



# Uso de marlo de maíz como generador de porosidad controlada en cerámicos

## Use of corncob as controlled porosity former in ceramics

Presentación: 31/10/2022

Aprobación: 15/02/2023

### **Nancy Quaranta**

Grupo de Estudios Ambientales, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

Investigador Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires - CICPBA.

[nquaranta@frsn.utn.edu.ar](mailto:nquaranta@frsn.utn.edu.ar)

### **Romina Varoli**

Grupo de Estudios Ambientales, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

[rvaroli@frsn.utn.edu.ar](mailto:rvaroli@frsn.utn.edu.ar)

### **Marta Caligaris**

Grupo de Estudios Ambientales, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.

[mcaligaris@frsn.utn.edu.ar](mailto:mcaligaris@frsn.utn.edu.ar)

### **Adrián Cristóbal**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET - Argentina.

[acristobal@fi.mdp.edu.ar](mailto:acristobal@fi.mdp.edu.ar)

### **Resumen**

El objetivo de este trabajo es analizar la utilización de marlos de maíz, como material formador de poros en la fabricación de materiales cerámicos alivianados. Las materias primas, marlo molido y arcilla, fueron exhaustivamente caracterizadas. Los productos cerámicos estudiados se fabricaron a partir de arcilla comercial con el agregado de 5%, 10% y 15% en volumen de marlos, y una muestra sin biomasa adicionada a modo de referencia. Todas las mezclas con 8% de humedad se conformaron a 25MPa. Posteriormente se cocinaron a 950°C durante 3 horas. Los resultados obtenidos reflejan una alta factibilidad de utilización de esta biomasa para el uso estudiado. Los ladrillos cerámicos obtenidos poseen buenas características generales, con propiedades mecánicas que cumplen con los requerimientos del mercado. Además, se observó que la porosidad obtenida se relaciona con el tamaño y forma de las partículas de la biomasa utilizada, así como con la proporción agregada.

**Palabras claves:** marlos de maíz, biomasa residual, cerámicos alivianados.

## Abstract

The objective of this work is to analyze the use of corncob as a pore-forming material in the manufacture of lightweight ceramic materials. The raw materials, corncob and clay, were exhaustively characterized. The ceramic products studied were manufactured from commercial clay with the addition of 5%, 10% and 15% by volume of corncob, and a sample without biomass added as a reference. All mixtures with 8% humidity were formed at 25MPa. Subsequently, they were sintered at 950°C for 3 hours. The results obtained reflect a high feasibility of using this biomass for the studied use. The obtained ceramic bricks have good general characteristics, with mechanical properties that meet the market requirements. In addition, it was observed that the obtained porosity is related to the size and shape of the particles of the used biomass, as well as the proportion of aggregates.

**Keywords:** corncob, residual biomass, lightweight ceramics.

## Introducción

Se define a la biomasa como "toda materia de origen biológico (excluidas las formaciones fósiles), los cultivos energéticos, desechos y subproductos agrícolas y forestales, estiércol o biomasa microbiana" (FAO, 2010). Comprende toda materia orgánica originada en un proceso biológico utilizable como fuente de energía. Este proceso puede ser espontáneo como la formación de montes naturales, o provocado como por ejemplo la acumulación de residuos agrícolas.

La intensificación de la producción agrícola a raíz del crecimiento poblacional, originó un rápido aumento en el volumen y los tipos de estas biomásas. Esto se convierte en un problema ambiental ya que estos desechos en descomposición emiten metano y lixiviados, y la quema abierta por parte de los agricultores para limpiar las tierras genera CO<sub>2</sub> y otros contaminantes. Por lo tanto, el manejo inadecuado de la biomasa agrícola residual está contribuyendo al cambio climático, la contaminación del agua y del suelo, y la contaminación del aire local.

Una tendencia emergente es la utilización de tecnologías de conversión de biomasa en energía, así se observa el uso de la cáscara de arroz, bagazo de la caña de azúcar, cáscaras de maní, entre otros residuos agrícolas. No obstante, la biomasa residual sigue siendo en gran medida subutilizada.

El material de descarte estudiado en este trabajo, marlos de maíz, ha sido investigado por otros autores para fines variados tales como producción de energía (Menéndez y Hilbert, 2013; Liu et al., 2014), fabricación de materiales aislantes (Pinto et al., 2011), producción de materiales catalizadores (Velmurugan et al., 2015), extracción de diversos compuestos de interés industrial (Li et al., 2016), entre otros.

Existen antecedentes sobre la incorporación de residuos de biomasa en matrices arcillosas. Estos agregados de naturaleza orgánica producen una estructura porosa, debido a que a las temperaturas de trabajo combustionan dentro del ladrillo produciendo gases y compuestos inorgánicos (cenizas), dando como resultado lo que se denomina ladrillo alivianado.

Diversos autores han empleado diferentes materiales agregados como generadores de

poros, entre ellos: residuos de la industria cervecera (Quaranta et al., 2015; Martínez et al., 2012), cáscara de arroz (Chiang et al., 2009; Sutas et al., 2012; Mohanta et al., 2014), leña de vid (Velasco et al., 2015), cereza y aserrín (Barbieri et al., 2013), paja de trigo y semillas de girasol (Bories et al., 2015), carozos de aceitunas (Quaranta et al., 2016), carozos de durazno (Quaranta et al., 2020). Es importante mencionar que en la literatura estudiada, no se observan análisis del tipo de porosidad formada, ni de la relación entre las características de la biomasa utilizada y el tamaño, forma y distribución de los poros producidos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la utilización de un material residual biomásico muy abundante en nuestro país, marlos de maíz, como material formador de poros en la fabricación de materiales cerámicos, y analizar las características de los poros producidos en la matriz del producto obtenido, y su relación con el tipo de biomasa utilizado.

## Desarrollo

Para el desarrollo de este trabajo se utilizan como materias primas, marlo de maíz y arcilla comercial, ambos materiales granulares.

La arcilla fue obtenida de la empresa Cerámica Alberdi, ubicada en la ciudad de Rosario (actualmente Cerámica Rosario), utilizando el material arcilloso obtenido de esta empresa de una única partida con el fin de mantener las mismas características iniciales durante todo el desarrollo del presente trabajo.

El residuo de marlo de maíz ha sido aportado por una empresa del sector agropecuario situada en el norte de la provincia de Buenos Aires, respetando el mismo concepto de partida única (Figura 1).

