

# Reutilització de residus sòlids o fangs en matrius ceràmiques per vitrificació<sup>1</sup>

JOÃO ANTÓNIO LABRINCHA BATISTA  
Universitat d'Aveiro

## 1. Introducció

El desenvolupament tecnològic unit a la necessitat de respondre a les exigències d'una societat consumista, ha conduït a un augment de la productivitat industrial. El volum de subproductes i/o residus derivats, ha crescut de forma incontrolable i els nivells de contaminació assumeixen dimensions alarmants. Residus són substàncies, productes o objectes que han estat incapaços de ser utilitzats amb la finalitat amb la que van ser produïts, o són restes d'un procés de producció, transformació o utilització i, en ambdós casos, pressuposen que el detentor s'hagi de despendre d'ells (Formosinho i altres, 2000).

Els subproductes derivats de l'activitat industrial representen grans pèrdues econòmiques, atès que la seva reintroducció en el procés productiu és, moltes vegades, difícil o, fins i tot, impossible. Els residus industrials sòlids, semi-sòlids i líquids són els que presenten una major dificultat de manipulació. Poden presentar toxicitat, i són constituïts per òxids insolubles, hidròxids, sulfits i sulfats. Donada la seva naturalesa química, la biodegradació o assimilació pel mitjà que els rep no es concreta en un espai temporal compatible amb les exigències ambientals i de salut pública.

En els darrers anys les consideracions ambientals han assumit un paper prioritari en la majoria dels països desenvolupats i s'ha produït un esforç per a promoure el reaprofitament de residus. De fet, el membres de la Unió Europea van acceptar la prohibició d'enterrar residus a partir del 2000, implementant-se aquesta directiva en diverses etapes i per a diversos residus, a mida que van sorgint tecnologies de minimització, valorització i reciclatge. Aquesta estratègia per a la gestió de residus obeeix a una jerarquia de principis: reducció de la producció i de la nocivitat, reutilització, reciclatge, valorització, destrucció i enterrament (Formosinho i altres, 2000).

L'any 1994, el consell de la Unió Europea va establir el Catàleg Europeu de Residus amb la classificació dels residus industrials perillosos. En el 2000, ja fou elaborada una llista de residus perillosos, així com les (catorze) característiques capaces de provocar aquesta perillositat. Són considerats perillosos els residus que tinguin característiques nocives per a la salut i pel medi ambient, per contenir, en concentracions suficients, substàncies tòxiques, corrosives, verinoses, radioactives i altres característiques nocives. A Portugal, la primera definició de residu tòxic o perillós va ser publicada el 1985 i el primer pas, en la direcció de la definició de normes en l'àmbit ambiental, es va fer amb la publicació de

---

<sup>1</sup> Traducció del portuguès de Jofre Pons Casanovas (Universitat Jaume I).

la Lei de Bases do Ambiente (*Llei de Bases de l'Àmbient*), l'abril del 1987. A partir de la seva implantació, es va establir un conjunt de normatives i de reglamentacions, que es troben en constant actualització, tenint com a marc de referència l'acció de la Comunitat Europea. En funció del grau de reciclabilitat, poden establir-se tres categories (Ravaglioli i Krajewski, 1983):

- (i) *Materials Reciclables*: materials que poden ser utilitzats sense que s'hagin de sotmetre a un pretractament o transformació química;
- (ii) *Materials Potencialment Reciclables*: materials que poden ser reutilitzats, sempre que siguin sotmesos a un pretractament o transformació química;
- (iii) *Materials No Reciclables*: materials que, en virtut de les seves característiques o d'insuficiències tecnològiques, no poden ser reutilitzats o reciclats.

Els materials no reciclables són habitualment enterrats en abocadors sanitaris o són incinerats, per tal d'evitar perjudicis per a la salut i la seguretat públiques, així com pel medi ambient. En determinats casos és necessari un tractament químic i/o físic previ. L'eliminació per incineració consisteix en un procés de combustió controlada. Les substàncies són cremades, amb producció o no d'energia. D'aquest procés en resulten petites quantitats de residus sòlids (cendres i/o escòries), també inerts o no, que requereixen un destí final adequat.

La classificació d'un residu determinat no és immutable com ho demostren les constants actualitzacions dels dispositius legals, essent dependent dels avenços tecnològics. La realització d'estudis de reaprofitament de materials ha permès desenvolupar noves tècniques de tractament i reciclatge, fent disminuir la classe (iii).

El reciclatge de residus industrials no pot ser encarat com una qüestió simple i analitzada en termes de coneixement. Abans ha de ser considerada com una activitat multidisciplinària, que es basa no només en tècniques d'enginyeria, sinó que també comprèn principis de l'economia, de les ciències socials i de les tècniques de planejament urbà i regional (Pelino, 1997).

## **2. Reciclatge de residus: una activitat (necessàriament) en creixement**

Les economies modernes poden metafòricament ser encarades com organismes vius: "ingereixen" matèries-primeres que poden ser "metabolitzades" en la producció de béns i de serveis, i produeixen residus en la forma de materials/productes als quals no atribueixen valor, estant associat a diferents formes de contaminació. Aquesta metàfora ha sigut validada internacionalment a través de l'Anàlisi de Fluxos de Materials (*Material Flow Accounting* - MFA), la qual constitueix una metodologia que permet la comptabilització de fluxos físics de recursos naturals, incloent processos d'extracció, producció, fabricació, ús i reciclatge i deposició final, considerant totes les pèrdues que es puguin originar. La figura 1 resumeix els cicles materials usats utilitzats per a generar energia, materials secundaris i béns de consum (Pelino, 1997). Existeix una preocupació creixent amb el fet, ben evident en aquesta figura, que l'ambient sigui el destí final de tots aquests cicles.

