Materiales cerámicos con porosidad controlada utilizando aserrines de descarte de madereras

Ceramic materials with controlled porosity using waste sawdust from the wood industry

Presentación: 05/08/2024

Doctorando:

Juan Pablo PASQUINI

Grupo de Estudios Ambientales. Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional. Colón 332, San Nicolás, Buenos Aires- Argentina. jpasquini@frsn.utn.edu.ar

Directora:

Nancy Esther QUARANTA

Codirectora:

Gisela Guadalupe PELOZO

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar la adición de aserrín de pino, a mezclas arcillosas utilizadas en la fabricación de materiales cerámicos, y analizar la influencia de estos agregados sobre las propiedades de los ladrillos obtenidos. Las condiciones de producción fueron: presión uniaxial a 25 MPa de mezclas arcilla-aserrín, con adiciones de 5% al 30 % en volumen, y 8% de agua, en moldes de 70 mm x 40 mm, resultando espesores de c.a. 15 mm. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 1000°C durante 3 horas. Los productos obtenidos presentan una coloración homogénea rojiza y una estructura bien definida sin desgranamientos. Las propiedades de los mismos se hallan dentro de los valores requeridos para su uso como ladrillo de construcción. La porosidad obtenida en estas piezas cerámicas aumenta proporcionalmente a la cantidad de aserrín de pino agregada en las mezclas. Los tamaños de poro se han analizado teniendo en cuenta la distribución de tamaños de partícula agregada, determinando una relación entre tamaño de poro y tamaño de partícula del 60-70%.

Palabras claves: Biomasa, Residuos, Aserrín, Cerámicos

Abstract

The objective of this work is to study the addition of pine sawdust to clay mixtures used in the manufacture of ceramic materials, and to analyze the influence of these aggregates on the properties of the obtained bricks. The production conditions were: uniaxial pressure at 25 MPa of clay-sawdust mixtures, with additions of 5% to 30% by volume, and 8% of water, in 70 mm x 40 mm molds, resulting in thicknesses of c.a. 15mm. The samples were heat treated at 1000°C for 3 hours. The obtained products present a homogeneous reddish coloration and a well-defined structure without shelling. Their properties are within the values required for their use as building bricks. The porosity obtained in these ceramic pieces increases proportionally to the amount of pine sawdust added to the mixtures. The pore sizes have been analyzed taking into account the distribution of aggregate particle sizes, determining a ratio between pore size and particle size of 60-70%.

Keywords: Biomass, Residues, Sawdust, Ceramics

Introducción

Los residuos agroindustriales son materiales de descarte que se generan en actividades productivas y que no tienen un interés directo. Generalmente estas biomasas residuales son mantenidas dentro de los predios de las empresas que las producen, hasta que se envían para disposición final, o son destinadas a otros usos como producción de energía. Además de la utilización en los procesos biomasa-energía, numerosas biomasas residuales han sido estudiadas para su valorización en otros usos. Por ejemplo, se han utilizado cáscaras de pistacho como soportes de catalizadores (Akti, 2022). Cáscaras de arroz, aserrín de pino y marlos de maíz han resultado útiles como materiales adsorbentes de metales pesados contenidos en efluentes líquidos, que luego se inmovilizan en matrices cerámicas (Simón et al., 2019; Romano et al., 2020).

En el caso particular del material lignocelulósico estudiado en este trabajo, el aserrín de pino, ha sido analizado su aprovechamiento en diversas aplicaciones. La más difundida es la producción de pellets para ser utilizados como combustible sólido, ya sea como biomasa única (Rashid et al., 2017), o mezclado con otros materiales lignocelulósicos como algas (Hosseinizand et al., 2018), cáscaras de avena (Murillo et al., 2021), marlos de maíz y cáscaras de coco (Kamga et al, 2024).

Dentro de la industria de la construcción, se han estudiado estos aserrines para la producción de paneles portantes y aislantes. Rojas-Herrera et al (2024), desarrollaron materiales para su aplicación como aislante térmico en construcciones sustentables a partir de estos aserrines residuales. Como formador de poros en materiales cocidos, se ha estudiado esta biomasa en la fabricación de cerámicas avanzadas, como son las membranas microporosas y mesoporosas. Bose y Das (2015), han producido membranas de diseño utilizando diversas condiciones de funcionalización de la biomasa, y en especial, seleccionando el tamaño de las partículas de aserrín agregadas a la mezcla cerámica original, constituida principalmente en caolín, feldespato y cuarzo.