En el caso de los materiales residuales al ser incorporados a la matriz arcillosa, se constituyen como materiales formadores de poros, ya que a las temperaturas de trabajo combustión dentro del ladrillo produciendo gases y constituyentes inorgánicos (cenizas), dando como resultado esperado lo que se denomina “cerámico alivianado”.



Figura 1. Materia prima biomasa: a) marlos de maíz enteros, b) molidos

Las materias primas se caracterizan con las siguientes técnicas de análisis: microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis dispersivo de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD), distribución granulométrica, análisis térmico diferencial y

termogravimétrico (DTA-TGA), pérdida de peso por calcinación (PPC), ecotoxicidad, entre otras.

Los análisis por SEM se llevaron a cabo con un equipo Philips 515, con analizador dispersivo de energía de rayos X anexo, marca EDAX-Phoenix. La granulometría de las muestras fue determinada con un equipo mecánico marca Zonytest, con tamices de mallas certificados según normas ASTM. Los diagramas XRD, de los materiales en polvo fueron obtenidos con un equipo PANalytical X'Pert PRO, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  nm), con condiciones de operación del equipo de 40kV, 40 mA.

Las determinaciones del comportamiento térmico de la biomasa (DTA-TGA) se realizaron en un equipo Shimadzu DTA-50, TGA-50, con analizador TA-50 WSI, con velocidades de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera de aire, en el rango  $T_{\text{amb}} - 1000^\circ\text{C}$ .

Los ensayos de ecotoxicidad de las muestras se realizaron adaptando la Norma IRAM 29114:2008, utilizando la especie raigrás, con soluciones de 25%, 50%, 100% del elutriado obtenido, y con residuo en contacto. El elutriado se obtuvo con una relación de residuo-agua 1:4. El ensayo se realizó a  $25^\circ\text{C}$  por 120 horas.

Con el fin de analizar las cenizas producidas por combustión de los marlos, así como los gases que se desprenden en dicho proceso, se realizó un ensayo de tratamiento térmico en mufla de marlos molidos a  $1000^\circ\text{C}$ , durante tres horas. Las cenizas así obtenidas fueron analizadas por SEM-EDS, y los gases emitidos fueron caracterizados por análisis de gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  (Testo 315-3).

La fabricación de las tejuelas se realizó en dos etapas, diferenciándose en las proporciones de las mezclas de residuo y arcilla. En una primera instancia se diseñaron mezclas en polvo, en las cuales el marlo se agregó a la arcilla en las siguientes proporciones 0%, 10%, 20% y 30% en volumen. En vista de los resultados obtenidos en esta etapa, se realizó una segunda tanda de ladrillos, con la adición del residuo en menores proporciones, con composiciones del 0%, 5%, 10% y 15% en volumen. La totalidad de las mezclas son adicionadas con una humedad del 8%. De cada composición se fabricaron 5 ladrillos.

En todos los casos se obtienen probetas por presión uniaxial de 25MPa, en un molde rectangular de 40mm x 70mm, logrando una altura de  $\cong 16\text{mm}$ . Las piezas compactas se dejan secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas para obtener los cuerpos en verde, que luego son transportados hasta el horno para recibir el tratamiento térmico establecido para la obtención de las piezas cerámicas, temperatura máxima de  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas, con una velocidad de calentamiento  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Los productos cocidos obtenidos se caracterizan por las técnicas habituales para materiales cerámicos, entre ellas pueden mencionarse: porosidad, pérdida de peso por calcinación, variación volumétrica permanente, análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido, resistencia a la compresión y a la flexión.

La determinación de la porosidad de las muestras se llevó a cabo según la Norma IRAM 12510. El equipo utilizado para microscopía óptica es marca Zeiss-Axiotech, con digitalizador de imágenes y cámara marca Donpisha 3CCD.

La resistencia a la flexión de los ladrillos (IRAM 11827:1996) se realizó con un equipo de testeo universal DIGIMESS-model TG 100L, a una velocidad de 20mm/min con capacidad de celda de 500 kg. En el caso de la resistencia a la compresión, se utilizó una máquina universal de ensayos DIGIMESS 600KN-WDW 600S, tomando el valor al momento de la ruptura, según adaptación de la norma IRAM 12586:2004.

Las muestras que corresponden a la primera etapa mencionada se identifican de la siguiente manera:

- ABM0: muestra de arcilla sin descarte agregado, tomada como referencia.
- ABM10: muestra con 10% de descarte adicionado.
- ABM20: muestra con 20% de descarte adicionado.
- ABM30: muestra con 30% de descarte adicionado.

Las siguientes identificaciones corresponden a la segunda etapa de fabricación:

- M0: muestra de arcilla sin descarte agregado, tomada como referencia.
- M5: muestra con 5% de descarte adicionado.
- M10: muestra con 10% de descarte adicionado.
- M15: muestra con 15% de descarte adicionado.

## Resultados y discusión

Las determinaciones de distribución granulométrica de las muestras del residuo y arcilla comercial se muestran en la Figura 2. Como puede observarse, los tamaños de partículas presentes en mayor proporción en el material residual resultan en el rango de tamaños medios, considerando la distribución granulométrica determinada para la arcilla. Esto es beneficioso al momento de incorporar adiciones de este material a la arcilla, teniendo en cuenta las relaciones de tamaños de partículas normalmente buscados en las mezclas base de producción de materiales cerámicos, asegurando la homogeneidad de las mismas.

En el análisis de distribución granulométrica del marlo de maíz, se observa que un porcentaje mayor a 90% de las partículas presenta tamaños entre 250  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ , mientras que la distribución de la arcilla varía mayormente entre 250 y 44  $\mu\text{m}$ , con porcentajes similares en cada tamaño analizado.