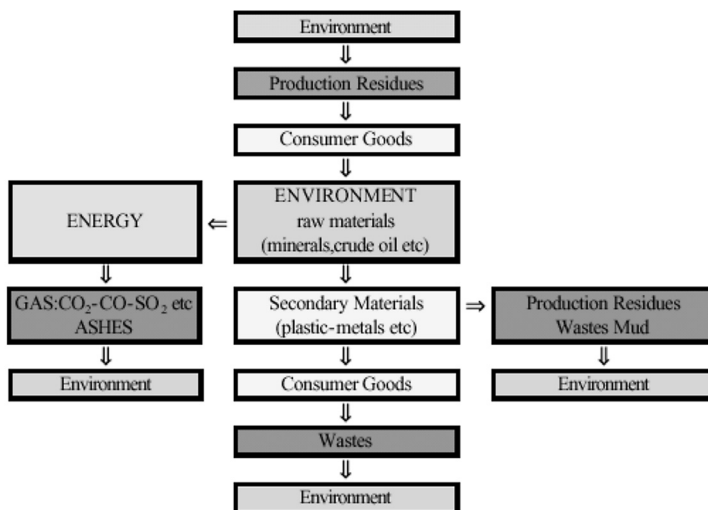


Figura 1. Cicles materials actualment utilitzats per a obtenir energia, productes i béns de consum (Pelino, 1997).

Aquesta temàtica ha anat captant l'atenció degut a la seva relació amb la creixent integració entre l'Economia i l'Ambient: Jänicke i altres (1989) assenyalen que «l'esperança per a una reconciliació entre l'economia i l'ecologia resideix, en gran part, en la premissa que un decreixement de l'entrada de recursos en l'economia conduirà a una reducció en la quantitat d'emissions i de residus, i també ens els costos de producció». Honkasalo (1998) apunta específicament la importància de considerar, en la protecció ambiental, tant l'entrada com la sortida dels materials en l'Economia, atès que les solucions de final de línia normalment augmenten el consum d'energia i poden crear noves formes de residus. Aquests fets fan que sigui rellevant l'adopció d'una actitud preventiva en relació als danys ambientals de l'ús de materials per a l'Economia, amb la limitació del flux antropogènic de materials.

La sostenibilitat al nivell de l'ús de materials per a l'Economia està lligada a l'idea d'un desacoplament entre el rendiment econòmic i l'ús de la Naturalesa, fet que fonamenta el concepte de *Desmaterialització*. Cleveland i Ruth (1999) defineixen la Desmaterialització com la reducció absoluta o relativa de la quantitat de "materials utilitzats i/o la quantitat de residus generats en la producció d'una unitat de producció econòmica".

L'idea de Desmaterialització està relacionada amb el que és considerat per a molts autors com un camí per al desenvolupament sostenible a nivell global i que constitueix una raó més per a l'interès actual al voltant de l'ús de materials per a l'Economia: l'*eco-eficiència*. No només es crea valor exclusivament a partir dels processos productius, sinó també: (i) millorant la funcionalitat del producte, adequant-lo al serveix que presta; (ii) promovent la concepció innovadora del producte i dels sistemes productius en una lògica global de tot el cicle de vida, el que inclou l'"eco-disseny" (concepció facilitadora de la reutilització) i l'eco-eficiència de les organitzacions; (iii) promoure la valorització dels materials al final de la seva vida, reintegrant-los en el cicle econòmic.

## 2.1. Alternatives al reciclatge

Després de l'ús, els materials són normalment disseminats en l'ambient, sent fonamental promoure una reconcentració per tal de permetre pràctiques de reciclatge econòmicament viables. Per això, el reciclatge és una de les opcions possibles en la gestió de residus; les altres són la prevenció, la reutilització, la recuperació material i energètica i l'enterrament o deposició. La millor solució pot variar segons el tipus de material en qüestió, la seva localització, l'aplicació, l'estat dels avenços tecnològics i científics, etc.

La viabilitat del procés de reciclatge d'un determinat material, a més dels aspectes tècnics inherents, depèn de factors ((Ravaglioli i Krajewski, 1983; Pelino, 1997) com:

- (i) la seva disponibilitat contínua;
- (ii) la quantitat produïda i el grau de puresa;
- (iii) les condicions del mercat;
- (iv) els costos i la disponibilitat de transport;
- (v) el cost inherent al procés de transformació en un material reutilitzable;
- (vi) el cost de deposició de residus associats al procés;
- (vii) els perjudicis ambientals que esdevenen de la seva no-reutilització.

És per això que les activitats de reciclatge implementades són lucratives només en el cas de fluxos de materials regulars, homogenis, relativament nets, amb constància de propietats al llarg del temps, que permeten beneficis en el procés productiu, etc. Són exemples els casos del vidre, el paper, alguns metalls i piles. No obstant això, en l'altre extrem se situen residus sòlids urbans (l'anomenada brossa "heterogènia"), alguns fangs industrials i cendres (Pelino, 1997).

## 2.2. Reciclatge tradicional

Del que acabem de dir, fàcilment se'n pot extreure que les indústries de reciclatge implantades corresponen a materials ben específics i més o menys homogenis. Per exemple, podem dir que prop del 50% del valor generat pel sector europeu del ferro i de l'acer s'atribueix a materials reciclats, sent la taxa de reciclatge superior al 90%. Tot i això, són modestos alguns resultats: per exemple només el 14% de les llaunes d'alumini es reciclen a França, només el 27% del vidre d'emalatge es recicla al Regne Unit, etc., cosa que indica que encara hi ha molt a fer en aquest aspecte, reproduint els exemples de bones pràctiques.

