

Materiales vitrocerámicos del sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir de ceniza de cáscara de arroz

M.I. MARTÍN¹, J.Ma. RINCÓN¹, F. ANDREOLA², L. BARBIERI², F. BONDIOLI², I. LANCELLOTTI² y M. ROMERO¹

¹Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos, Departamento de Construcción, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, IETcc-CSIC. Serrano Galvache, 4, 28033, Madrid, España

²Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente. Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Via Vignolese, 905, 41100, Modena, Italy

En este trabajo se muestran los resultados de un estudio de valorización de la ceniza de cáscara de arroz como materia prima en la obtención de materiales vitrocerámicos. Se ha formulado un vidrio en el sistema base $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ incorporando B_2O_3 y Na_2O para facilitar los procesos de fusión y colado del vidrio. El vidrio se ha caracterizado mediante la determinación de su composición química. Su comportamiento frente a la sinterización se ha llevado a cabo mediante Microscopía de Calefacción (MC). La estabilidad térmica de las muestras y el mecanismo de cristalización preferente se ha estudiado mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD). La mineralogía de los materiales vitrocerámicos se ha llevado a cabo por Difracción de rayos-X (DRX). Los resultados obtenidos muestran que es posible utilizar ceniza de cáscara de arroz para producir materiales vitrocerámicos mediante un proceso de sinterización seguido de cristalización, con nefelina ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) como fase cristalina mayoritaria en el intervalo de temperatura $700^\circ\text{-}950^\circ\text{C}$ y forsterita ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) a temperaturas superiores a 950°C .

Palabras Clave: ceniza de cáscara de arroz, vidrio, vitrocerámico, nefelina, forsterita

Glass-ceramic materials of system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ from rice husk ash

This work shows the results of a valorisation study to use rice husk ash as raw material to develop glass-ceramic materials. An original glass has been formulated in the base system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with addition of B_2O_3 and Na_2O to facilitate the melting and pouring processes. Glass characterization was carried out by determining its chemical composition. Sintering behaviour has been examined by Hot Stage Microscopy (HSM). Thermal stability and crystallization mechanism have been studied by Differential Thermal Analysis (DTA). Mineralogy analyses of the glass-ceramic materials were carried out using X-ray Diffraction (XRD). Results show that it is possible to use ash rice husk to produce glass-ceramic materials by a sinter-crystallization process, with nepheline ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) as major crystalline phase in the temperature interval $700^\circ\text{-}950^\circ\text{C}$ and forsterite ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) at temperatures above 950°C .

Keywords: rice husk ash, glass, glass-ceramic, nepheline, forsterite

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico y social experimentado por el ser humano a lo largo de su evolución ha estado asociado a su capacidad para explotar los recursos energéticos disponibles. El modelo energético actual, basado en la utilización a gran escala de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas), no es sostenible, ya que presenta graves problemas asociados al agotamiento de los recursos energéticos y al deterioro medioambiental provocado por la utilización de estos combustibles. Por tanto, es necesario encontrar fuentes de energía alternativas. En los últimos años se han desarrollado diversos procesos eficientes para convertir la biomasa en energía. Sin embargo, estos procesos no son completamente "limpios" ya que en el proceso de combustión de la materia orgánica se genera un residuo que es necesario tratar.

La ceniza de cáscara de arroz (CCA) es el residuo generado en las plantas de biomasa que utilizan cáscara de arroz como combustible. A nivel mundial, se produce cada año

aproximadamente 480 Mt de grano de arroz que generan 120 Mt de cáscara de arroz. Teniendo en cuenta que la relación ceniza/cáscara de arroz es del 18%, la producción mundial de CCA podría ser de hasta 21 Mt/año.

La ceniza de cáscara de arroz está compuesta fundamentalmente por sílice que, dependiendo de las condiciones de combustión, se encuentra en forma amorfa o cristalina. Por su composición, la CCA se utiliza como fuente de sílice en la industria siderúrgica [1] y como material puzolánico en la industria del cemento [2,3]. En el sector de los materiales cerámicos, en los últimos años se han realizado diferentes estudios de valorización de residuos industriales en pastas cerámicas [4-6] y en concreto, se ha investigado el uso de esta ceniza como materia prima secundaria en la fabricación de productos de loza [7], pigmentos [8], vidriados [9,10], ladrillería [11] y materiales vitrocerámicos en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ [12], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ [13] y de cordierita [14].