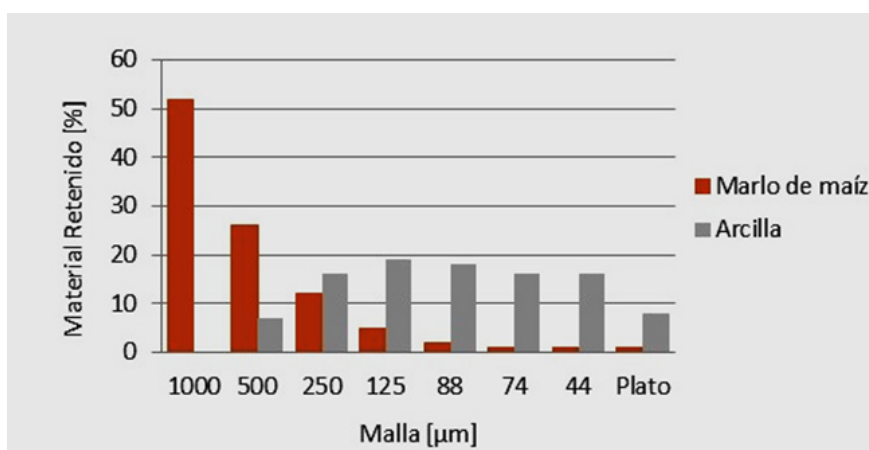


Figura. 2: Distribución granulométrica del marlo de maíz y la arcilla

La Figura 3 muestra las micrografías tomadas por SEM de marlos de maíz molidos, con

su granulometría de origen, tal como se ha ingresado al laboratorio. Puede observarse una morfología irregular, con presencia de partículas alargadas, que reflejan una estructura fibrosa. Otras partículas se presentan poco densas, con una gran cantidad de poros, con estructura tipo esponja. Estas características son importantes ya que aumentan mucho la superficie de contacto, y la posibilidad de una buena integración con la arcilla, durante la preparación de las mezclas para la producción de los ladrillos.

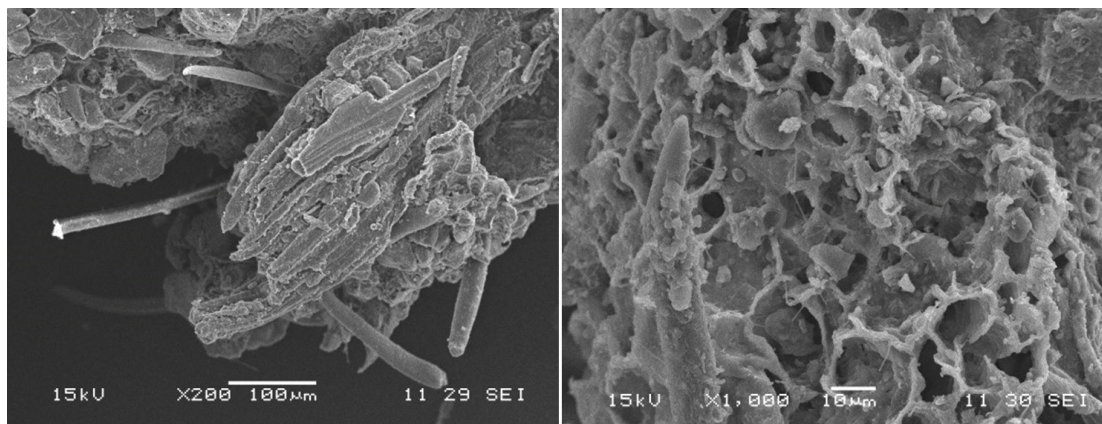


Figura 3. Imágenes SEM de los marlos de maíz

El análisis de difracción de rayos X de los marlos dio como resultado el diagrama que se muestra en la Figura 4. Puede observarse que se presentan varios picos en valores de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $50^\circ$ . Éstos corresponden a la porción cristalina de las fibras de celulosa, como ha sido observado también por varios autores cuyos trabajos se han analizado en este estudio, entre los que se encuentra Mtibe et al. (2015). Este diagrama XRD obtenido es del tipo de los observados para otras materias orgánicas lignocelulósicas, cuyos picos corresponden a la celulosa semicristalina. En este caso se observa además el pico principal característico del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) a  $2\theta=26.6$ .

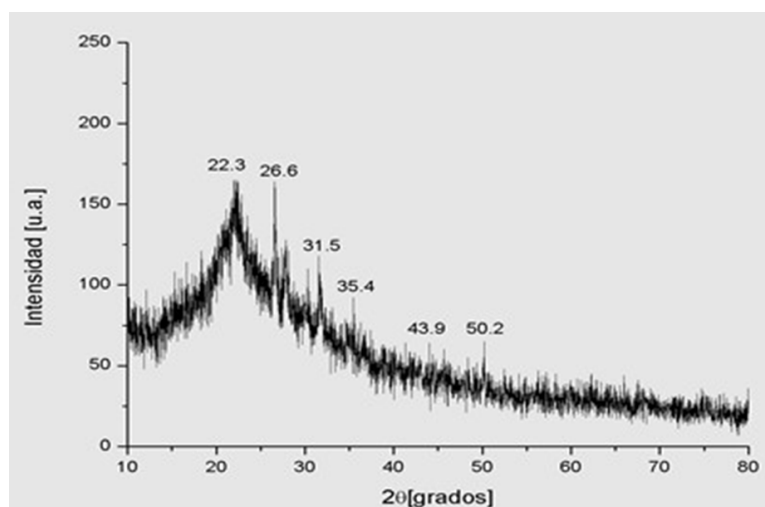


Figura 4. Análisis de difracción de rayos X de los marlos

Los análisis por DTA-TGA de los marlos se presentan en la figura 5. Se observa una pequeña pérdida en la curva TGA en el rango 20°C-250°C. Esto se asigna a la pérdida de H<sub>2</sub>O y a la liberación de gases livianos adsorbidos. Se observan picos exotérmicos correspondientes a reacciones de degradación y descomposición entre 250°C-500°C. En este rango tiene lugar la descomposición y/o combustión de los biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina (Liu et al., 2014).

Las temperaturas para que estas reacciones tengan lugar, están en relación directa a la complejidad de las estructuras de estos polímeros. Por ello, teniendo en cuenta esta relación entre complejidad estructural y respuesta térmica, los diferentes picos exotérmicos observados en el análisis DTA pueden ser asignados a biopolímeros de estructuras del tipo hemicelulosa (295°C), celulosa (381°C) y lignina (446°C).

Este comportamiento térmico observado de la biomasa es importante en relación con su uso como formador de poros en matrices arcillosas, ya que la combustión se produce en un amplio rango de temperaturas, que permite a la estructura cerámica ir acomodándose durante el proceso de tratamiento térmico, evitando la formación de grietas, que se producirían si el rango de temperaturas fuese más acotado.

