

NUEVAS COMPOSICIONES PARA UNA INDUSTRIA CERÁMICA HIPOCARBÓNICA

M. F. Quereda^{(1)*}, M-M. Lorente-Ayza⁽¹⁾, A. Saburit⁽¹⁾, M. Soriano⁽¹⁾, E. Miguel⁽¹⁾, P. Escrig⁽¹⁾, I. Segura⁽¹⁾

**⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España**

1. INTRODUCCIÓN

La reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) es uno de los objetivos clave para alcanzar los retos internacionales orientados a la mitigación del cambio climático (20% de reducción para el año 2020 y 40% para el año 2030). En la Hoja de Ruta hacia una economía hipocarbónica, publicada por la Comisión Europea en 2011, se indican los objetivos de reducción de emisiones para los sectores industriales, entre los que se encuentra el sector cerámico, siendo el objetivo reducir las emisiones de CO₂ entre un 34% y un 40% en el año 2030, y entre un 83% y un 87% en el año 2050. En dicho contexto, el presente trabajo muestra cuatro líneas de experimentación, centradas en la modificación de la formulación de las composiciones de baldosas, para reducir las emisiones de CO₂.

2. COMPOSICIONES DE BAJA TEMPERATURA Y/O DE COCCIÓN RÁPIDA

Esta línea de estudio pretende desarrollar formulaciones de gres, gres porcelánico y azulejo basadas en materias primas y residuos fundentes (compuestos con fósforo y vidrios reciclados), que reduzcan el consumo energético de la etapa de cocción, mediante la reducción drástica de la temperatura de cocción y/o del ciclo de cocción.

Los compuestos con fósforo estudiados han sido los siguientes: hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) [1], ácido fosfórico (H_3PO_4) [2], fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Los vidrios introducidos en las composiciones para reducir la temperatura de sinterización de éstas son vidrio procedente de envases (mezcla de vidrios de diferentes tonalidades), vidrio procedente del rechazo de envases (mezcla de vidrios de diferentes tonalidades, junto con otro tipo de impurezas) y vidrio procedente de lámparas fluorescentes [3]. Tanto los compuestos de fósforo como los vidrios reciclados se han estudiado en diferentes matrices arcillosas: caolín, arcilla blanca nacional y arcilla roja nacional. Para alcanzar reducciones drásticas de la temperatura de cocción las mezclas han consistido en un 50% de matriz arcillosa y un 50% de material fundente.

En la Tabla 1 se muestran algunas de las composiciones formuladas, concretamente las que incorporaban hidroxiapatita y vidrio de lámparas fluorescentes. Los diagramas de gresificación de estas composiciones se muestran en las figuras 1 y 2. Las composiciones con hidroxiapatita proporcionan resultados en principio sorprendentes ya que las de mayor fundencia son las que incorporan caolín (materia prima de elevada refractariedad), especialmente aquella en la que el caolín es el único componente plástico. Esta composición (HA-C) es la única de esta serie que presenta una fundencia elevada. Sin embargo, proporciona contracciones muy elevadas como consecuencia de su mal comportamiento en el prensado (densidad aparente en seco de $1,29 \text{ g/cm}^3$). En lo que respecta a las composiciones con vidrio, la que mejores resultados proporciona es la que contiene arcilla blanca nacional (VF-AB) ya que gresifica a bajas temperaturas con contracciones de cocción moderadas. Esto se debe a que presenta una elevada porosidad cerrada, posiblemente como consecuencia de la alta proporción de vidrio. Se ha completado la caracterización de esta composición, determinando su tendencia a deformar por piroplasticidad y el resultado obtenido es similar al de las composiciones actuales de gres de cocción roja y gres porcelánico, por lo que esta línea de formulación se considera de gran interés para reducir de forma considerable la temperatura de cocción respecto a las composiciones actuales y, por tanto las emisiones asociadas a la cocción (para esta composición en concreto se reducirían aproximadamente un 25%)

Composición	HA-AB	HA-ABC	HA-AR	HA-C	VF-AB	VF-ABC	VF-AR
Arcilla blanca nacional	50	25	-	-	50	25	-
Caolín	-	25	-	50	-	25	-
Arcilla roja nacional	-	-	50	-	-	-	50
Hidroxiapatita	50	50	50	50	-	-	-
Vidrio lámpara fluorescente	-	-	-	-	50	50	50

Tabla 1. Composiciones basadas en hidroxiapatita y vidrio reciclado de lámparas fluorescentes (% en peso).