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ (CCA).

CCA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
Peso (%)	90,75	0,06	1,20	0,84	1,56	0,16	0,03	0,01	3,62	1,62	0,16

TABLA II. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VIDRIO (% EN PESO).

	Composición teórica	Composición medida por FRX
SiO ₂	46,28	44,18
Al ₂ O ₃	15,23	18,22
CaO	0,61	0,68
MgO	14,93	12,24
K ₂ O	0,80	1,86
Na ₂ O	14,3	17,06
Fe ₂ O ₃	0,08	0,06
TiO ₂	0,02	---
ZnO	0,005	---
PO ₄ ³⁻	1,85	---
SO ₄ ²⁻	0,83	---
MnO	0,08	---
B ₂ O ₃	4,8	5,21
P ₂ O ₅	---	0,48

En este trabajo se muestran los resultados de un estudio cuyo objetivo es la valorización de la ceniza de cáscara de arroz como materia prima en la obtención de materiales vitrocerámicos con propiedades adecuadas para ser utilizados como materiales de construcción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se ha empleado una ceniza procedente de una planta productora de arroz semicocido (Garibaldi 1889, Colussi S.p. A, Milán, Italia). Previamente a su utilización, la ceniza de cáscara de arroz (CCA) se tamizó a un tamaño de partícula < 250 μm. Posteriormente, se formuló un vidrio en el sistema base SiO₂-Al₂O₃-MgO, con incorporación de B₂O₃ y Na₂O (a partir de Na₂CO₃) para facilitar el proceso de fusión. Los reactivos químicos empleados, todos ellos de calidad R.A., han sido Al₂O₃, MgO, B₂O₃ y Na₂CO₃. Los componentes (51,2 g de ceniza; 15,2 g de Al₂O₃; 14,5 g de MgO; 14,3 g de Na₂O y 4,8 g de B₂O₃) se sometieron a mezclado convencional en un mezclador de Turbula durante 30 minutos, con el fin de homogeneizar la mezcla y evitar gradientes de composición. A continuación, la composición se fundió en un horno eléctrico a 1450°C en crisoles silicoaluminosos. En el proceso de fusión se ha utilizado una rampa de calentamiento