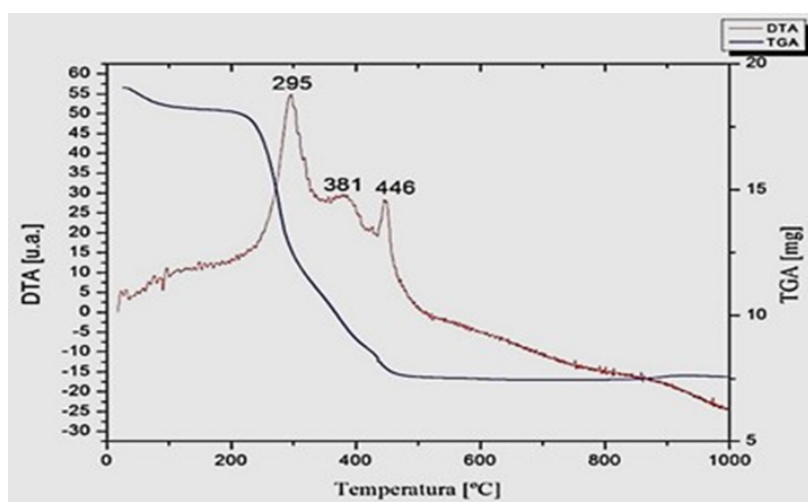


Figura 5. Curvas DTA-TGA del marlo de maíz

En el análisis de ecotoxicidad de las muestras de marlos molidos, en todas las concentraciones de elutriado estudiadas se produce una influencia negativa en el desarrollo de la especie utilizada, expresada como inhibición de crecimiento de la radícula (IR), parámetro que se ha utilizado para el seguimiento del ensayo (Figura 6). En función de estos resultados, este residuo muestra ser ecotóxico aún en bajas cantidades. Si bien no constituye un residuo peligroso por su constitución, no puede ser dispuesto sin control, ni almacenado en sitios que no sean acondicionados para ello, ya que puede modificar el entorno próximo afectando el desarrollo de especies sensibles. La ecotoxicidad observada es debida principalmente a las características ácidas de los elutriados obtenidos. El pH determinado en el elutriado original (100%) es de 5.5.

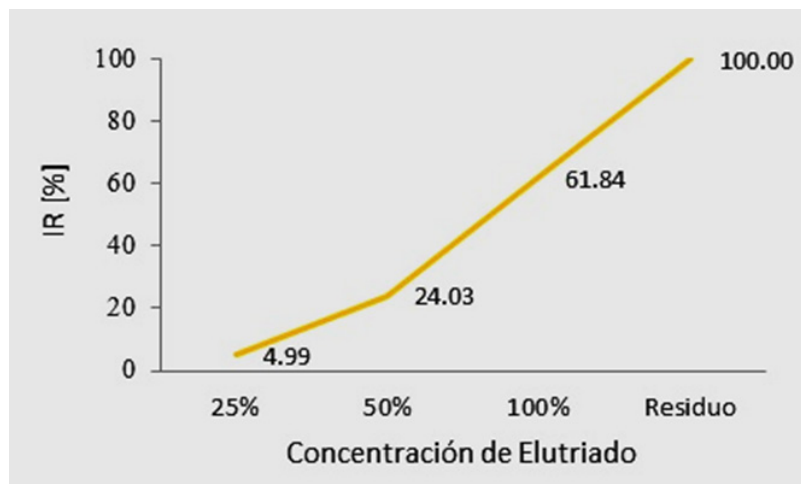


Figura 6. Inhibición de la radícula en función de la concentración de elutriado

El análisis químico semicuantitativo de las cenizas obtenidas de la combustión de los marlos molidos se detalla en la Tabla 1, expresado como porcentaje de cada elemento en el material analizado. Se observa la presencia de algunos elementos como Na y K, que podrían influir en los procesos de cocción de los ladrillos, bajando las temperaturas de sinterización y favoreciendo la formación de fase vítrea. Sin embargo, si se tiene en cuenta que las cantidades en peso agregadas de biomasa a los ladrillos es relativamente baja (densidad de marlos =  $0.1\text{g/cm}^3$ ), puede considerarse que dicha presencia no modificaría en principio el proceso de sinterización.

Elemento	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
[%]	16.4	34.7	1.3	1.3	2.1	34.5	4.8	2.0	2.9

Tabla 1. Análisis por EDS de las cenizas de combustión de los marlos molidos.

Los gases producidos durante la combustión de los marlos molidos fueron analizados en relación con los contenidos de CO y CO<sub>2</sub>, obteniéndose una proporción de 1 ‰. Los picos de máxima emisión correspondieron a 410 °C para el CO y 440°C para el CO<sub>2</sub>. Las cantidades en peso que representan los volúmenes utilizados de marlos en las muestras en estudio, hacen que se desestime una potencial peligrosidad de los gases de combustión durante la cocción de los ladrillos.

Como se ha mencionado la fabricación de las tejas se realiza en dos etapas, diferenciándose en las proporciones de las mezclas de residuo y arcilla. Durante la etapa 1 pudo observarse que a las mayores proporciones del residuo (20% y 30%) los productos compactos obtenidos luego de finalizada la cocción a 950°C, presentan un desgranamiento de las aristas y desprendimiento de polvo por contacto. Estos defectos muestran que los ladrillos poseen una baja sinterización y baja resistencia, haciéndolos no aptos para su uso final. Este resultado hizo que se diseñara la etapa 2, agregando menores proporciones de residuo a las mezclas.



Las imágenes de la Figura 7 corresponden a las piezas cerámicas obtenidas a 950°C en una única cocción, correspondientes a la etapa 1, donde pueden observarse las características mencionadas.

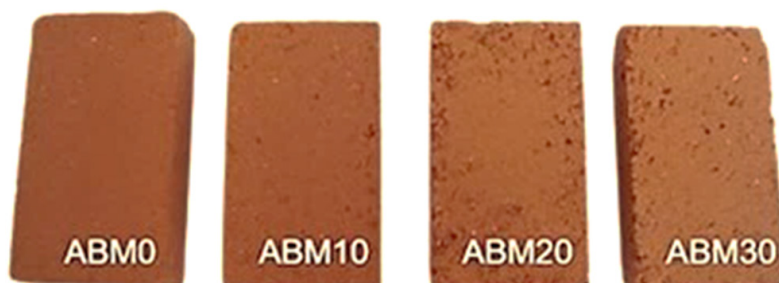


Figura 7. Aspecto macroscópico de los ladrillos obtenidos en la etapa 1

La Figura 8 muestra los compactos sinterizados en la etapa 2, obtenidos luego del tratamiento térmico. Estos ladrillos presentan bordes y ángulos bien definidos, sin desgranamiento de la estructura.

La tonalidad de todas las piezas producidas es uniforme reflejando una buena homogeneización de las materias primas. La coloración rojiza o terracota se debe principalmente al contenido de hierro del material arcilloso utilizado.

