de caolinita en la muestra. A continuación, en orden de importancia, aparecen óxido de hierro (5.01 % en peso) y óxido de titanio (1.59 % en peso) causantes del color en cocción de la pieza.

La gráfica de ATD-TG (Fig.7) es la propia de una



Fig. 5. Fotografía de la muestra arcillosa.

arcilla caolinífera, presenta un pico endotérmico a 500°C que coincide con la desoxidrilación de la caolinita transformándose a metacaolín y alrededor de 980°C un pico exotérmico debido a la formación de otros minerales (espinelas y mullita) (14).

La curva de sinterización obtenida con el HSM (Fig.8) muestra que son unas arcillas refractarias y que no pierden la forma hasta 1400°C, con una contracción total de un 10% aproximadamente.

3.3 Formulación y estudio térmico de mezclas con diferentes adiciones de ceniza de biodiésel

Con los resultados del estudio de microscopía óptica de calefacción de las cuatro mezclas: arcilla sola y arcilla con 5, 7 y 10 % de ceniza de glicerina, se han elaborado curvas

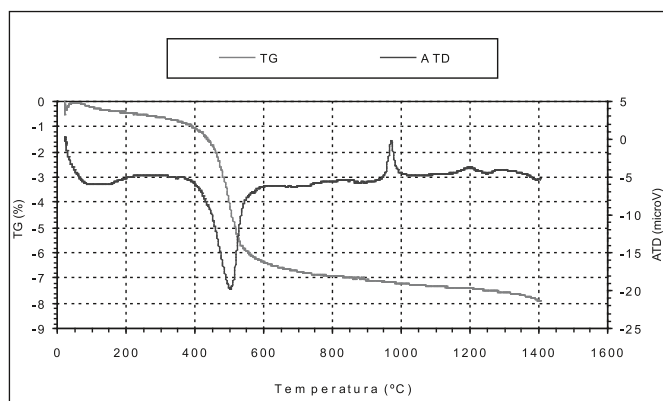


Fig.7. ATD-TG de las arcillas.

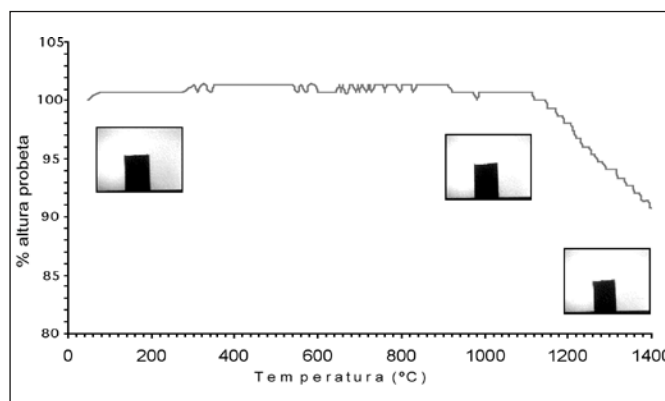


Fig. 8. Curva de sinterización (HSM) de las arcillas.

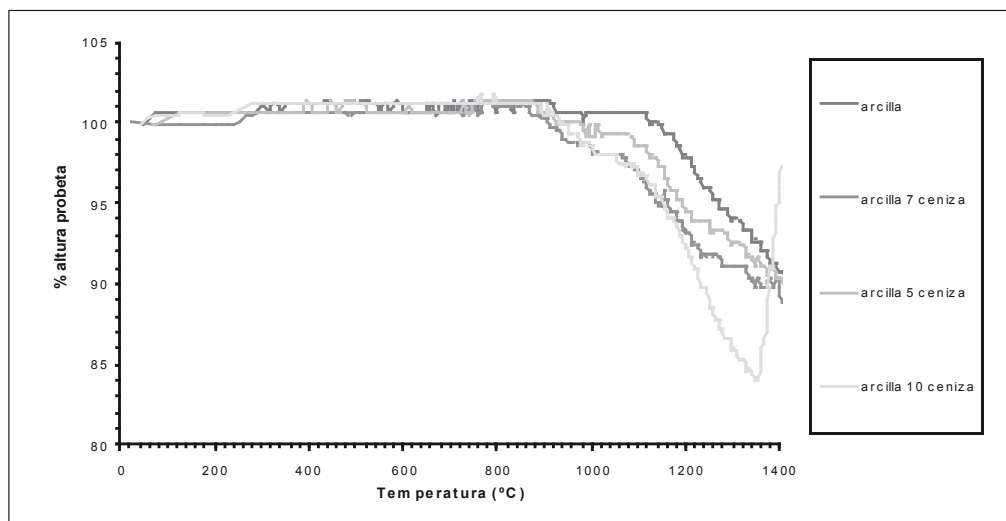


Fig.9. Curvas de sinterización (HSM) de las mezclas de arcilla y cenizas de biodiésel.