## 2.3. Formes emergents de reciclatge

Les noves indústries de reciclatge han sorgit com a resposta a les creixents restriccions ambientals i es destinen fluxos materials menys desitjables i, per això, econòmicament menys atractius. La seva missió/funció pot comprendre un o més dels següents aspectes (Pelino, 1997):

- (i) la separació de diferents materials present en el flux global;
- (ii) la manipulació de materials de naturaleses molt diferents (ex: vidre, metalls preciosos, plàstic, etc.);
- (iii) acabar amb la manca de sistemes de recollida organitzats (per exemple, per a ordinadors);
- (iv) la manca de massa crítica per l'excessiva dispersió del material en termes territorials;
- (v) la manca d'implementació d'"eco-disseny", amb la conseqüent dificultat en la separació de components;
- (vi) la manca de tecnologies específiques de reciclatge per a alguns materials;
- (vii) el reduït valor de mercat i les característiques del producte reciclat.

Els punts (i), (ii) i (v) poden englobar-se en una característica més general: l'augment de complexitat dels productes, entès com dels majors reptes futurs en termes de concepció i/o vies de recuperació.

Aquestes noves activitats poden, per altra banda, generar materials secundaris d'elevat valor afegit i fer aparèixer noves oportunitats de reutilització (ex: memòries d'ordinadors). És en aquesta línia on s'enquadren alguns dels exemples detallats més endavant.

### **3. Inertització o estabilització de residus**

L'eliminació de la perillositat ambiental d'un residu es pot aconseguir a través de la inertització o de l'estabilització, amb les substàncies-problema esdevingudes innòcues o mantingudes immobilitzades en el sí d'una matriu adequada. En termes termodinàmics, la inertització implica un retard de la velocitat a la que les substàncies busquen l'equilibri en les condicions ambientals a les que estan subjectes. En aquest cas, el terme immobilitzar és relatiu en l'escala del temps. L'estabilització consisteix en la formació de nous compostos termodinàmicament estables en aquelles condicions ambientals.

L'estabilització química és el procés o tecnologia mitjançant la qual es redueix la toxicitat, s'immobilitza o esdevé insoluble un residu perillós, de manera que s'inhibeix la seva lleixivació per a l'ambient (Conner, 1997). Això implica reaccions químiques entre un o més constituents del residu, o entre aquests i una matriu sòlida present en el residu o utilitzada amb aquesta finalitat, com en el cas de la matriu ceràmica (Magalhães, 2002). La solidificació succeeix sense reacció química, és a dir, sense que hi hagi estabilització química. Hi ha incorporació en un sòlid que posseeix àrea lleixivable reduïda i que actua com una barrera física entre el residu i l'ambient. A la pràctica, la perillositat potencial del residu no es veu afectada, només mitigada per la creació d'aquesta capa protectora.

En la inertització/estabilització i solidificació de residus els mecanismes químics i físics relacionats poden comprendre (Lagrega, 1994): (i) macroencapsulació; (ii) microencapsulació; (iii) adsorció; (iv) absorció; (v) precipitació; (vi) reducció de la toxicitat del residu. Els mecanismes (i) i (ii) són els més comuns en els processos de

ceramització o vitrificació que detallarem més endavant. En la macroencapsulació els residus són immobilitzats en la matriu per empresonament físic en els porus del material. Si hi hagués una degradació física del material de suport o si aquest fos molt porós, la lleixivació del residu podrà ser significativa. És comú en la incorporació en masses cimentoses [8] sent, per aquest motiu, una mica problemàtic. En la microencapsulació té lloc la incorporació de components dels residus en estructures cristal·lines, potenciada per la coccio o fusio de les matrius. És, per això, molt més eficaç i utilitzada en la immobilització de residus radioactius o d'altres altament reactius, per exemple per ceramització amb minerals de titani naturals o en la formació d'olivines (nesossilicats de fórmula química genèrica  $M_2SiO_4$ , on M és un catió metàl·lic intercanviable).

Els mecanismes de solidificació de residus poden classificar-se en (Magalhães, 2002):

- (1) Solidificació a baixa temperatura:
  - (i) Amb agent fixador: ciment de tipus Portland, calç putzolànic, resines termoplàstiques, polímers orgànics.
  - (ii) Encapsulació.
- (2) Solidificació a alta temperatura:
  - (i) Vitrificació.
  - (ii) Ceramització.

### **3.1. Incorporació en materials ceràmics i vitrificació**

#### **3.1.1. Descripció de la tecnologia**

Aquesta tecnologia engloba la mescla o incorporació del residu en una matriu ceràmica o vítria, sent la inertització assegurada per reacció a alta temperatura durant el procés de coccio o fusio. A més de la reacció amb la fase ceràmica o vítria, poden aparèixer reaccions entre els diferents components del residu i formació d'espècies que assegurin una menor activitat química dels elements-problema en condicions ambientals normals.

La figura 2 (Smith i altres, 1995) il·lustra esquemàticament un procés de vitrificació. Les etapes fonamentals de transformació del residu en un producte ceràmic o vitri són, respectivament, la sinterització i la fusio, ambdues mancades d'energia i facilitades amb l'ús de material fi en termes granulomètrics. Tal i com en el processament de matèries-primeres naturals, una etapa de mòlta és necessària per a ajustar la mida mitjana de les partícules. En el cas de la ceramització, després de la mescla dels components granulars (de vegades atomitzats o peletitzats), es conformen peces per extrusio (p.ex., maons), premsatge (p.ex., rajoles) o emplenament a partir de suspensio (figura 3) (Ribeiro i altres, 2004). En alguns casos, el producte final continua sent un granulatsolt i polvoritzat (per exemple, argila expandida), ometent-se, òbviamment, l'etapa de conformació. En l'obtencio de vidre, el refredament és brus i el buidatge es fa directament en aigua o en motlles de conformació. L'obtencio de vidres ceràmics exigeix un tractament tèrmic posterior de cristal·lització.