El objetivo de este trabajo es: i) estudiar el agregado de aserrín de pino como formador de porosidad en matrices cerámicas, ii) analizar las características de los productos obtenidos determinando si éstos cumplen con los requerimientos del mercado y iii) caracterizar la forma y tamaño de los poros producidos.

Desarrollo

El aserrín de pino utilizado pertenece a un aserradero ubicado en la ciudad de Villa Constitución, en la provincia de Santa Fe, donde se realiza el procesamiento de la madera. La arcilla comercial utilizada proviene de una industria cerámica de la ciudad de Rosario. La arcilla fue molida, secada y tamizada a granulometría inferior a 1mm, mientras que el aserrín se utilizó tal como fue entregado por la empresa, descartando las fracciones de partículas grandes. Para esta primera etapa del trabajo de Tesis, el aserrín de pino se utilizará con granulometría de hasta 1mm.

Estos materiales fueron caracterizados mediante diversas técnicas: microscopía óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM), análisis dispersivo de energía de rayos X (EDS), distribución granulométrica, pérdida de peso por calcinación (PPC), y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TGA), mientras que los productos cerámicos obtenidos se caracterizaron con técnicas tales como: porosidad, absorción de agua, variación volumétrica permanente (VVP), pérdida de peso por calcinación (PPC) y resistencia a la compresión.

Las observaciones de microscopía óptica se realizaron con un equipo Zeiss-Axiotech, con cámara marca Donpisha 3CCD, y digitalizador de imágenes. Los análisis SEM y EDS se efectuaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50, con analizador dispersivo de energía (EDAX-Phoenix). La distribución granulométrica se realizó en un banco vibratorio con superposición de tamices de mallas estandarizadas. Los ensayos de comportamiento térmico de las biomasas (DTA-TGA) fueron llevados a cabo con un equipo Shimadzu DTA-50 TGA-50 con analizador TA-50 WSI, con velocidades de calentamiento de 1°C/min, en atmósfera de aire, en el rango de temperaturas amb-1000°C.

La porosidad y la absorción de agua de los ladrillos obtenidos se determinaron según la Norma ASTM C20-00. Los valores de VVP y PPC de los mismos se obtuvieron por diferencia entre el peso y el volumen de las piezas en verde y de las piezas cocidas. La resistencia a la compresión, se determinó en una máquina universal de ensayos DIGIMESS 600KN modelo WDW 600S. La velocidad de ensayo de compresión fue de 0.6 MPa/minuto, de acuerdo a la norma IRAM 12586.

Las piezas cerámicas se obtuvieron a partir de mezclas de arcilla comercial y aserrín de pino en proporción de 5, 10, 15, 20, 25 y 30% en volumen, con adición de 8% en peso de agua, en moldes de 70mm x 40mm, resultando espesores de c.a. 15mm, utilizando una presión uniaxial de 25 MPa. Con fines comparativos, se preparó una muestra con arcilla comercial sin residuo adicionado. Las muestras producidas se identifican de la siguiente manera: A (aserrín) seguido de un número que

corresponde al porcentaje en volumen de aserrín agregado a la mezcla. Por ejemplo, A0 es la muestra de arcilla sola, A5 es arcilla más 5% en volumen de aserrín, etc.

Los conformados obtenidos fueron secados a temperatura ambiente y en estufa a 100°C, y posteriormente tratados térmicamente a 1000°C durante 3 horas, siguiendo curvas de cocción similares a las utilizadas por la industria cerámica de este tipo de materiales. Para el tratamiento térmico se utilizó un horno eléctrico TecnoDalvo con controlador de temperatura programable Dhacel TD101.

Resultados y discusión

La composición química semicuantitativa de las materias primas, aserrín de pino y arcilla, se ha determinado por EDS, y se presenta en la Tabla 1 donde se halla expresada como porcentaje en peso de sus elementos.