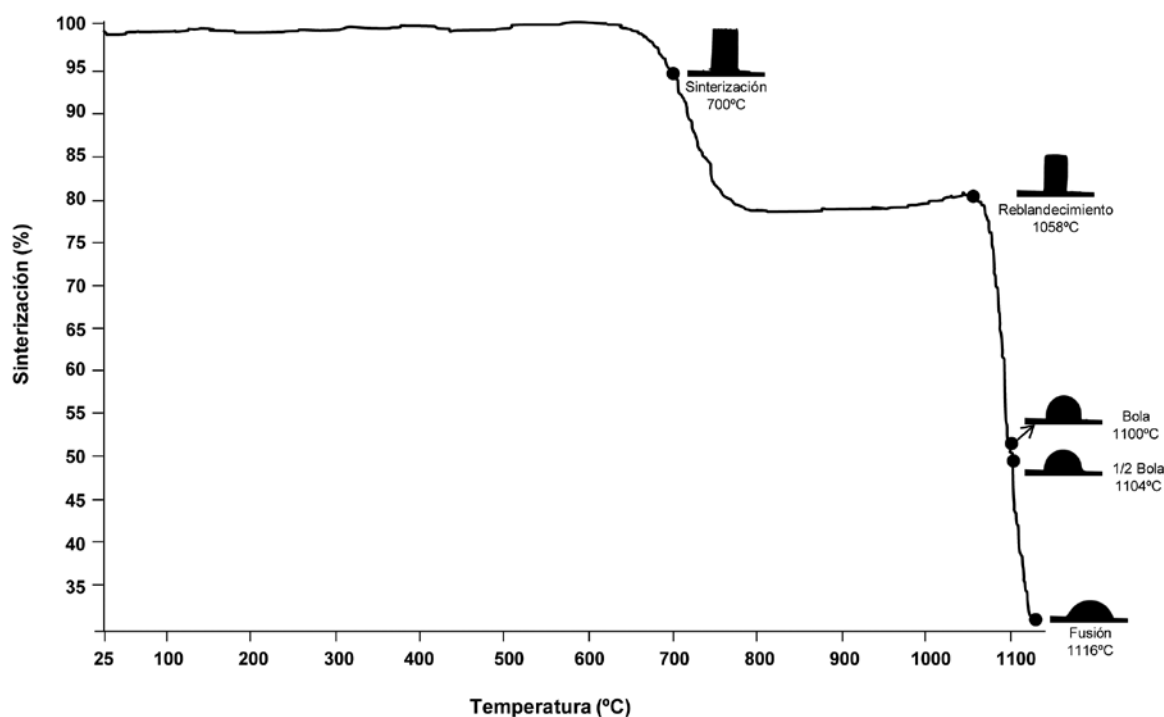


Figura 1. Variación de la sinterización con la temperatura determinada por microscopía de calefacción.

de 10°C/min y un tiempo de permanencia de 2 horas a la temperatura de fusión. El fundido se enfrió bruscamente mediante vertido en agua, obteniéndose de esta forma el vidrio en forma de frita.

La composición química de la ceniza de cáscara de arroz y de la frita se ha determinado por Fluorescencia de Rayos-X (FRX) (modelo ARL ADVANT'XP de Thermo Scientific) y espectroscopía de plasma (ICP) (modelo Liberty 200 de Varian).

El comportamiento del vidrio frente a la sinterización se ha estudiado mediante Microscopía de Calefacción (MC), en un microscopio Misura 3.32 de Expert System Solutions.

Para determinar la estabilidad térmica del vidrio y su mecanismo de cristalización preferente (superficial o en volumen), se ha realizado Análisis Térmico Diferencial (equipo ATD/TG de SETARAM Labsys), tanto en muestras de vidrio en polvo, obtenidas tras molienda (tamaño de partícula < 63 μm), como en fragmentos de vidrio. Los ensayos se realizaron en el intervalo 25°-1450°C, en atmósfera de aire, en crisoles de platino y empleando Al₂O₃ como material de referencia. Como el objetivo final de este estudio es la obtención de materiales vitrocerámicos para su uso como materiales de construcción (pavimento/revestimiento), se ha querido simular el proceso industrial de fabricación de baldosa cerámica, por lo que los ensayos de ATD se han llevado a cabo con una velocidad de calentamiento de 50°C/min.

Para estudiar el desarrollo de las fases cristalinas, muestras de polvo (< 63 μm) y muestras en volumen se cristalizaron a diferentes temperaturas (700°-1000°C) y tiempos (10-60 minutos). Para la obtención de los materiales vitrocerámicos a partir de polvo de vidrio, se prepararon probetas prismáticas de dimensiones 1 cm x 1 cm mediante prensado uniaxial en húmedo (2% de humedad) a 40 MPa, en una prensa semiautomática de laboratorio Mignon-S Nanetti. Después del tratamiento térmico las muestras fueron sacadas del horno y enfriadas hasta temperatura ambiente. La evaluación de la naturaleza amorfa del vidrio tras la fusión, así como el estudio mineralógico de las fases cristalinas desvitrificadas por tratamiento térmico se ha realizado mediante Difracción de Rayos-X (DRX) en un equipo Philips X'PERT MPD, utilizando radiación Cu Kα y operando a 50 kV y 30 mA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla I muestra la composición química de la ceniza de cáscara de arroz. El análisis confirma que la ceniza contiene un alto contenido en sílice pura, estando cada uno del resto de óxidos componentes en porcentajes inferiores al 4%.

En la Tabla II se muestra la composición química teórica del vidrio formulado y la del vidrio obtenido en forma de frita tras el proceso de fusión. Se observa que el contenido en Al₂O₃ en la determinación por FRX es mayor que en la composición teórica, lo que indica que durante el proceso de fusión ha tenido lugar un ataque del fundido a las paredes del crisol silicoaluminoso, dando lugar a la incorporación de Al₂O₃ a la composición del fundido y por consiguiente, a ligeras variaciones en el porcentaje del resto de óxidos.