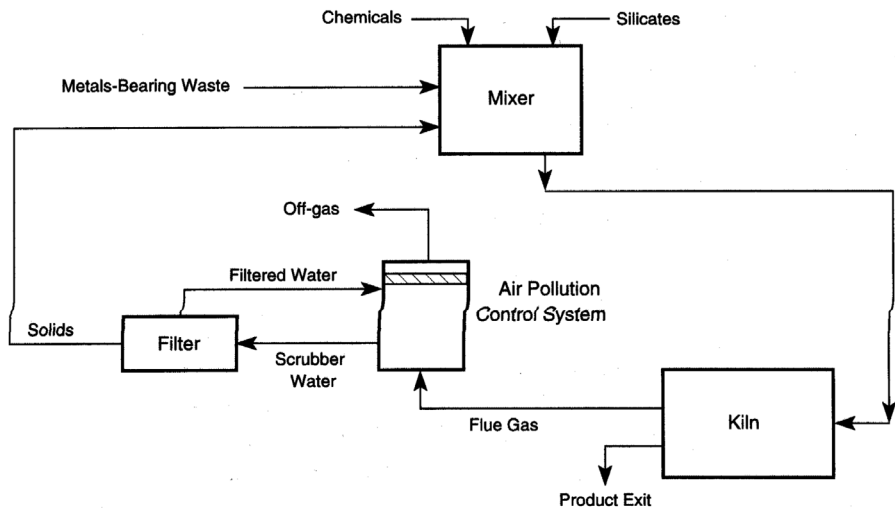


Figura 2. Esquema simplificat d'un procés de vitrificació (Smith i altres, 1995).

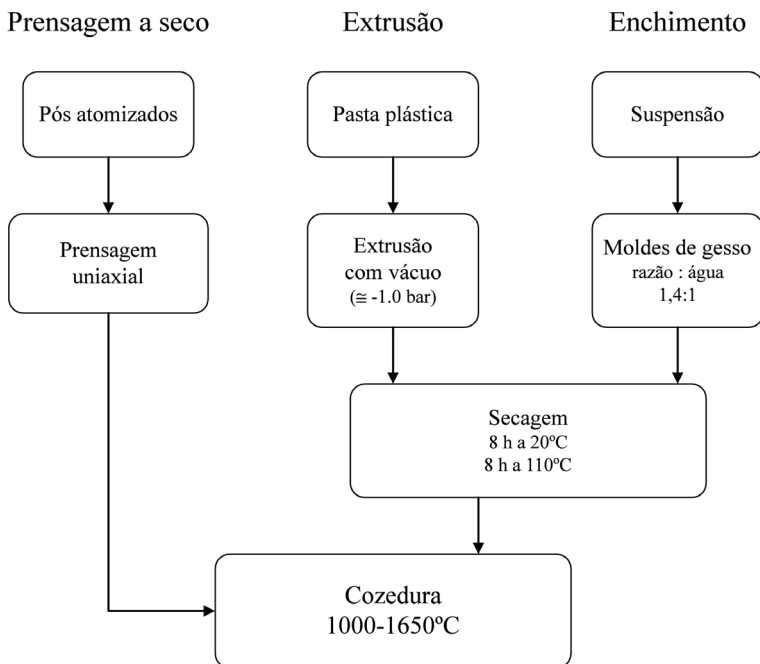


Figura 3. Representació esquemàtica simplificada del processament ceràmic de mostres per diferents mètodes (Ribeiro i altres, 2004).

Tractant-se de barreges amb compostos volàtils, és fonamental mesurar i controlar (depurar) els gasos de exhaustió, que es fa recurrent, entre d'altres, a mètodes electroquímics. A pesar del possible control, la tecnologia s'utilitza amb reserves en el cas del mercuri, beril·li, arsènic i d'altres components de difícil extracció en les condicions normals d'operació. També la presència de compostos orgànics és molt limitativa (Smith i altres, 1995).

Aquest procés de reciclatge s'aplica a diferents tipus de residus, tant en termes d'aspecte (fangs, granulats més o menys fins, sorres, coques filtro-premsades, etc.), com de composició. El seu ús és suggerit en casos de residus inorgànics potencialment tòxics, que continguin cadmi, crom, cobalt, coure, alumini, zinc, plom, etc. (Smith i altres, 1995; Couto i altres, 2001). Pot constituir un complement d'inertització de final de línia en un procés global de depuració englobant fluids prèviament tractats per altres mètodes.

A més dels avantatges implícits en els paràgrafs anteriors, la tecnologia pot presentar les següents plusvàlues: (i) el producte final és durable des del punt de vista químic i contrastadament inert en termes d'ecotoxicitat TCLP (Environmental Protection Agency Method 1311). En particular la vitrificació és una tècnica privilegiada d'immobilització de residus radioactius; (ii) el procés garanteix una forta reducció volumètrica (40 i 99% o més, respectivament amb terres o residus volàtils i combustibles – veure la taula 1 (Pelino, 1997); (iii) l'elevada temperatura de maduració garanteix la destrucció dels contaminants orgànics (veure exemples a la taula 2 ([www.vitrification.com](http://www.vitrification.com))); (iv) a més dels productes comuns (Labrincha i altres, 2002; Pérez i altres, 1996), pot originar productes d'elevat acompliment i valor afegit, com els abrasius, refractaris, vidres ceràmics d'alt acompliment, tal com succeeix en el cas del fang generat en el tractament d'efluents d'anodització d'alumini, que detallarem més endavant.

Els principals desavantatges i limitacions són els següents (Pelino, 1997; Smith i altres, 1995): elevat (intensiu) consum energètic en el procés de cremació, tot i que present també en la concepció de productes convencionals (sense incorporació de residus); en les condicions actuals els costos de processament són superiors al valor afegit, fins i tot en el cas de productes tècnics, essent l'estalvi de les despeses de deposició el principal guany econòmic; (iii) l'elevat volum de gasos generats, alguns dels quals suposen un tractament dispendiós i difícil; (iv) en el cas de productes ceràmics porosos, la inertització de residus perillosos pot no ser molt efectiva.

