

Nucleación y Crecimiento Cristalino en Vidrios Obtenidos a Partir de Lodos EDAR

/ MAITE GARCIA-VALLÈS (1, *), MOBARAK HASSANI ALI (2), HODA S. HAFEZ (2), E. EL-FADALY(2), JOAQUIM M. NOGUÉS (1), LISARD TORRÓ (1) SALVADOR MARTINEZ(1)

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona (Espanya)

(2) Environmental Studies and Research Institut. Menoufia University. Sadat City, six zone/n 328. Minufiya (Egipto)

INTRODUCCIÓN.

El control del medio ambiente es uno de los temas que cada vez preocupan más, no tan solo a la ciudadanía sino también a los órganos de dirección de los países y de los organismos internacionales. Prueba de ello es la legislación desarrollada por la Unión Europea (UE) en los últimos años, cuya finalidad es la protección del medio ambiente por la importancia que tiene para la supervivencia de nuestra sociedad en un futuro no muy lejano. Uno de los puntos importantes es el control de las aguas residuales, de aquí la implantación de depuradoras de agua antes del vertido de las mismas. Todo proceso de depuración implica como resultado del mismo la obtención de unas aguas limpias reutilizables y unos lodos que concentren el material sólido y contaminante. El 6º Programa de Actuación Medioambiental (6EAP) recomienda tomar una serie de medidas coordinadas, tendentes a la reducción del impacto medioambiental, por el uso de recursos, de acuerdo con las estrategias para el desarrollo sostenible de la UE. Dicho programa incluye estrategias específicas en el reciclado de residuos e iniciativas en el campo de la prevención de residuos, propuestas importantes para los objetivos de la Comunidad Europea en este campo. La gestión de los recursos tiene que estar inspirada en el análisis del ciclo de vida del producto final. La prevención y el reciclado reducen el impacto ambiental asociado a la explotación de recursos (extracción de las materias primas y su transformación en los procesos productivos). Esta estrategia de gestión debe complementarse con la reducción del impacto ambiental en la fase de gestión de residuos, incluidos los de reciclado.

El objetivo de este trabajo es el estudio y de la nucleación y crecimiento cristalino

en vidrios obtenidos a partir de lodos de depuradora de aguas residuales (EDAR)

MATERIALES Y MÉTODOS.

Los materiales objeto de estudio, lodos EDAR, proceden de una depuradora físico-química de aguas residuales urbanas con una cierta influencia industrial.

La composición química y mineralógica de los lodos se ha determinado mediante fluorescencia y difracción de rayos-x (FRX, DRX) respectivamente. La DRX también se ha utilizado en la caracterización mineral de las fases neoformadas en el tratamiento térmico.

El estudio térmico del lodo y del vidrio se ha realizado mediante análisis térmico diferencial sincrónicamente con el termogravimétrico (ATD-TG). Este análisis ha permitido ver el comportamiento térmico del lodo y medir su poder calorífico (PCI); y en el caso del vidrio establecer el inicio de la nucleación y la temperatura de crecimiento. También se ha obtenido el espectro IR de los gases emitidos durante el calentamiento en una termo balanza. Así hemos podido obtener las temperaturas de emisión de gases y su naturaleza. Paralelamente, una parte del vidrio se ha tratado térmicamente, a temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C y a 1000°C, por un periodo de 8h, excepto una muestra calentada a 600°C que se ha tratado durante 11h, para su caracterización morfológica y composicional mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Mediante el estudio dilatométrico se ha determinado la temperatura de transición del vidrio (Tg) con un dilatómetro L76/1550.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La composición química de los lodos es

similar a la de un basalto excepto en el contenido en fósforo: sílice (~ 50%), aluminio (15%), hierro (10%) y calcio (5%), y < 2% sodio, fósforo, potasio y magnesio por orden de contenido. Finalmente, en una proporción < 1%, titanio y manganeso. Los elementos minoritarios, en general se encuentran en muy poca proporción, aunque en el caso del cromo (0,105 %), zinc (1,20 %) y plomo (0,171%) el contenido es superior al límite permitido para ser utilizado el lodo directamente en agricultura (BOE, 1990 y CEE, 1986)

La mineralogía del lodo EDAR es de un 33% de cuarzo, un 29% de albita, un 10 de ortosa, un 13% de yeso y un 15% de caolinita. La cuantificación de cada una de las fases hay que considerarla semicuantitativa ya que se ha realizado directamente con el software de interpretación.