En función de estos resultados, todos los ensayos realizados para determinar las características y propiedades de las piezas cerámicas obtenidas, y su factibilidad de uso, se han realizado sobre las muestras logradas en la etapa 2.

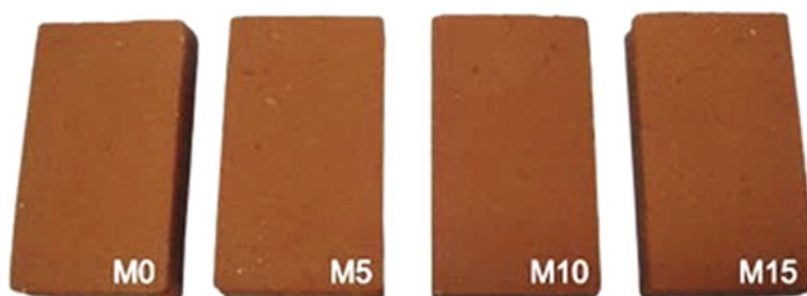


Figura 8. Aspecto macroscópico de los ladrillos obtenidos en la etapa 2

En la Figura 9 se presentan los valores determinados de pérdida de peso por calcinación (PPC) de las piezas cerámicas. Como se observa la PPC aumenta a medida que se incrementa el contenido de residuo en la muestra. La pérdida observada corresponde a la arcilla (material orgánico, compuestos volátiles, o compuestos que se descomponen) y a la pérdida por combustión de la biomasa (marlo) en el caso de las muestras con descarte agregado. Para los casos de 5% y 10% se puede estimar que comburió la totalidad del residuo. En el caso de M15, la PPC fue inferior a lo estimado para una combustión total del residuo.

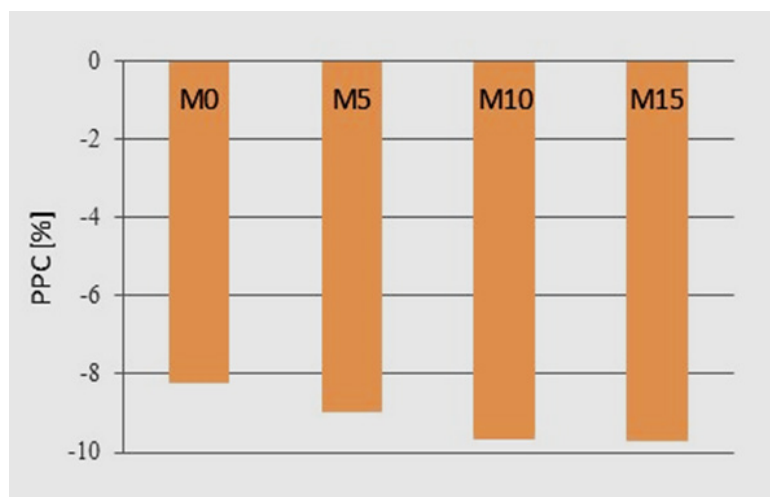


Figura 9. Pérdida de peso por calcinación de las piezas cerámicas

Los resultados de los ensayos de porosidad se muestran en la Figura 10. Se observa que a medida que aumenta el contenido del residuo en la composición de las muestras, para los casos M5 y M10 la porosidad de los ladrillos también aumenta con un comportamiento directamente proporcional al mismo. Esta proporcionalidad no se ve reflejada en los ladrillos con composiciones del 15% de biomasa agregada. Si bien se mantiene la tendencia de aumento en la porosidad, no sigue una relación directa con el agregado. Esto puede estar relacionado con lo observado en el análisis de las PPC, ya que si la combustión de la biomasa no ha sido completa en esta muestra, la cantidad y tamaños de poros producidos será diferente. Si bien se presenta como más porosa en las observaciones de su microestructura, los tamaños obtenidos en mayor proporción son menores a los determinados en M5 y M10, como se analizará más adelante. También podría interpretarse este resultado como consecuencia de una mayor proporción de álcalis en la zona de combustión de las partículas de biomasa, que provocarían mayor sinterización, y por lo tanto menor tamaño de los poros formados o, incluso, el cierre de los mismos, por posible formación de fase vítrea.

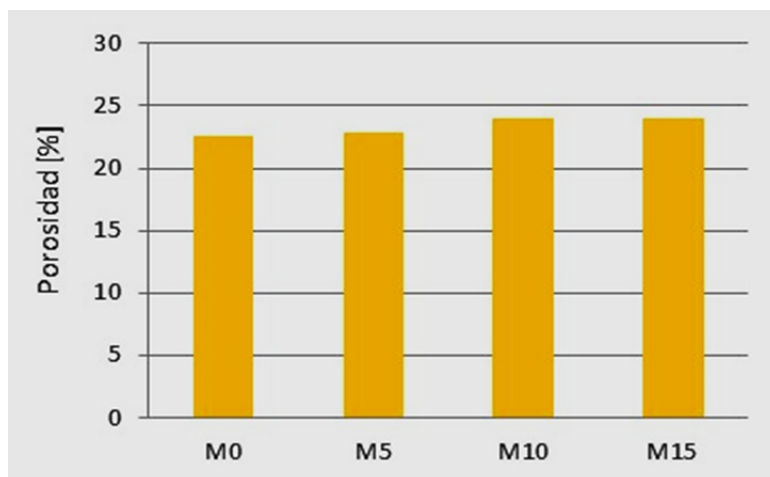


Figura 10. Porosidad de los productos compactos cocidos

La figura 11 presenta las microfotografías ópticas a diferentes aumentos de los ladrillos cocidos. Las imágenes superiores corresponden al ladrillo sin adición de residuo, donde puede observarse que la estructura resulta muy homogénea, con poros internos de pequeño tamaño. El tamaño de poro más abundante determinado corresponde a 0.2 mm, y el mayor tamaño observado es de 0.5 mm. Si se tiene en cuenta la distribución de tamaños de la arcilla utilizada, se observa que se corresponde, ya que los mayores tamaños agregados fueron de 0.5 mm, y el mayor porcentaje del material se distribuía en los tamaños 0.250 - 0.125 mm.