La Figura 1 presenta la evolución de la sinterización con la temperatura, obtenida por MC. Sobre la curva se han marcado las temperaturas a las que se producen los diferentes cambios geométricos en la probeta, y a partir de éstas se ha

trazado la curva de variación de la viscosidad del vidrio con la temperatura que se muestra en la Figura 2. Se observa que la viscosidad disminuye gradualmente con la temperatura hasta 1050°C y a partir de esta temperatura la viscosidad disminuye bruscamente, de modo que el intervalo entre el punto de reblandecimiento y la temperatura de fusión del vidrio es de sólo 60°C. De acuerdo a este comportamiento, este vidrio se podría clasificar como vidrio "corto", que son aquellos vidrios en los que la amplitud del intervalo térmico de moldeabilidad, delimitado entre las temperaturas correspondientes a 10³ y 10⁶ dPa.s, es inferior a 400°C [15].

Los resultados de ATD para las muestras en polvo (< 63 μm) y las muestras en fragmento de vidrio se muestran en la Figura 3. La temperatura de transición vítrea del vidrio, T_g, es de 605°C. En la curva correspondiente a la muestra en polvo se observan dos picos exotérmicos bien diferenciados que indican la cristalización del vidrio. Los máximos de los picos de cristalización son 762° y 985°C respectivamente. La zona de alta temperatura (> 1200°C) muestra dos procesos endotérmicos que son propios de la formación de fases líquidas. La curva correspondiente a la muestra en fragmento de vidrio no muestra picos exotérmicos, lo que indica que esta muestra es muy estable frente a la cristalización.

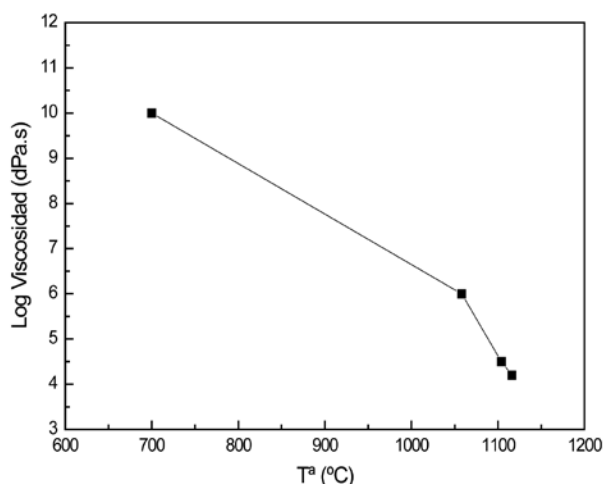


Figura 2. Curva de variación de la viscosidad frente a la temperatura a partir del análisis por Microscopía de Calefacción.

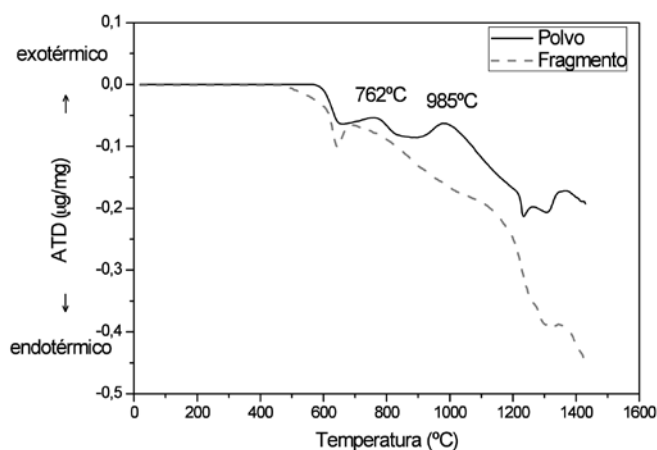


Figura 3. Curvas de ATD del vidrio en polvo y en volumen (25-1450°C, 50 °C/min).

Este comportamiento indica que en posteriores tratamientos térmicos, este vidrio desvitrificará a través de un mecanismo de cristalización superficial y por tanto, el método más adecuado para obtener materiales vitrocerámicos es a través de un proceso de sinterización + cristalización.