*Taula 1. Reducció volumètrica (%) del residu i raó volumètrica entre residu i vidre, aconseguida per vitrificació (Pelino, 1997).*

<b>Residu</b>	<b>Reducció volumètrica (%)</b>	<b>Raó Residu/Vidre (v/v)</b>
Sòl contaminat	40,0	1,7
Cendres d'incineració de RSU	80,0	5,0
Residus de zinc tractat hidrometal·lúrgicament	80,0	5,0
Residus radioactius	81,8	5,5
RSU	98,0	50
Residus hospitalaris	99,7	333



Taula 2. Eficiència d'eliminació (%) de diferents compostos orgànics, aconseguida per vitrificació (www.vitrification.com.).

Compost	Eficiència (%)
Clorobenzè	99,99986
Clorur de Metil	>99,9995
Acetona	>99,9995
Etanol	>99,9995
Fenol	99,99992
Tetraclorur de carboni	99,99988

Perquè moltes de les espècies-problema en els residus són de naturalesa metàl·lica (pesats o de transició), es descriuen tot seguit algunes reaccions possibles entre aquelles i la matriu ceràmica.

### 3.1.2. Reaccions entre metalls i la matriu ceràmica

Durant la cocció hi ha reaccions a la matriu ceràmica, a les partícules de residu i entre aquestes dues. De forma general, són ben conegudes les reaccions que es desenvolupen en el material ceràmic i inclouen decomposicions de diferents components (aigua, grups OH, matèria orgànica, carbonats), transformacions estructurals (per exemple de quars  $\alpha$  a  $\beta$ ) i físiques (densificació, vitrificació, etc.). Algunes d'elles són importants ja que consubstancien la formació de noves fases, en alguns casos més receptives per la reacció/incorporació d'espècies (Vieira i altres, 1999) (per exemple quars, alumina, espinel·la, mulita). Tot i això, algunes exigeixen temperatures de sinterització molt elevades, no aconseguides en la fabricació de productes ceràmics estructurals.

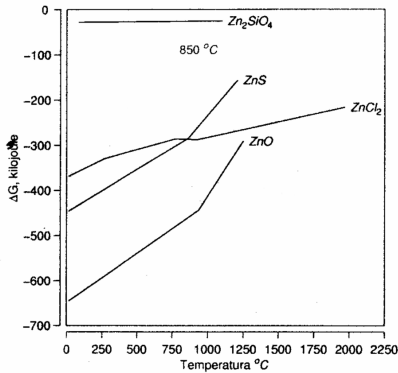
La forma i composició de les partícules de residu, sent l'altra fase present, condicionen també la reactivitat amb el material ceràmic. El cas dels fangs d'ETAR de processos de tractament de superfícies i deposició metàl·lica engloba gels d'hidròxids metàl·lics, sals de sulfats i, eventualment, de clorurs. Per això, durant l'escalfament s'esperen reaccions de desidroxilació del gel, decomposició de sulfats i formació dels respectius òxids en la forma més oxidada, que són les espècies més estables termodinàmicament (figura 4) (Magalhães, 2002). En cas de persistència de sulfats o clorurs, més solubles en aigua que els respectius òxids, la immobilització podrà ser dificultada.

Les reaccions entre la matriu ceràmica i el residu poden ser abordades amb les metodologies utilitzades en la síntesi hidrotermal. D'aquesta manera, predominaran els processos de formació de metal·losilicats, entre el sílice lliure a la matriu ceràmica o la fracció que en resulta de la decomposició dels minerals argilosos, i les espècies metàl·liques del residu. Aquestes fases són termodinàmicament estables (figura 5) (Magalhães, 2002) però l'extensió de la reacció és determinada per limitacions difusionals, condicionades pel grau de finor i homogeneïtzació/contacte entre els components i per la temperatura de cocció.

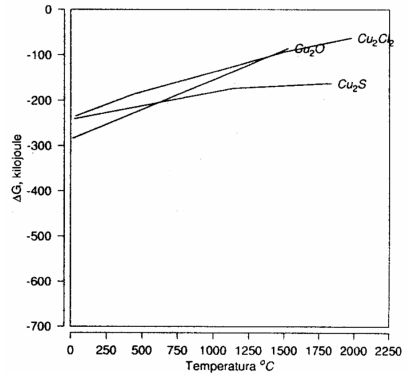
Hi ha diferents exemples de minerals naturals o fases processades tecnològicament amb incorporació estructural i duradora de metalls pesats o de transició. Per exemple, l'alumina

pot incorporar tenors en crom de fins l'1,5% en pes, per dissolució a temperatures superiors a 1400°C (Magalhães, 2002). És habitual en alguns productes refractaris i responsable per la coloració rosa detectada en el processament dels fangs d'anodització d'alumini que seran detallades més endavant. Aquesta mateixa capacitat està en la base de la fabricació de pigments.

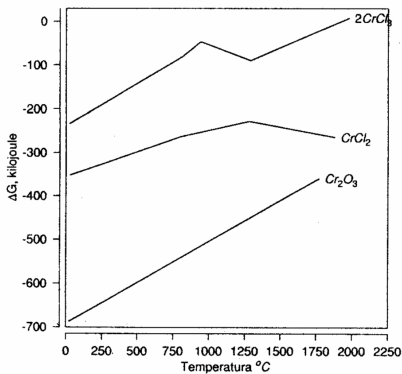
Tests d'incorporació de níquel en mostres de caolinita pura i comercial (Redden i Leckie, 1997) han revelat eficàcia de retenció d'aquest metall en mostres premsades i sintetitzades. Com en d'altres casos, el mecanisme de fixació no està científicament aclarit però sembla haver-hi afinitat entre el metall i una fase magnètica (espinel·la) també present en la matriu. En termes funcionals, s'observa un augment de densificació i resistència mecànica, causat pel poder fundent de l'additiu. Magalhães (2002) transcriu una experiència semblant en una matriu de silicat de calci (figura 6), amb formació de fases níquel-olivina, òxid de níquel i  $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ , amb garantia d'immobilització efectiva del metall però només a temperatures elevades (>1300°C). La simple combinació amb òxid de calci no s'ha mostrat eficaç.