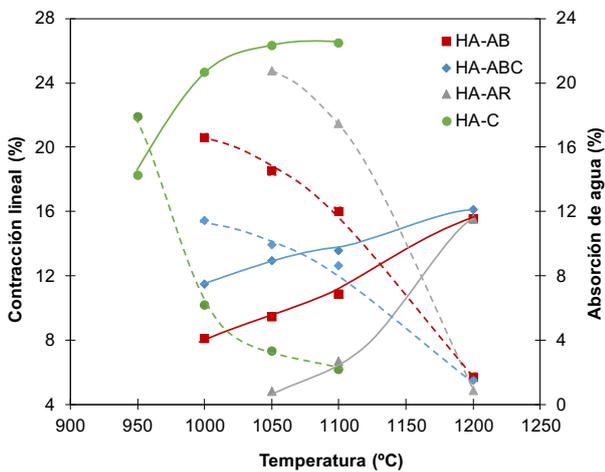


Figura 1. Diagramas de gresificación de las composiciones con hidroxiapatita.

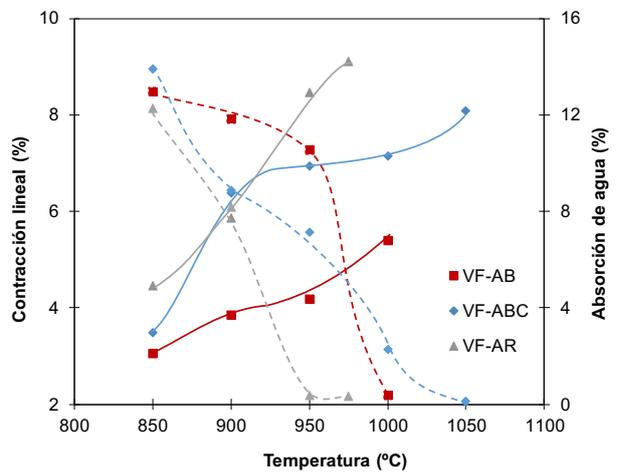


Figura 2. Diagramas de gresificación de las composiciones con vidrios de lámparas fluorescentes.

3. COMPOSICIONES DE AZULEJO SIN CARBONATOS

En esta línea se han formulado composiciones de azulejo exentas de materias primas susceptibles de desprender CO₂ por descomposición térmica y de menor temperatura de cocción respecto a las actuales, que permitan mantener las propiedades características de los azulejos como la alta estabilidad dimensional, alta porosidad y baja expansión por humedad. Las composiciones formuladas se basan en el empleo de wollastonitas [4] y por otro lado, en la incorporación de materias primas de elevada fundencia para reducir la temperatura de cocción (vidrio reciclado y talco). En la tabla 2 se muestran algunas de las composiciones formuladas y en la tabla 3 los principales resultados de su caracterización. Dado que el coste de las wollastonitas es muy superior al del carbonato cálcico, uno de los criterios empleados para determinar la composición óptima ha sido que la proporción de esta materia prima fuera lo más baja posible, pero sin perjudicar en exceso el comportamiento en la cocción. Por todo ello se ha considerado que la composición óptima es la W13V, la cual, como se muestra en la tabla 3, permite reducir las emisiones de CO₂ asociadas a la cocción prácticamente un 50% respecto a la composición con carbonato empleada como referencia.

Composición	STD	W18	W16V	W10V	W13V
Arcilla blanca nacional	40	40	40	40	40
Arcilla blanca importación	10	10	10	10	10
Caolín	10	10	10	10	10
Carbonato cálcico	15	-	-	-	-
Arena feldespática	25	22	19	25	22
Wollastonita		18	16	10	13
Vidrio lámpara fluorescente	-	-	5	5	5

Tabla 2. Composiciones de azulejo formuladas (% en peso).