En la Figura 4 se muestran los difractogramas de rayos-X del vidrio antes y después de los tratamientos térmicos realizados a 762° y 985°C, durante 60 minutos. El vidrio presenta un difractograma característico de materiales amorfos, en el que no se aprecia ningún pico de difracción. Los difractogramas correspondientes a los tratamientos térmicos realizados sobre fragmentos de vidrio (muestras en volumen), indican que dichos tratamientos no han sido efectivos para promover su desvitrificación, lo que confirma los resultados anteriores de ATD que indicaban una gran estabilidad térmica

de este vidrio frente a un mecanismo de cristalización en volumen. Únicamente en el difractograma del fragmento de vidrio tratado a la mayor temperatura (985°C) se detectan pequeños picos de difracción que indican la presencia de una fase cristalina en baja proporción. Esta fase corresponde a la corteza de cristalización que se forma durante el tratamiento térmico en la superficie de los fragmentos de vidrio. En los difractogramas de las muestras de vidrio en polvo sometidas a los tratamientos térmicos se identifican las fases cristalinas nefelina ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) y forsterita ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$). En la Tabla III se muestra la intensidad de los picos de rayos-X seleccionados para la forsterita ($d=2,46 \text{ \AA}$) y nefelina ($d=3,27 \text{ \AA}$) tras tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas (700°-1000°C) y tiempos (10-60 minutos). Se observa que las fases forsterita y nefelina aparecen simultáneamente tras el

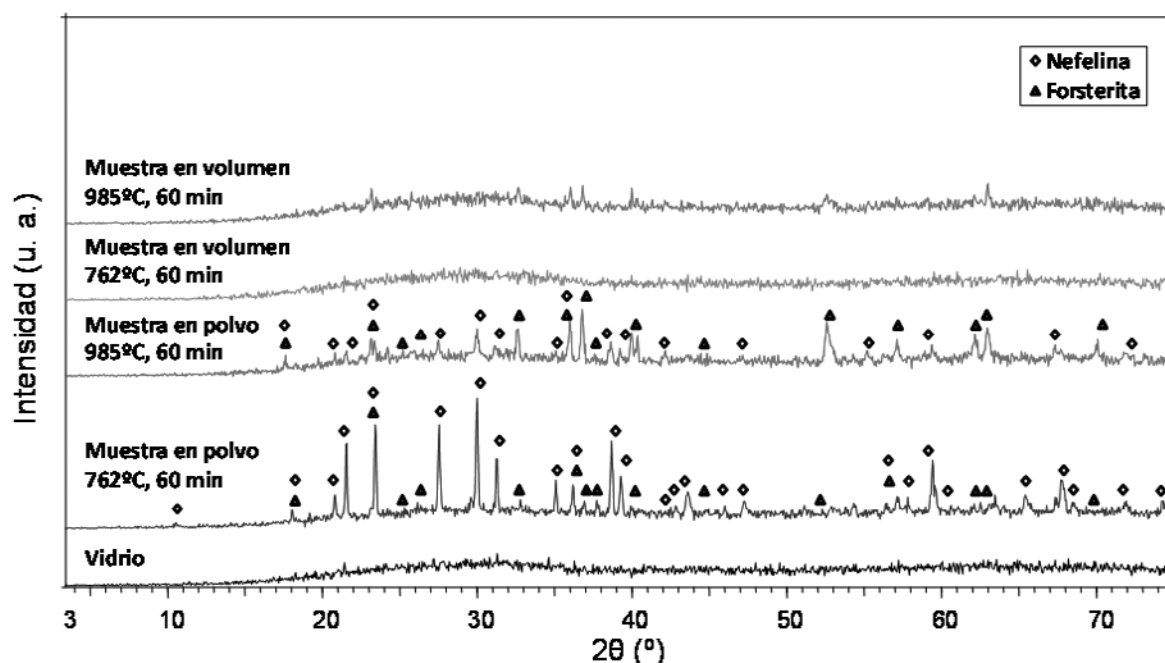


Figura 4. Difractogramas de rayos-X del vidrio antes y después de los tratamientos térmicos realizados ($T = 762^\circ$ y 985°C , $t = 60 \text{ min.}$).