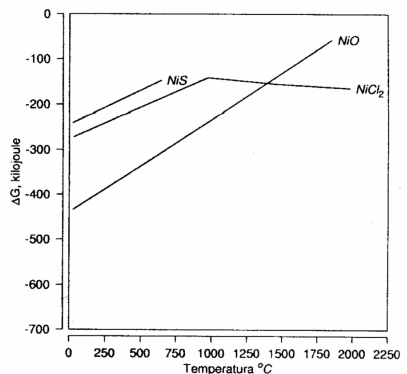
(a) Zinco



(b) Cobre



(c) Cròmi



(d) Níquel

Figura 4. Diagrama d'estabilitat d'alguns compostos metàl·lics (Magalhães, 2002).

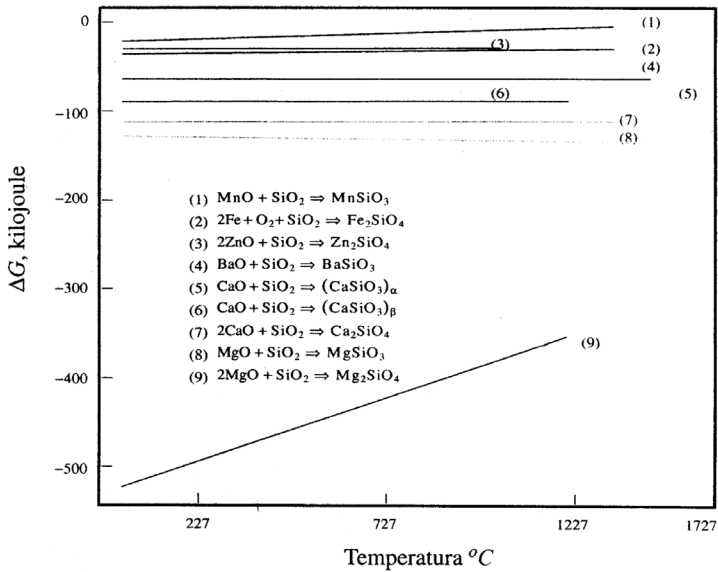


Figura 5. Variació de l'energia lliure de la reacció de formació de silicats, per combinació d'1 mol de sílice amb diferents òxids metàl·lics, amb pressió d'1 atmosfera (Magalhães, 2002).

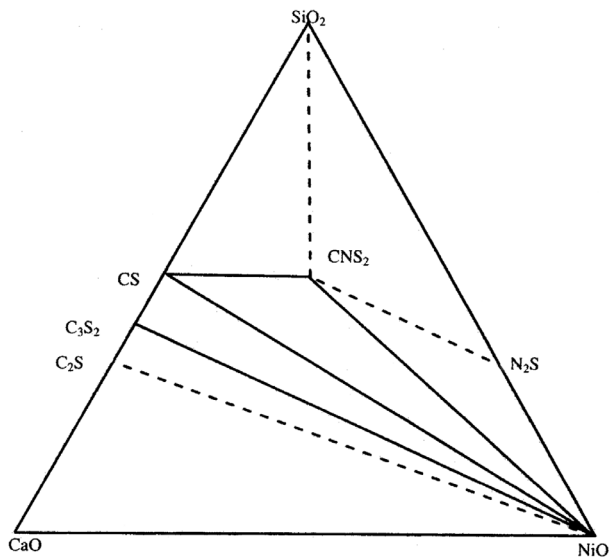
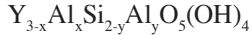


Figura 6. Diagrama d'equilibri simplificat del sistema  $\text{CaO-NiO-SiO}_2$  [8]. C = CaO; S =  $\text{SiO}_2$ ; N = NiO; CS = pseudovolastonita;  $\text{C}_3\text{S}_2$  = rinquita;  $\text{CNS}_2$  =  $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ ;  $\text{N}_2\text{S}$  = olivina niquelífera.

L'elecció de la composició mineralògica de la matriu ceràmica és, doncs, un factor fonamental en l'èxit del procés d'inertització. Tal com ja hem dit anteriorment, l'ús de minerals del grup de les olivines potencia aquestes reaccions, essent l'estabilització afavorida addicionalment per la formació/implicació amb fases vítries. També els clorits, constituents comuns d'argiles vermelles, presenten un elevat grau de substitució isomòrfica, particularment en les fulles octaèdriques d'alumini. La fórmula genèrica d'aquestes filossilicats és donada per l'equació:



amb Y = Mg, Fe, Ni, Co, Cr, etc., variant entre el 0,9 i l'1,2. En la naturalesa existeixen clorits amb tenors en níquel del 29% i tenors en crom del 7% (referit per Magalhães, 2002).

Magalhães (2002) descriu mecanismes reaccionaris entre un fang galvànic complex, constituït per Al, Ni, Ca, Cr, Zn, Cu e Fe (ordre decreixent de concentració), i una matriu ceràmica de fang vermell, procurant detallar l'efecte de la temperatura de calcinació (fins 1050°C), el temps de cocció i l'àrea superficial específica del residu. Aparentment, només el factor intermedi és poc actuant. La immobilització de níquel, coure i alumini augmenta de forma exponencial amb el creixement de temperatura per sobre dels 800°C, que aparentment s'inicia abans en els casos del crom i el zinc. Els estudis d'estabilització de les diferents espècies en la matriu ceràmica van ser conduïts amb mescles del 10 i 50% (en pes) de fang, avaluats per solubilització de mostres calcinades (a 1000°C) o no per solucions d'àcid sulfúric i acètic, clorur d'amoni i aquosa. Com a referència, van ser utilitzades mostres de fang pur. La lleixivació ( $\text{mg/g}_{\text{residu en la mescla}}$ ) pot ser traduïda per equacions del tipus:

$$[\text{Zn}] = 9,58S + 7,59Ac - 8,84S.cal - 7,53Ac.cal$$

$$[\text{Cr}] = 17,15S + 0,0629Ac \times t - 16,35S.cal - 0,0626Ac.cal \times t$$

on t és el temps i S, Ac, S.cal i Ac.cal són les variables mudes, assumint-se: S=1 si el mitjà extractor és àcid sulfúric, S=0 en cas contrari; Ac=1 si el mitjà extractor és àcid acètic, Ac=0 en cas contrari; S.cal=1 si el mitjà extractor és àcid sulfúric i si la mostra és calcinada, S.cal=0 si la mostra és crua; Ac.cal=1 si el mitjà extractor és àcid acètic i si la mostra és calcinada, Ac.cal=0 si la mostra és crua.