Composición	STD	W18	W16V	W10V	W13V
Temperatura (°C)	1140	1140	1100	1100	1100
Contracción lineal (%)	0,2	1,9	2,6	2,6	2,5
Absorción de agua (%)	16,5	10,9	10,8	10,8	11,0
Expansión por humedad (‰)	0,76	0,54	0,79	0,92	0,80
Δ C.L. (40 °C) (%)	0,3	0,5	0,5	0,8	0,7
Emisión CO₂ del CaCO₃ (kg CO₂/m² cocido)	1,37	0,13	0,12	0,06	0,08
Emisión de CO₂ del gas natural (kg CO₂/m² cocido)	2,55	2,13	2,02	2,03	2,04
Reducción de emisiones (%)	-	42	45	47	46

Tabla 3. Propiedades de las composiciones de azulejo formuladas.

4. COMPOSICIONES DE ESMALTES SIN FRITA

En lo que respecta a los esmaltes sin frita, se han obtenido formulaciones con diferentes acabados: brillante, satinado, mate; tanto para baldosas de gres porcelánico como para baldosas de azulejo. Los esmaltes se han basado en el empleo de materias primas de elevada fundencia y que además aportan un amplio intervalo de cocción: nefelina, espodumeno, etc. En la tabla 4 se muestran las composiciones que mejores resultados han proporcionado, la temperatura de cocción, el brillo y el aspecto de los vidriados obtenidos. El empleo de estos esmaltes permitiría reducir las emisiones de CO₂ asociadas al proceso global de fabricación de baldosas cerámicas en porcentajes comprendidos entre el 2 y el 13% aproximadamente (los porcentajes más elevados para las composiciones de azulejo por su mayor proporción de frita).

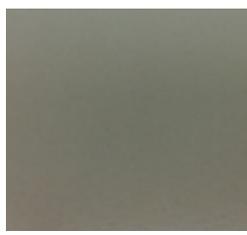
Materia prima	ESM-19 (% en peso)	ESM-11 (% en peso)	ESM-25 (% en peso)	ESM-28 (% en peso)
Wollastonita	14	8	4	7
Nefelina	-	68	35	42
Espodumeno	78	-	30	38
ZnO	-	4	9	5
Circón	-	12	14	-
Caolín	8	8	8	8
T (°C)	1180	1180	1100	1100
Brillo (60°)	6	60	87	27
ASPECTO	Mate semi-transparente	Blanco brillante	Blanco brillante	Mate satinado semi-transparente
				

Tabla 4. Esmaltes formulados.

5. COMPOSICIONES DE ALTA RESISTENCIA MECÁNICA

Por otro lado, se han desarrollado formulaciones de soportes cerámicos de alta resistencia mecánica para reducir el espesor de las baldosas cerámicas. En seco, mediante la introducción de ligantes orgánicos (habitualmente empleados en el sector) en porcentajes en peso comprendidos entre el 0,3 y 0,5% se han obtenido incrementos de resistencia mecánica comprendidos entre el 30 y el 70%, lo cual permitiría reducir el espesor de las baldosas hasta un 30% (y las emisiones de CO₂ globales prácticamente en la misma proporción).

Para aumentar la resistencia mecánica en cocido se ha actuado tanto sobre la composición como sobre las variables de proceso (grado de molienda, condiciones de conformado). El estudio de la influencia de la composición se ha realizado con composiciones de cocción roja, tanto de gres como de azulejo. En las composiciones de gres se ha modificado la fundencia de la composición mediante el empleo de diferentes arcillas de la zona de Villar (presumiblemente como consecuencia del cambio en el contenido de cuarzo). De esta forma es posible aumentar la resistencia mecánica incluso un 80% (Figura 3) y, por tanto, podrían reducirse el espesor y las emisiones de CO₂ un 35%. Esta figura permite concluir que este aumento es consecuencia principalmente de la disminución de la absorción de agua y no del cambio en el contenido de mineral arcilloso y de cuarzo. En las composiciones de azulejo (Tabla 5) se ha modificado el contenido de carbonatos mediante cambios en el contenido de arcilla de la zona de Mas Vell, no observándose cambios importantes en la resistencia mecánica.