	С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	Κ	Ca	Fe
Aserrín	71.2	23.1	-	0.1	0.3	0.7	4.3		0.3	
Arcilla	15.6	40.7	1.1	1.3	8.7	23.8		2.0	1.3	5.5

Tabla 1. Análisis	químico	por EDS	de las	materias	primas	utilizadas
-------------------	---------	---------	--------	----------	--------	------------

Como puede observarse, la biomasa presenta, además de carbono y oxígeno, una proporción mayoritaria de P, y en mucha menor proporción elementos tales como Mg, Al, Si y Ca. La arcilla por su parte presenta una composición típica de arcilla comercial con importantes proporciones de Si y Al, y otros elementos como Fe, Mg, Ca, K y Na.

Las observaciones por SEM del material residual molido (Figura 1), permiten determinar a bajos aumentos, que se trata de partículas alargadas, de estructura fibrosa y con una mayor proporción de tamaños medios dentro del rango seleccionado para el estudio, que para ambas materias primas ha sido de partículas menores a 1mm. A aumentos superiores (1000X), se observa que se trata de estructuras abiertas acanaladas, lo que en principio hace suponer una mayor interacción entre la biomasa y las partículas de arcilla, al momento de formar las mezclas.



Figura 1. Micrografías SEM del aserrín utilizado.

La distribución granulométrica de las materias primas originales se observa en la Figura 2. La arcilla está compuesta mayoritariamente por partículas con tamaños medios en el rango 125μ m- 500μ m, con un importante porcentaje de partículas de tamaño pequeño (44μ m- 88μ m). Por su parte, el aserrín de pino presenta también un alto porcentaje de partículas de tamaños en el rango 125μ m- 500μ m, mientras que la proporción de partículas finas ($\leq 88 \mu$ m) y gruesas (≥ 1 mm) es muy bajo. Este análisis se realizó sobre muestras de arcilla pasante de malla de 1mm, y sobre muestras de aserrín recibidas de la empresa, sin molienda previa, descartando las partículas más grandes. Como se ha mencionado anteriormente para la fabricación de los compactos de este trabajo, ambos materiales fueron seleccionados con tamaños de partícula ≤ 1 mm. Esta característica de distribución resulta muy beneficiosa al momento de desarrollar las mezclas, para obtener compactos más homogéneos, que conduzcan posteriormente a matrices cerámicas más compactas y sostenidas.



Figura 2. Distribución granulométrica de las materias primas.

En el análisis térmico diferencial y termogravimétrico realizado sobre aserrín de pino molido, se observaron 2 picos exotérmicos en el DTA, a 327°C y 448°C, el primero bien definido e intenso, asignado a la hemicelulosa, y el otro más ancho, probablemente debido a la coexistencia de los picos de celulosa y lignina. La curva de TGA registra pérdidas de peso escalonadas, donde su pueden identificar, la combustión de la hemicelulosa, y a temperaturas mayores, una región de combustión conjunta de la celulosa y la lignina, en concordancia con los picos DTA observados. El resultado del análisis de comportamiento térmico es importante, ya que el hecho de que esta biomasa presente un amplio rango de temperaturas de combustión, permite inferir que, al ser incorporada a las mezclas de arcilla, no se producirán grietas durante el proceso de sinterización de los productos cerámicos, cosa que sí podría ocurrir si se produjera en un rango muy acotado de temperatura.

Los ladrillos obtenidos con arcilla comercial con y sin residuo adicionado se presentan en la Figura 3. Puede observarse que los productos presentan una coloración rojiza homogénea y una estructura bien definida. No se aprecian desgranamientos en ángulos o aristas. La coloración observada, debida al contenido de Fe de la arcilla, se presenta similar en todas las muestras, independientemente del contenido inicial de aserrín de pino.



Figura 3. Ladrillos cerámicos obtenidos con arcilla y aserrín de pino.