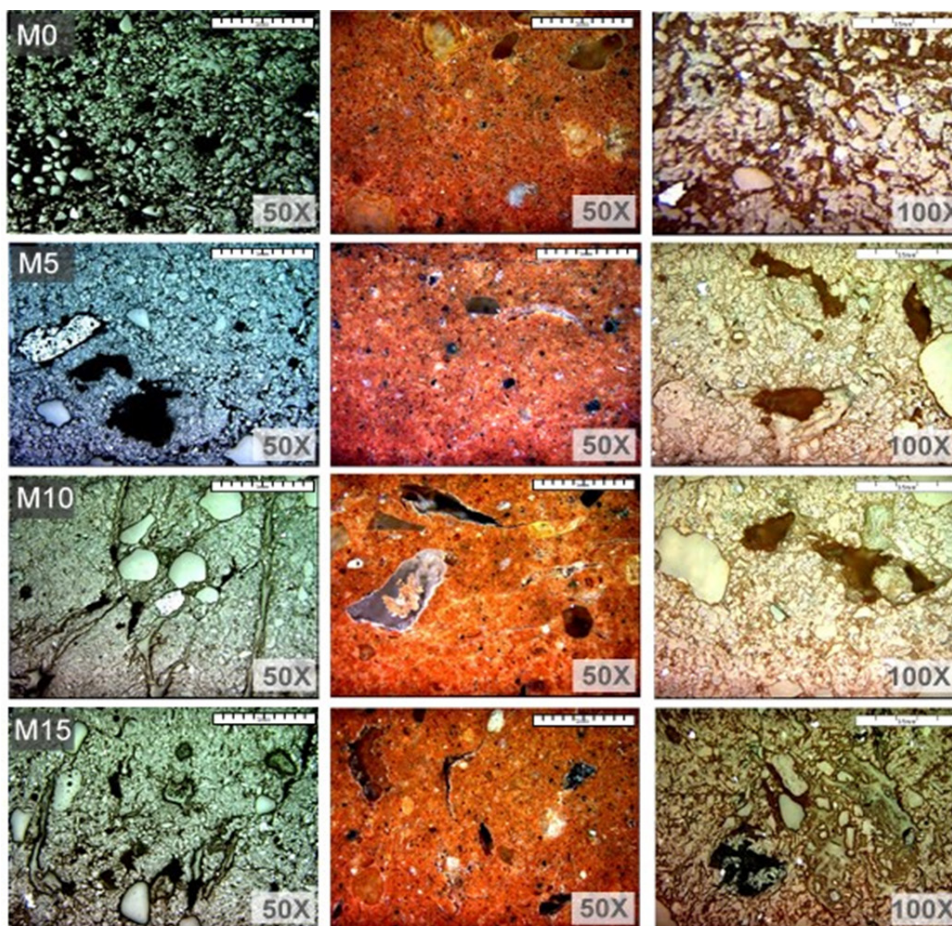


Figura 11. Micrografías ópticas de los ladrillos cocidos

Las demás imágenes de la figura corresponden a las muestras con 5, 10 y 15% del descarte, y en éstas puede verse la presencia de numerosos poros de diversos tamaños, de mayores dimensiones que en el ladrillo de arcilla sola, distribuidos de forma regular en toda la estructura. Éstos son el resultado de la combustión del material orgánico de la biomasa, durante el proceso de cocción.

Los tamaños de poros determinados en estas muestras con agregados de residuos son los siguientes: en la M5 los poros más abundantes son de 0.5 mm, siendo 0.8 mm el mayor tamaño observado. En la M10, estos valores son 0.6 mm y 0.8 mm, y en la M15, los más abundantes son 0.4 mm y los mayores también resultan de 0.8 mm.

Siguiendo un razonamiento similar al utilizado para la arcilla, teniendo en cuenta las distribuciones de tamaños de partícula del material residual agregado, se observa que los poros de

mayor tamaño presentes en M5, M10 y M15 (0.8 mm) corresponden al 80% del mayor tamaño del agregado, que es 1 mm. En relación con los tamaños de partículas más abundantes agregados que son de 0.5 mm - 1 mm, es más difícil establecer un porcentaje del valor original, debido a que en dicho rango de tamaños se encuentra casi el 80% del descarte agregado. Lo que sí puede determinarse es que en el caso de las muestras M5, M10 y M15, los tamaños de poros más abundantes observados se encuentran en el rango de tamaños 0.4 mm - 0.6 mm, y que resulta llamativo que en la muestra M15 es donde se observan los menores tamaños de poros más abundantes (0.4 mm). Esto probablemente se deba a que el mayor porcentaje de biomasa presente, dificulta el sostenimiento de la estructura o, también, como se mencionó anteriormente, al posible efecto de mayor sinterización en la zona de poros debido a la mayor presencia de álcalis. En conclusión, se observa que el tamaño de las partículas de biomasa agregadas, así como su cantidad, influyen en el tamaño de los poros obtenidos, por lo que se infiere que es posible diseñar materiales de porosidad controlada si se seleccionan correctamente estas variables de proceso.

También resulta posible analizar la forma de los poros obtenidos en las muestras con adición de marlo molido, ya que se diferencian de los observados en las muestras de arcilla sola, que tienden a ser regulares y de formas más redondeadas. En el caso de los ladrillos producidos con agregado de descarte, los poros tienden a mantener la forma de las partículas de origen, resultando irregulares, alargados o de morfología triangular. Como puede observarse en la figura 11, en las micrografías correspondientes a las muestras con agregado de marlos molidos, los poros presentan formas asimétricas y en su mayoría alargados o triangulares, coincidentes con las morfologías observadas en las partículas del material original molido. Esto está indicando que la combustión del material orgánico ocurre simultáneamente a la etapa temprana de densificación del material, de tal forma que los gases producidos en dicho proceso de combustión difundirán a través de la estructura que se sostendrá, y que si bien puede ocurrir una disminución en el volumen del material, ésta será de menor grado, sin ocasionar fragilidad o formación de macrogrietas. Si bien se han observado en las muestras M10 y M15 algunas microgrietas internas, como se ha señalado en una de las micrografías de la figura 12 correspondiente a M10.