TABLA III. INTENSIDAD DE LOS PICOS DE RAYOS-X SELECCIONADOS PARA LAS FASES FORSTERITA Y NEFELINA, EN LOS DIFRACTOGRAMAS OBTENIDOS TRAS DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Temperatura (°C)	I_{DRX}					
	forsterita ($d=2,46 \text{ \AA}$)			nefelina ($d=3,27 \text{ \AA}$)		
	10 min	30 min	60 min	10 min	30 min	60 min
700	0	0	41	0	0	241
800	93	80	121	247	235	333
950	126	110	147	144	175	196
1000	144	135	165	78	124	117

tratamiento térmico a 700°C/60 min, aunque la nefelina lo hace con mayor intensidad de difracción. Al aumentar la temperatura, el tiempo requerido para que la cristalización comience es menor, de modo que a 800°C es posible detectar la presencia de fases cristalinas tras 10 minutos de tratamiento. En general, la intensidad de los picos de la forsterita aumenta con la temperatura del tratamiento térmico, mientras que por el contrario, la intensidad de los picos de la nefelina disminuye con el aumento de la temperatura. Como resultado de la evolución de la intensidad de difracción de ambas fases, se observa que a 1000°C se produce una inversión, pasando a ser la forsterita la fase de mayor intensidad desde tiempos cortos de tratamiento. Por tanto, se puede concluir que la nefelina es la fase cristalina mayoritaria en el intervalo de temperatura 700°-950°C y la forsterita a temperaturas superiores a 950°C.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran la posibilidad de obtener materiales vitrocerámicos, mediante un proceso de sinterización + cristalización de un vidrio obtenido a partir de un residuo generado en las plantas de biomasa que utilizan cáscara de arroz como combustible, denominado ceniza de cáscara de arroz.

Las fases cristalinas identificadas en los materiales vitrocerámicos son nefelina (Na₂O-Al₂O₃·2SiO₂) como fase cristalina mayoritaria en el intervalo de temperatura 700°-950°C y forsterita (2MgO·SiO₂) a temperaturas superiores a 950°C.

En la actualidad, con objeto de conocer las prestaciones de los materiales aquí investigados, para su uso en pavimentos cerámicos, se está realizando la determinación de sus propiedades tecnológicas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) la financiación del Contrato de la Dra. M.I. Martín (JAEDoc-08-00032) y al Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA) de la Universidad de Castilla-La Mancha (España) por el apoyo experimental en la realización del estudio por DRX.