Las diferentes propiedades de los ladrillos obtenidos con diferentes proporciones de biomasa residual agregada, comparadas con la muestra de referencia de arcilla sola (A0), se muestran en la Tabla 2. Puede observarse que los valores de variación volumétrica permanente (VVP), que en este caso son porcentajes de contracción, presentan una tendencia a disminuir, a medida que el contenido de aserrín en las muestras aumenta, aunque se aprecia que en las muestras con proporciones mayores esta tendencia se pierde presentando valores que fluctúan alrededor del 5.4 ± 0.5 %. Los valores de pérdida de peso por calcinación (PPC) muestran un aumento con el agregado de aserrín en las muestras. Una pérdida de 8.34 % corresponde al ladrillo de arcilla sola, y como es de esperar debido a que la biomasa en las condiciones de tratamiento térmico combustiona, el resto de las muestras presenta valores mayores a medida que la proporción de biomasa contenida es mayor.

La porosidad obtenida para las muestras en estudio presenta valores que aumentan con el contenido de aserrín de las mismas, lo que indica que al combustionar la biomasa presente, la estructura de la matriz del ladrillo se mantiene o varía muy poco, dejando en ese espacio poros generados. Esto podría explicar la fluctuación que se observa en los valores de VVP a altos contenidos de aserrín. Si esto no ocurriera se observaría una contracción de la pieza desproporcionada con formación de grietas estructurales. Los valores de porosidad de las muestras con diferentes contenidos de aserrín, se encuentran todos por encima de las muestras sin biomasa, notándose para A30 un incremento de hasta un 90 % aproximadamente con respecto a la muestra control.

Muestra	VVP [%]	PPC [%]	Porosidad [%]	Absorción de agua [%]	Resistencia a la compresión [MPa]
A0	6.45	8.34	19.1	9.1	90.2
A5	6.75	9.63	19.8	9.6	74.6
A10	6.83	10.70	22.4	11.1	56.7
A15	4.87	11.55	23.9	12.0	47.3
A20	5.84	12.25	26.6	14.0	27.9
A25	4.90	13.53	27.3	14.7	20.7
A30	5.60	15.28	30.4	16.8	12.8

Tabla 2. Propiedades de los productos cerámicos obtenidos.

Con respecto a la resistencia a la compresión, si bien las normas IRAM utilizadas para la realización de estos ensayos, no establecen valores mínimos requeridos, suelen utilizarse los valores establecidos por la norma ASTM C62-04 para la resistencia a la compresión de ladrillos de construcción (mampostería estructural y no estructural), que establece como valores mínimos requeridos: 8.6 MPa para las piezas individuales, y 10.3 MPa como valor promedio de 5 ladrillos ensayados. También puede utilizarse como valor requerido en el mercado argentino, lo establecido por el Reglamento argentino de estructuras para mampostería (CIRSOC 501, 2007), que establece un valor de resistencia a la compresión de 5.0 MPa. Los valores de esta propiedad en todas las muestras se encuentran por encima de los valores requeridos.

La forma y tamaño de los poros obtenidos en los ladrillos cerámicos se analizaron con microscopía óptica. Se determinó que la forma de los poros es similar a la forma de las partículas de aserrín que le dieron origen (Figura 1), independientemente de la proporción de biomasa agregada en la muestra, que sí tiene influencia en la cantidad de poros formados en las mismas. En relación al tamaño de los poros, si bien es heterogéneo, se observó que el tamaño más abundante presente se corresponde con el 60% de los tamaños de partícula más abundantes según la Figura 2 (250µm-500µm). Los poros de mayor tamaño observados se corresponden al 70% del mayor tamaño de partícula agregado, que en este caso fue de 1mm, aunque su presencia es sumamente escasa.



Figura 4. Micrografías OM de las muestras A10, A15 y A20. Magnificación X100.

La Figura 4, muestra tres micrografías correspondientes a las muestras A10, A15 y A20, esto es, con contenidos de biomasa intermedios dentro del rango de adición utilizado. En la misma se observa que a medida que el porcentaje de biomasa agregado es mayor, la presencia de poros se incrementa. En el caso de las muestras con contenidos de biomasa igual o mayor a 20%, se observó la presencia de zonas con poros de tamaños mayores a los esperados en función de los tamaños de las partículas agregadas, como puede observarse en la Figura 4 para la muestra A20. Esto puede interpretarse en función de los altos contenidos de biomasa de estas muestras, que probablemente dificulten la homogeneidad en el proceso de mezclado durante la formación de las pastas, resultando poros que en realidad están producidos a partir de dos o más partículas de aserrín aglomeradas. De igual forma en las muestras con mayores contenidos de aserrín se han detectado áreas de poros alineados unidos entre sí por pequeñas microgrietas o canales, como "cadena de poros" (muestra A20, Figura 4). Estas áreas podrían estar influyendo en las propiedades mecánicas observadas.