Desde un punto de vista energético, el ATD ha servido para calcular el poder calorífico (PCI) que podríamos extraer del lodo EDAR en el proceso de su vitrificación, siendo de 13,01 MJ/Kg. Este valor indica la efectividad energética del proceso, que está dentro de las consideraciones establecidas y recomendadas en el 6EAP.

El análisis de los gases emitidos durante el tratamiento térmico mediante un equipo TG-IR nos ha permitido evaluar los gases y las temperaturas de emisión de los mismos.

El lodo calcinado pasa a ser la materia prima básica en la obtención del vidrio. En esta fusión a 1450°C se destruyen los compuestos orgánicos de manera que deja de ser un "material" potencialmente nocivo. También, los metales con baja presión de vapor, como el Hg y el Pb se evaporan y quedan atrapados en los equipos de control de los gases de salida, en este

palabras clave: Vitrocerámica, Nucleación, Lodos.

key words: Glass-ceramic, Nucleation, Sludge.

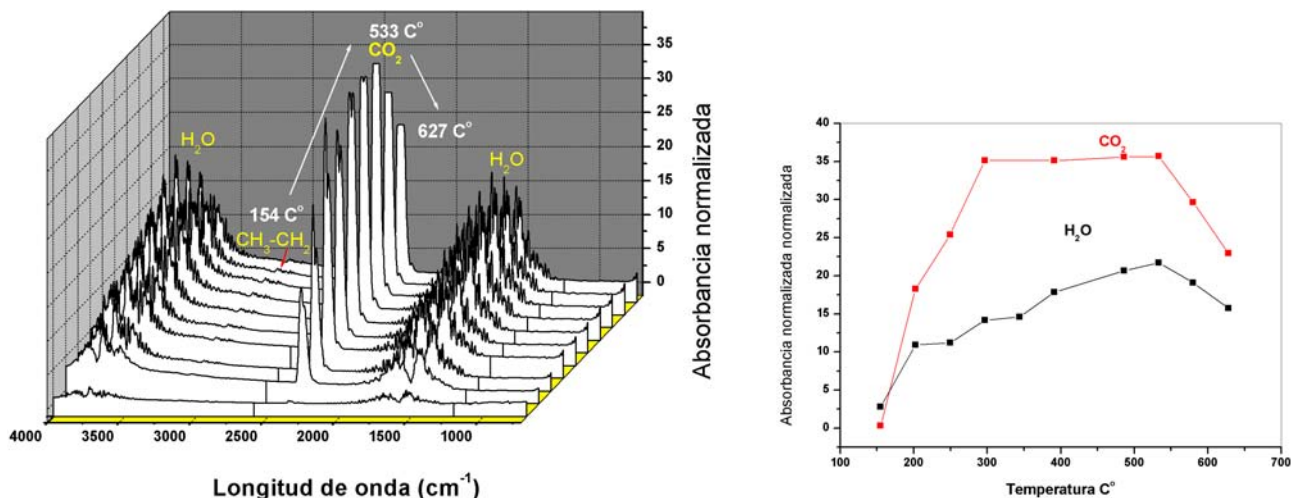


fig 1. TG-IR del lodo en donde se observa los gases emitidos en el proceso de fusión y su evolución con la temperatura.

caso sólo nos preocuparía el Pb ya que no se habían determinado Hg en ellos. Los demás metales pesados y nocivos determinados en el lodo se estabilizan de manera permanente en la matriz del vidrio (Colombo et al., 2003).