Finalmente se ha estudiado la influencia de las condiciones de conformado y del grado de molienda en diferentes tipos de composiciones. Los resultados, que se muestran en la tabla 6, evidencian que podrían reducirse el espesor y las emisiones de CO₂ hasta en un 15% mediante el aumento del grado de molienda. Por el contrario, el aumento de densidad aparente en seco ensayado resulta menos efectivo.

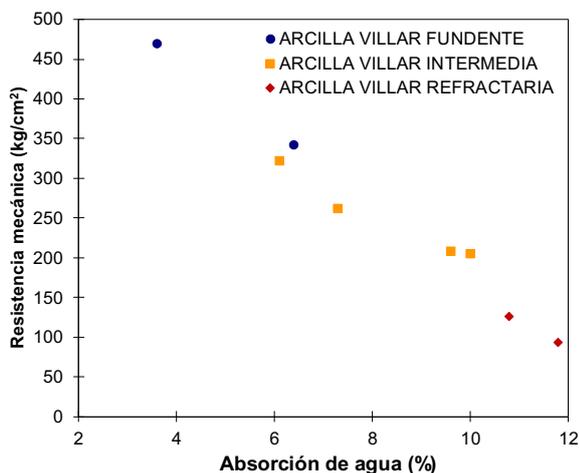


Figura 3. Resistencia mecánica de las composiciones de gres con diferente fundencia

Composición	40M 60V	60M 40V
Contenido de carbonatos (%)	10	15
RM a 1080°C (kg/cm ²)	170	190
RM a 1110°C (kg/cm ²)	190	200

Tabla 5. Resistencia mecánica (RM) de las composiciones de azulejo con diferente contenido de carbonatos.

Composición	Gres cocción roja		Azulejo cocción roja		Azulejo cocción blanca	Gres porcelánico
	Dap	R	Dap	R	Dap	Dap
Variable modificada	Dap	R	Dap	R	Dap	Dap
Variación (g/cm ³ / %)	0,05	4	0,05	4	0,05	0,05
Incremento de RM (%)	10	25	10	30	10	10
RE (%)	5	12	5	14	5	5

Tabla 6. Aumento de resistencia mecánica (RM) y reducción de espesor y de emisiones de CO₂ (RE) mediante la modificación de las condiciones de molienda (residuo sobre tamiz de 63 μm, R) y conformado (densidad aparente en seco, Dap).

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo muestra algunos de los resultados obtenidos en el proyecto “Estrategias de economía circular para una industria cerámica hipocarbónica (CerOh! Strategies)”, cofinanciado por el Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y la Unión Europea a través del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020. Las líneas de estudio que se muestran en este trabajo se encuentran en fase de ejecución ya que este proyecto finalizará en diciembre de 2020.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sokolár, R. et al. The effect of different fluxing agents on the sintering of dry pressed porcelain bodies. *J. Asian Ceram. Soc.*, 5, 290–294. doi: 10.1016/j.jascer.2017.06.001
- [2] Amritphale, S.S. et al. Energy efficient process for making pyrophyllite-based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers. *Ceram. Int.*, 32, 181–187. doi: 10.1016/j.ceramint.2005.02.002.
- [3] Quereda Vázquez, M.F., García Ten, F.J. Saburit Llaudís, A., Soriano Nácher, M. Uso del vidrio procedente del reciclado de lámparas y tubos fluorescentes como fundente en composiciones de soportes cerámicos. *Qualicer 2018: XV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.*
- [4] Bargues, V., Calomarde, F., Orenga, A., García-Ten, J., Quereda, M.F., Mezquita, A. Utilización de la wollastonita en la fabricación de azulejos. *Qualicer 2010: XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.*