Conclusiones

En este trabajo se han producido ladrillos cerámicos con incorporación de importantes volúmenes de aserrín de pino (hasta 30% en volumen), como material formador de porosidad. Esta biomasa presenta características adecuadas que condicionan una buena distribución en las mezclas arcilla-aserrín, y un amplio rango de temperaturas a las cuales se produce su combustión, con lo que se espera que durante la sinterización de los ladrillos, no se produzcan grietas internas ni rajaduras, debidas a variaciones volumétricas extremas. Las piezas cerámicas obtenidas presentan una coloración uniforme, con estructuras bien definidas, sin desgranamientos en ángulos o aristas. La porosidad de las mismas va en aumento a medida que el contenido de aserrín original de las mismas es mayor, lo que indica en principio que al combustionar la biomasa la estructura de la matriz del ladrillo se sostiene, conteniendo a los poros generados. Las propiedades mecánicas de los ladrillos obtenidos tienden a disminuir hacia mayores porcentajes de aserrín adicionado. Sin embargo, todas las composiciones estudiadas cumplen con las exigencias del mercado. Los resultados del análisis de los poros producidos determinan que la forma de los mismos es similar a la de las partículas de aserrín originales, mientras que el tamaño corresponde al 60%-70% de los tamaños de partículas agregadas (60% del tamaño más abundante y 70% del mayor tamaño agregado). En las muestras con contenidos superiores a 20% se han observado poros de tamaños mucho mayores, que se interpretan como producto de dos o más partículas aglomeradas o unidas, que no se han separado durante el proceso de mezclado, debido a la cantidad de aserrín presente.

Referencias

-Akti F. (2022). Green synthesis of pistachio shell-derived biochar supported cobalt catalysts and their catalytic performance in sodium borohydride hydrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 47, 35195-35202.

-Bose S., Das C. (2015). Sawdust: From wood waste to pore-former in the fabrication of ceramic membrane. Ceramic International 41, 4070-4079.

-CIRSOC 501. Reglamento Argentino de Estructuras de Mampostería. Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, Secretaría de Obras Públicas (2007).

-Hosseinizand H., Sokhansanj S., Lim J. (2018). Co-pelletization of microalgae Chlorella vulgaris and pine sawdust to produce solid fuels. Fuel Processing Technology 177, 129-139.

-Kamga P., Vitoussia T., Bissoue A., Nguimbous E., Dieudjio D., Bot B., Njeugna E. (2024). Physical and energetic characteristics of pellets produced from Movingui sawdust, corn spathes and coconut shells. Energy Reports 11, 1291-1301.

-Murillo H., Díaz-Robles A., Santander R., Cubillos F. (2021). Conversion of residual oat husk and pine sawdust by co-hydrothermal carbonization towards biofuel production for pellet stoves. Industrial Crops and Products 174, 114219.

-Rashid S., Harum N., Saleh S., Samad N. (2017). Modelling Anhydrous Weight Loss of Torrefied Wood Sawdust. Energy Procedia 138, 319-324.

-Rojas-Herrera C., Martínez-Soto A., Avendaño-Vera C., Cárdenas J. (2024). Characterization and utilization of sawdust waste generated from advanced manufacture for its application as a thermal insulation in sustainable buildings using the blowing technique. Journal of Building Engineering 88, 109217.

-Romano M., Pelozo G., Quaranta N., Corne V., García M. (2020). Ceramic matrices for immobilization of heavy metals adsorbed on rice husk. SN Applied Sciences 2:964.

-Simón D., Quaranta N., Medici S., Costa A., Cristóbal A. (2019). Inmobilization of Zn (II) ions from contaminated biomass using ceramic matrices. Journal of Hazardous Materials 373, 687-697.