de sinterización (Fig.9) en las cuales se pone de manifiesto la acción fundente de las cenizas. Las curvas de la arcilla respecto a las mezclas con ceniza son semejantes pero iniciándose las contracciones 100°C antes. En el caso de la mezcla con un 10% de ceniza añadida, se da una expansión a partir de los 1350°C debido a la fusión parcial del material y escape de gases. Esta mezcla podría dar lugar a deformaciones en las piezas por lo que las adiciones adecuadas serían de 5 y 7% en peso en la que se rebaja de manera importante las temperaturas de cocción y no se llega a expandir.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de estas investigaciones han sido muy satisfactorios ya que ponen de manifiesto el carácter fundente de las cenizas las cuales rebajan la temperatura de sinterización de la pasta cerámica caolinítica ensayada en más de 100°C al adicionarse en un 5% en peso.

Estas cenizas de glicerina tienen un contenido en óxido de potasio superior al 50% y funden alrededor de los 800°C. Su solubilidad en agua permite que la mezcla con la pasta cerámica se pueda realizar tanto por vía seca, como por vía húmeda disueltas las cenizas en el agua de amasado, lo cual ofrece ventajas a la hora de su homogenización. Su pequeño tamaño, en el caso de adicionarse por vía seca, hace que no requieran de ningún tratamiento previo ni molienda.

Se concluye que es viable la utilización de cenizas de glicerina en el proceso cerámico y que su acción fundente supondría un ahorro energético en el proceso de cocción de la fabricación de gres cerámico así como un ahorro en materias primas al prescindir de otros fundentes comerciales. El uso de estas cenizas en un proceso industrial supondría una revalorización de las mismas y rentabilización de las plantas de biodiésel.

Estas investigaciones continúan con la elaboración de probetas cerámicas formuladas con pequeñas adiciones de ceniza de glicerina, con las cuales se pretende estudiar el comportamiento cerámico de las mezclas, esto es, su resistencia mecánica, absorción de agua, color, etc.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa GRES ALLOZA, S.A. la cesión del material arcilloso.

Este trabajo se ha realizado al amparo del Proyecto de Investigación "Investigación de las cenizas de biomasa como materia prima en la fabricación de sinterizados cerámicos" (BIOSINCER), de Referencia PAI08-0205-4225, concedido por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

BIBLIOGRAFÍA

1. European Community Comision. Green Paper: Towards a European Strategy for the security of Energy Supply. (2002)
2. IDEA. Plan de Fomento de las Energías Renovables en España. (1999)
3. J.R. Pels, D.S. De Nie, H.A. Kiel. «Utilization of ashes from biomass combustion and gasification.» 14th European Biomass Conference and Exhibition. París, 17-21. (2005).
4. S. Wang, A. Millar, E. Llamazos, F. Fonseca, L. Baxter. "Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties". Fuel. (2007)
5. X. Elías. "Reciclaje de residuos industriales. Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción". Ed. Díaz de Santos. Madrid. (2000)
6. A. Camacho Nieto. "Caracterización físico-química y estudio de usos de la glicerina cruda". Proyecto Fin de Carrera. UCLM. (2008)
7. E. Criado. "Reflexiones sobre el futuro de la Industria Europea Cerámica". Bol. Soc. Esp. Cer. V. Vol. 46 (1): 39-44. (2007)
8. A. Acosta, I. Iglesias, M. Aineto, M. Romero, J. Ma. Rincón. "Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing". Waste Management, 22 (8), 887-891. (2002)
9. I. Iglesias, M. Aineto, A. Acosta. "Extruded ceramic with the addition of fly ash from IGCC Power Plant". V International Congress Valorisation and recycling of Industrial Waste. Varirei. (2005)
10. J. Giroa, N. Amaro, J. Carvalho, J. Piquer. "Pavimentos y revestimientos porcelánicos con espesor reducido. Revigres Light.". Bol. Soc. Esp. Cer. V. Vol. 48 (2): 99-102. (2009)
11. D.K. Smith, E. Mary, L.G. Berry, P. Bayliss. (JCPDS). "DATA BOOK. Selected Powder Diffraction data for Minerals. First Edition". Philadelphia (U.S.A.). (1974)
12. D.K. Smith, E. Mary, L.G. Berry, P. Bayliss. (JCPDS). "DATA BOOK. Selected Powder Diffraction data for Minerals. First supplement". Philadelphia (U.S.A.). (1974)
13. D.K. Smith, E. Mary, L.G. Berry, P. Bayliss. (JCPDS). "Search Manual. Mineral Powder Diffraction File". U.S.A. (1980)
14. R.C. Mackenzie. "The Differential Thermal Investigation of Clays". Mineralogical Society. London. (1957)

Recibido: 30-1-09

Aceptado: 9-6-09