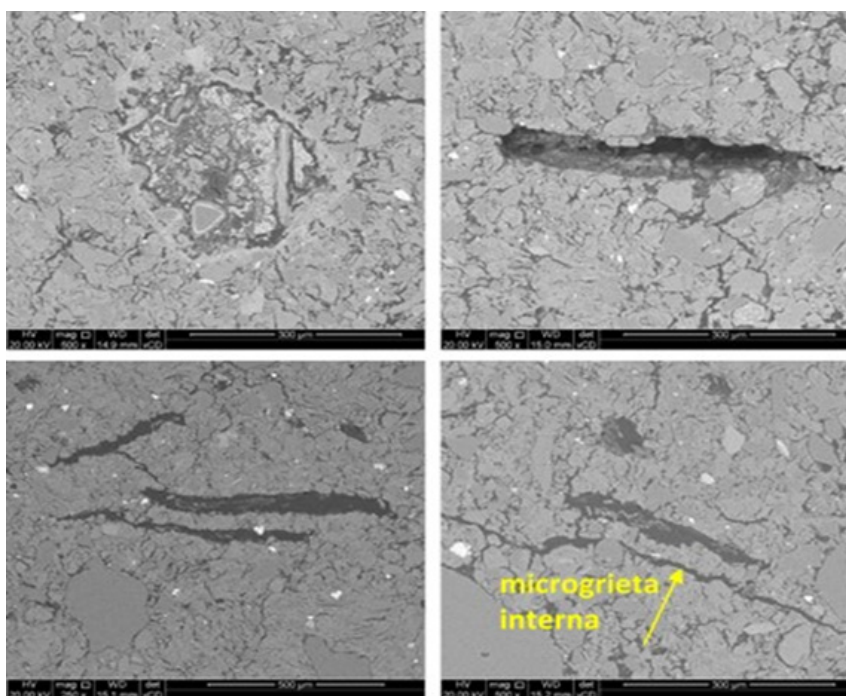


Figura 12. Imágenes SEM de muestra M10

Dentro de los poros de las muestras M10 y M15, es posible observar material suelto, que podría corresponderse a las cenizas producidas por la combustión de las partículas de marlo que originaron dichos poros. El análisis EDS de estas áreas presenta composiciones similares a las determinadas para las cenizas presentadas en la Tabla 1. En los estudios de microestructura por SEM y OM, se observan características de sinterización en la matriz del ladrillo, pero no se han podido detectar indicios de vitrificación ni en la matriz, ni en la zona de poros. Esto, sumado al hecho de que en estudios preliminares se han ensayado cocciones a temperaturas menores (900°C) sin lograr la sinterización de las muestras, conduce a concluir, que los álcalis presentes en las cenizas que se forman, no modifican de manera importante el proceso, y que los resultados observados en la muestra M15 se deben a que el mayor volumen de biomasa agregado dificulta el sostenimiento de la estructura.

En relación con las propiedades mecánicas de este tipo de materiales, la resistencia a la flexión es un requerimiento en productos del tipo de las tejas y de los revestimientos para pisos. Si bien existen varias normas IRAM sobre esta propiedad mecánica de materiales cerámicos, en ellas no se mencionan valores de referencia. Por ello, los valores obtenidos en este trabajo se interpretan con lo establecido por la norma ASTM C410-60, de ladrillos para piso industrial, donde el valor de MOR requerido es de 5.2 MPa.

En este trabajo, los productos cerámicos obtenidos se han diseñado pensando en su uso como mampuestos, es decir para su utilización en la construcción de paredes. No obstante, los resultados de los ensayos de flexión resultan orientativos sobre la influencia de la incorporación de descartes en las propiedades mecánicas del material, y además permite contemplar la posibilidad de otros usos de estos materiales. En la Figura 13 se observan los MOR de las muestras ensayadas, resultando resistencias a la flexión que se hallan dentro de valores aceptables.

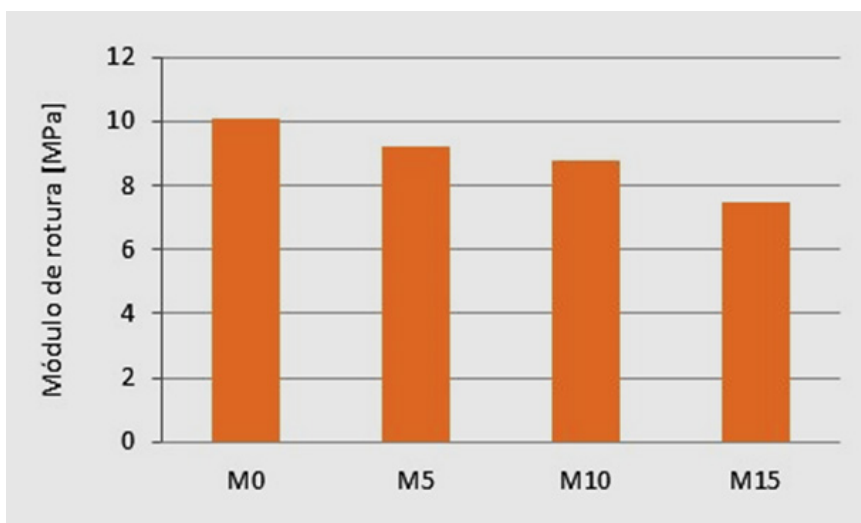


Figura 13. Resistencia a la flexión de los compactos sinterizados

Por su parte, la resistencia a la compresión presenta en todas las muestras valores que se encuentran dentro de los estándares requeridos para las piezas comerciales ( $\geq 4$  MPa en IRAM 12566-1). Además, según la norma ASTM C62-04, todas las muestras obtenidas presentan valores de RC superiores al valor mínimo requerido para situaciones ambientales

severas ( $RC > 17.2$  MPa). Se puede observar en la Figura 14 que las muestras con contenidos de hasta 10% de descarte presentan valores cercanos de RC. El valor más bajo que presenta la muestra M15, probablemente se deba al no sostenimiento de la estructura como ya se ha mencionado en el análisis de porosidad. Esto es acorde a los valores de variación volumétrica permanente determinados para los compactos cocidos, los que mostraron una contracción porcentualmente más pronunciada para M15, respecto de la muestra de arcilla sola ( $M0=4.49$ ,  $M5=4.79$ ,  $M10=4.91$ ,  $M15=5.44$ ).