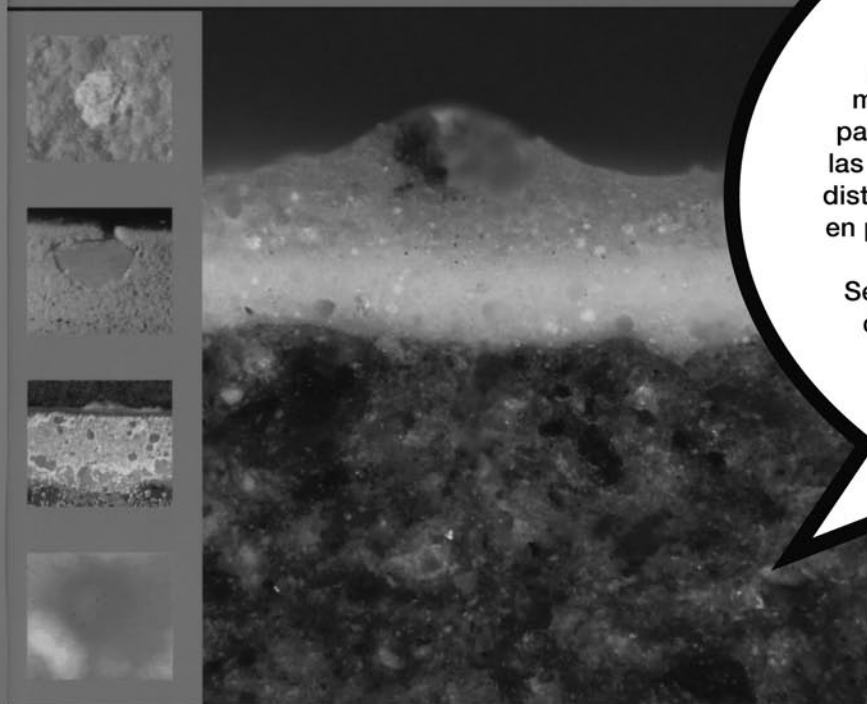
REFERENCIAS

1. Luangvaranunt T., Dhadsanadhep C., Umeda J., Nisaratanaporn E., Kondoh K., Aluminum-4 mass% copper/alumina composites produced from aluminum copper and rice husk ash silica powders by powder forging, *Mater. Trans.*, 51, 4, 756-761 (2010).
2. Cordeiro G.C., Toledo R.D., Fairbairn E.D.R., Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete, *Mater. Struct.*, 42, 983-992 (2009).
3. Ngun B.K., Mohamad H., Sakai E., Ahmad Z.A., Effect of rice husk ash and silica fume in ternary system on the properties of blended cement paste and concrete, *J. Ceram. Process. Res.*, 11, 311-315 (2010).
4. I. Iglesias, M. Aineto, R. Soriano, A. Acosta, Acción fundente de cenizas de glicerina de biodiésel en pastas cerámicas, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 48, 165-170 (2009).
5. A. Filhola, J.J. Blanca, S. Navarrob, S. Grellierb, D. Cretenotc, A. Kunegeld, J.R. Prevoste, Utilización de residuos OVH en la industria cerámica, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 49, 259-264 (2010).
6. S. Mestre, M.D. Palacios, M. Soriano, E. Sánchez, L. Rodríguez, J.F. Núñez, P. Rivera, Utilización de residuos industriales como opacificantes en pastas de gres porcelánico, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 49, 297-302 (2010).
7. Prasad C.S., Maiti K.N., Venugopal R., Effect of substitution of quartz by rice husk ash and silica fume on the properties of whiteware compositions, *Ceram. Int.*, 29, 8, 907-914 (2003).
8. Bondioli F., Andreola F., Barbieri L., Manfredini T., Ferrari A.M., Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr;Zr)SiO₄ ceramic pigment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 3483-3488 (2007).
9. Wattanasiriwech D., Polpuak N., Danthaisong P., Wattanasiriwech S., Use of rice husk ash for quartz substitution in stoneware glazes, *J. Sci. Ind. Res.*, 67, 6, 455-460 (2008).
10. Bondioli F., Barbieri L., Ferrari A.M., Manfredini T., Characterization of Rice Husk Ash and Its Recycling as Quartz Substitute for the Production of Ceramic Glazes, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 93, 1, 121-126 (2010).
11. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Ferrari A.M., Manfredini T., Valorization of rice husk ash as secondary raw material in the ceramic industry, *Proc. 10th Int. Conference of European Ceramic Society (ECERS). Baden-Baden (Germany), 1794-1798 (2007). ISBN: 3-87264-022-4.*
12. Nayak J.P., Kumar S., Bera J., Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 28-30, 1447-1451 (2010).
13. Naskar M.K., Chatteljee M., A novel process for the synthesis of lithium aluminum silicate powders from rice husk ash and other water-based precursor materials, *Mater. Lett.*, 59, 8-9, 998-1003 (2005).
14. Naskar M.K., Chatterjee M., A novel process for the synthesis of cordierite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 13, 3499-3508 (2004).
15. Fernández Navarro J.M., *El Vidrio*, 2003. 3ª edición, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV). Madrid (España).

Recibido: 02/11/2010
Aceptado: 18/07/2011

Introducción a los esmaltes cerámicos

Introducción
a los **esmaltes cerámicos**



Editado por: Alicia Durán

Roberto Hevia, Nicola Centritto,
Pedro Antonio Novaes de Oliveira,
Adriano Michel Bernardin, Alicia Durán

Los objetivos de la obra, pensada como un libro de introducción a los esmaltes y vidriados cerámicos, han sido resumir el estado actual de la técnica del esmaltado en todas sus facetas, desde las materias primas a las técnicas de deposición, pasando por la producción y formulación de las fritas, las propiedades del esmalte en las distintas etapas del procesamiento y los ensayos en planta para su control.

Se han incluido temas de máxima actualidad como los esmaltes vitrocerámicos y el origen de los distintos tipos de defectos que afectan a estos recubrimientos.

PVP
29 €

AS&Adesign

www.asadesign.com
libros@asadesign.com

tel. 964 34 09 36
fax. 964 25 65 83

 COOPERACIÓN
IBEROAMERICANA
CYTED
CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA EL DESARROLLO