La figura 7 il·lustra la solubilització de coure amb àcid sulfúric en mostres calcinades i permet confirmar la immobilització aconseguida per l'encapsulament en la matriu ceràmica. En aquest cas, es pot establir una relació entre el tenor de l'argila i la velocitat de lleixivació:

$$\text{Velocitat} = 0,03e^{-0,02x\%argila}$$

Traçats semblants es poden obtenir per a les restants espècies, com l'eficiència d'immobilització (avaluada per la diferència entre les quantitats extretes de mostres no calcinades i calcinades i referent a les primeres) indicada a la taula 3.

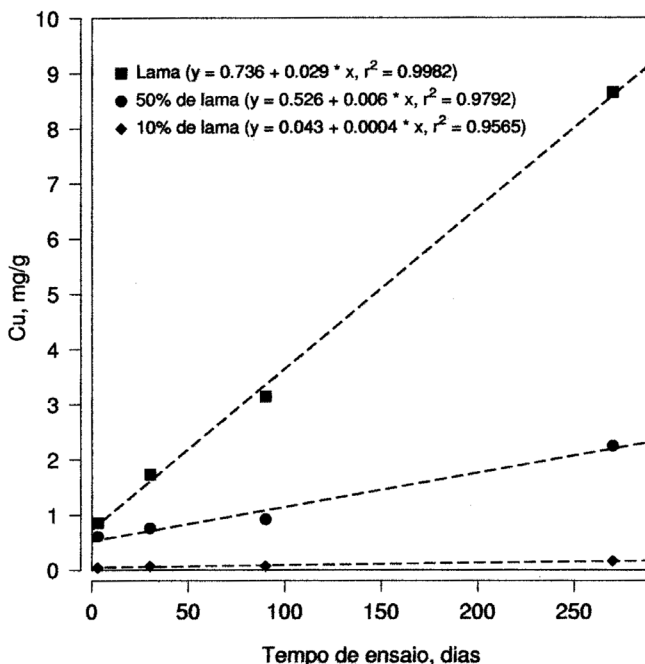


Figura 7. Solubilització de coure amb àcid sulfúric en mostres cuites (Magalhães, 2002).

Taula 3. Eficàcia d'immobilització (%) aconseguida per encapsulament en la matriu argilosa calcinada [8].

Metall	Àcid acètic	Àcid sulfúric
Cu	96	77
Zn	99	92
Ni	99	98
Cr	99	95

### 3.2. Productes ceràmics que contenen residus

La indústria ceràmica, concretament el sector estructural (de fang vermell), pot constituir una bona alternativa per a la incorporació de diferents residus o subproductes. En aquest sector productiu l'elevat consum de recursos naturals (o de material produït) i la seva diversitat composicional són factors que permeten nivells elevats d'escolament, fins i tot quan els nivells percentuals d'incorporació són reduïts. Per exemple, una sola unitat productora de maons de dimensió mitjana (500 ton./dia) pot permetre escolar prop de 75 ton./mes de residu addicionat a raó del 5%. A més, la dispersió geogràfica de les unitats productores pot ser un argument important en la reducció de les despeses de transport dels residus.

La situació de l'estat del reciclatge de residus industrials i urbans en la indústria del fang vermell fou analitzat per Dondi i altres (1997), relativament a un període recent (els darrers 20 anys) en que les necessitats materials i energètiques van crear un interès pel recurs a materials reciclats. Reunions científiques sobre aquesta temàtica també han sovintejat (VII Conference of the European Ceramic Society). Els residus o subproductes poden ser dividits en quatre categories principals, amb base en el seu efecte durant el processament o en les propietats finals dels productes (Paracino i Hinat, 1997): (i) combustibles, (ii) inerts, (iii) fundents, (iv) agents plastificants. Els residus combustibles són generats en diverses activitats industrials i la seva principal característica és la presència d'elevats nivells de compostos orgànics d'elevat poder calorífic (ex: pneumàtics, olis, fangs de cel·lulosa). Creen porositat en el material reforçant el seu poder aïllant (Labrincha i altres, 2002). Els agents inerts confereixen alguna estabilitat dimensional als productes i poden incrementar la seva refractivitat. Les cendres volants i les sorres poden exercir aquesta funció (Warpechowski i altres, 1998). Els agents fundents contenen normalment quantitats significatives de vidre o agents vitrificants (ex., feldspat), metalls pesats o de transició, aquests últims, problemàtics en termes de potencial toxicitat. Són generats essencialment per sectors metal·lúrgics i de fundició, ceràmica i extracció o tall de pedres (ferreira i altres, 2002; Elwan i Hassan, 1998). Per acabar, els agents plastificants són principalment constituïts per components argilosos (Miletic i altres, 1997).