La T_g determinada mediante la curva dilatométrica, es de 725°C, mientras que la de crecimiento cristalino es de 938°C (ATD). El intervalo de temperatura y crecimiento cristalino son parámetros necesarios en la fabricación del vitrocerámico. Para ello el vidrio se ha tratado térmicamente (600-825°C/3 horas) mediante ATD (utilizando la fracción triturada entre 400-500 µm), La temperatura de nucleación (T_n) se puede obtener mediante el análisis de la temperatura del pico exotérmico (T_{ex}) que está relacionado con el número de núcleos por unidad de volumen que se formó en el cristal (N) (Xiaojie J. Xu. et al., 1990) Esta relación se establece por la expresión (1):

$$\ln N = \frac{m * E_c}{R * T_{ex}} + Ct \quad (1)$$

R = cte. general de los gases

E_c = Energía de activación.

m= cte. depen. dimen. crecimiento.

$1/T_{ex}$ es proporcional a N.

C= constante

t= tiempo

Si representamos $1000/T_{ex}$ en función de T_n obtendremos el intervalo de nucleación y la temperatura de máxima velocidad de nucleación (Fig. 1) del vidrio.

El tamaño real de las fases desarrolladas se ha determinado mediante la DRX del vidrio tratado térmicamente y utilizando la ecuación de Scherrer (2):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

La DRX del vidrio tratado 600 y 800°C (600°C/11 horas; 700, 750 y 800°C/8 horas) sólo muestra algunas reflexiones muy pequeñas correspondientes a la nucleación de la magnetita magnesiana, mientras que a 1.000°C /2horas la cristalización del vidrio es total: vitrocerámico, formado por dos fases minerales bien cristalizadas, la magnetita magnesiana (30%) y las plagioclasa (70%).

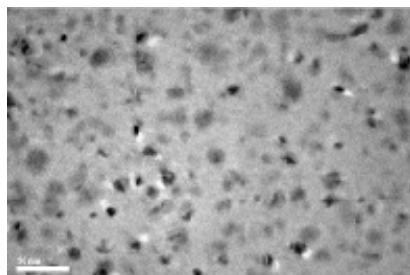


fig 2. Imagen TEM de los núcleos de magnetita sobre una matriz amorfa de composición feldespática (800°C/2h).

El tamaño coherente de los cristales nucleados en el vitrocerámico tratado a 750 y 800°C tiene un diámetro de 11 nm y 13 nm respectivamente. Si se comparan con las observaciones de SEM, se puede deducir que las esferas grandes (80 nm) y pequeñas (40 nm) en las Figs. 1 A y B no corresponde a núcleos esféricos individuales pertenecientes a un solo cristal, sino

que son agregados cristalinos.

La obtención del vidrio y/o del vitrocerámico a partir del lodo de la depuradora es una medida medio ambientalmente positiva y sostenible, la cual va en la línea de cumplir las directrices marcadas por la Unión Europea en el 6EAP.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores expresan su agradecimiento al soporte técnico del Dr. J. Garcia-Veigas y Juan Mendoza miembros del equipo del servicio de microscopia del los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Barcelona.

La financiación del trabajo a través del proyecto AECI: A/030032/10 que ha permitido desarrollar la recogida de las muestras, y el del Grupo Consolidado de Investigación de Recursos Minerales, 2009SGR-00444, que ha financiado los análisis.

REFERENCIAS.

BOE-Boletín Oficial del Estado (1990); Núm. 262, Real Decreto 1310/1990, España.
 CEE (1986): Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Nº L 181/10.
 Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., Scarinci, G. (2003): Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass based products. *Curr. Opin. Solid St. M* 7, 225-239.
 Xiaojie J. Xu, Chandra S. Ray and Delbert E. (1990): Day Nucleation and Cystallization of $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ Glass by Differential Thermal. *Analysis. J.Am.Cer.Soc.*, 74, 909-914.