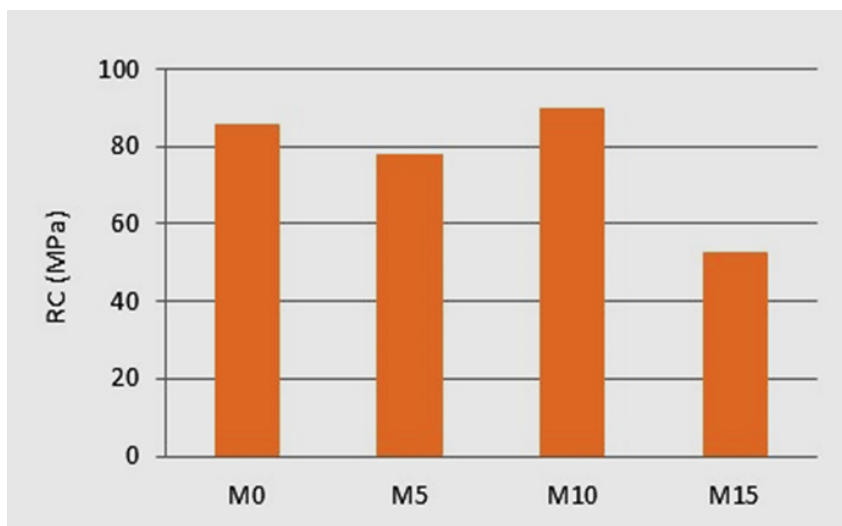


Figura 14. Resistencia a la compresión de los compactos sinterizados

## Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los residuos biomásicos de marlo de maíz, provenientes de procesos agroindustriales, con el objetivo de determinar su reutilización como materia prima en la producción de materiales cerámicos de construcción, y de analizar las características de la porosidad formada.

Los análisis fisicoquímicos y microestructurales de las materias primas condujeron en estudios preliminares al diseño de mezclas arcilla-residuo con contenidos de hasta 30% de marlos de maíz. Luego en función de los primeros resultados obtenidos en la caracterización de los ladrillos cerámicos, se determinó que para obtener materiales que cumplan con los requerimientos del mercado, los porcentajes debían ser inferiores al 20 %.

Por ello, los estudios exhaustivos se realizaron en mezclas de 0%, 5%, 10% y 15% en volumen, los cuales indicaron que el material residual posee un alto potencial de reutilización como materia prima en la fabricación de productos cerámicos a base de arcilla para su uso en la industria de la construcción civil.

Los ladrillos cerámicos producidos presentaron muy buenas características generales, con valores de porosidad y propiedades mecánicas acordes a los requerimientos del mercado. Además, por el análisis realizado sobre los tamaños y formas de los poros

producidos se concluye que es posible obtener piezas de diseño con porosidad controlada utilizando la biomasa estudiada.

Es importante mencionar también, que en el análisis de ecotoxicidad de este residuo, se observó que posee características que pueden afectar a especies sensibles, por lo que de utilizarse para el fin estudiado, o sea agregado en matrices cerámicas, deberá disponerse adecuadamente en el periodo que es acopiado antes de su uso.

### **Agradecimientos**

Los autores desean agradecer a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires - CIC, y a la Universidad Tecnológica Nacional, por el apoyo económico otorgado para realizar esta investigación.

## Referencias

- Barbieri F., Andreola F., Lancellotti I. y Taurino R. (2013). "Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks". *Waste Management*, 33 [11], 2307-2315.
- Bories C., Aouba L., Vedrenne E. y Vilarem G. (2015). "Fired clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization". *Construction and Building Materials*, 9, 158-163.
- Chiang K., Chou P., Hua C., Chien K., y Cheeseman C. (2009). "Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks". *Journal of Hazardous Materials*, 171 [1-3], 76-82.
- FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, (2010) Bioenergía y Seguridad Alimentaria, Roma. ISSN 2071-0992.
- Li H., Dai Q., Ren J., Jian L., Peng F., Sun R., Liu G. (2016). "Effect of structural characteristics of corn cob hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation on furfural production". *Carbohydrate Polymers*, 136, 203-209.
- Liu X.; Zhang Y.; Li Z.; Feng R. y Zhang Y. (2014). "Characterization of corn cob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust". *Bioresource Technology*, 170, 76-82.
- Martinez M., Eliche D., Cruz N. y Corpas F. (2012). "Utilization of bagasse from the beer industry in clay brick production for building". *Materiales de Construcción*, 62 [306], 199-212.
- Menéndez J. y Hilbert J. (2013). Cuantificación y uso de Biomasa de residuos de cultivos en Argentina para bioenergía. Buenos Aires. Argentina: INTA. ISBN: 978-987-521-448-4.
- Mohanta K., Kumar A., Parkash O. y Kumar D. (2014). "Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose". *Journal of the European Ceramic Society*, 34 [10] 2401-2412.
- Mtibe A., Liganiso L., Mathew A., Oksman K., John M. y Anandjiwala R. (2015). "A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibers". *Carbohydrate Polymers*, 118, 1-8.
- Pinto J., Paiva A., Varum H., Costa A., Cruz D., Pereira S., Fernandes L., Tavares P. y Aganwal J. (2011). "Corn's cob as a potential ecological thermal insulation material". *Energy and Buildings*, 43 [8], 1985-1990.
- Quaranta N., Unsen M., López H. y Cristóbal A. (2016). "Caracterización fisicoquímica y ambiental de carozos de aceituna. Factibilidad de uso como formadores de poros en piezas cerámicas". Actas CONAMET/SAM. 16° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.
- Quaranta N., Caligaris M., Pelozo G., Unsen M. y Cristóbal A. (2015). "Residuos de biomasa de la producción de cerveza artesanal en la obtención de cerámicos porosos". Actas CONAMET/SAM. 15° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.
- Quaranta N., Unsen M., López H. y Cristóbal A. (2020). "Ladrillos cerámicos porosos a partir de mezclas de arcilla y carozos de durazno". *Revista Tecnología y Ciencia*. Año 18 [38], 37-49.
- Sutas J., Mana A. y Pitak L. (2012). "Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks". *Procedia Engineering*, 32, 1061-1067.
- Velasco M., Ortiz M., Giró M., Melia D. y Rehbein J. (2015). "Development of sustainable fired clay bricks by adding kindling from vine shoot: Study of thermal and mechanical properties". *Applied Clay Science*, 107, 156-164.



Velmurugan P., Shim J., Lee K., Cho M., Lim S., Seo S., Cho K., Bang K. y Oh B. (2015). "Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 298-303.

### Contribución de los Autores

Autor	Colaboración Académica													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>Nancy Quaranta</b>	x	x	x	x		x	x	x	x			x	x	x
<b>Romina Varoli</b>			x		x		x	x		x				
<b>Marta Caligaris</b>	x	x		x		x	x						x	x
<b>Adrián Cristóbal</b>					x	x	x	x	x				x	

1-Administración del proyecto, 2-Adquisición de fondos, 3-Análisis formal, 4-Conceptualización, 5-Curaduría de datos, 6-Escritura - revisión y edición, 7-Investigación, 8-Metodología, 9-Recursos, 10-Redacción - borrador original, 11-Software, 12-Supervisión, 13-Validación, 14-Visualización.