La taula 4 (Ribeiro i altres, 2002) resumeix alguns estudis recents que indiquen les potencialitats de la reutilització de diferents residus, ja siguin industrials o domèstics, en productes ceràmics. Com es pot observar, la gran majoria de les solucions estudiades en termes de reutilització de residus sòlids en la indústria ceràmica es dirigeix, preferentment, cap els residus ceràmics estructurals: maons, revoltons i teules. A més del factor producció, una altra de les raons d'aquesta tria resideix en les menors exigències de qualitat d'aquest tipus de productes (p.ex. en termes de resistència mecànica, color, retraccions i porositat). Tot i això, el grau de inertització d'alguns residus potencialment perillosos pot ser insuficient en aquestes matrius poroses.

*Taula 4. Resum de diferents treballs de reutilització de residus sòlids en productes ceràmics (Ribeiro i altres, 2002).*

<b>Tipus de residu</b>	<b>Producte ceràmic</b>
Pols de granit	Maons i teules, revestiments
Residus de cuir	Maons, revoltons i teules
Cendres de processos industrials	Paviments i revestiments
Fangs d'ETAR domèstics	Maons i teules
Cendres volants, fangs d'ETAR domèstics i recipients de vidre	Maons
Vidre antixoc	Maons
Cendres volants	Materials de construcció d'elevada duresa
Residus sòlids urbans	Maons
Pols siderúrgica, sorra de fundició, recipients de vidre, pols de marbre	Maons
Escòries d'alt forn	Maons

Granall de decapatge de la indústria naval	Maons, pigments
Fangs d'ETAR d'adobaments	Maons, revoltons i teules
Pols de marbre	Maons, revoltons i teules
Fangs del rentat del caolí	Alúmines sinteritzades
Serradures	Maons aïllants, argila expandida
Pols de basalt mòlt	Maons
Pols de vidre (poliment)	Maons i teules
Recipient de vidre, fangs d'ETAR ceràmiques, fangs d'anodització d'Al	Productes de gres
Fangs de vidrats	Engobes ceràmics
Fangs aluminosos i escòries salines	Argamasses, refractaris
Fangs galvànics	Maons, revoltons i teules
Fangs galvànics, sorres de fundició, pols siderúrgiques, escòries	Maons
Fang de filtració/clarificació d'aigua	Faiança, argila expandida
Fang primari i secundari de producció de pasta paper	Argila expandida

El grau de maduració/vitrificació d'aquests productes és sempre incipient i la formació de fases metalossilicatades molt deficient. El percentatge d'incorporació és determinat per criteris tecnològics (processals i/o propietats finals) però pot, al límit, arribar al 100%, és a dir, correspondre a productes constituïts exclusivament per materials reciclats (Ribeiro i altres, 2002).

Per concloure, el redibuixar una nova matèria-primer ceràmica a partir d'un residu exigeix alguns requisits essencials, tals com:

- (i) Anàlisi i caracterització del residu a definir:
  - emmagatzematge selectiu i temporal en un lloc apropiat,
  - un significatiu grau d'homogeneïtat, fet que pot obligar a una mescla prèvia de diferents lots,
  - pretractament quan sigui necessari (ex., mòlta, assecatge, desferrització, calcinació, etc.).
- (ii) Estudi de la matriu ceràmica adequada i caracterització funcional i toxicològica.
- (iii) Identificació d'aplicacions.

**BIBLIOGRAFIA**

- ALBUQUERQUE, M. i altres (2002): «Reuse of sludge generated in the wastewater plant of glaze applying processes by direct incorporation in engobe formulations», *Industrial Ceramics*, 22, 87.
- CLEVELAND, C.J. i M. RUTH (1999): «Indicators of dematerialization and the materials intensity of use», *Journal of Industrial Ecology* 2 (3), 15-50.
- CONNER, J.R. (1990): *Chemical Fixation and solidification of wastes*, New York, Van Nostrand Reinhold.
- COUTO, D.M.S. i altres (2001): «Attempts of incorporation of metal plating sludges in ceramic products», *Industrial Ceramics*, 21 (3), 163–168.
- DONDI, M. i altres (1997): «Recycling of industrial and urban wastes in brick production—a review: Part I», *Tile Brick Int.* 13 (3), 218–226.
- ELWAN, M.M. i M.S. HASSAN (1998): «Recycling of some Egyptian industrial solid wastes in clay bricks», *Industrial Ceramics*, 18, 1.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY METHOD 1311 (1992): *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*, 15 de març, Revision II, 138.
- FERREIRA, J.M.F. i altres (2002): «Proceedings. TMS Fall Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, Vol.2», Lulea, 389, SIM.
- FORMOSINHO, S. i altres (2000): *Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos*, Aveiro, Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineración.
- JÄNICKE, M. i altres (1989): «Economic structure and economical impacts East-West comparisons», *The Environmentalist - Science and Technology Letters*, 9 (3), 171-183.
- HONKASALO, A. (1998): «Entropy, energy and steady-state economy», *Sustainable Development* 6, 130–142.
- LABRINCHA, J.A. i altres (2001): *Produtos ceramicos de barro vermelho incorporando lamas do tratamento dos efluentes gerados em operaçoes de tratamento de superficie de metais e areias ou finois de areias de fundiçao*, Patent portuguesa núm. 102597.
- LABRINCHA, J.A. i altres (2002): «Argila expandida. contendo lamas geradas no processo produtivo de pasta de papel», Patent portuguesa núm. 102809, Universidade de Aveiro.
- LAGREGA, M.D. i altres (1994): *Hazardous Waste Management*, Nova York, McGraw-Hill.
- MAGALHÃES, J.M. (2002): *Inertização de lamas galvânicas por incorporação em materiais cerâmicos: estudo dos mecanismos reacionais*, Dissertação de Doutoramento, Braga, Universidade do Minho.
- MILETIC, S. i altres (1997): «Recycled Ceramic waste for the electro-insulator jointing mixture and for other building materials», *Key Engineering Materials*, 132-136, 2252.
- PARACINO, C.V. i J. HINAT (1997): «Ecoladrilho: o Ladrilho Eco-lógico», *Kéramica*, 225,10.
- PELINO, M. (1997): *Valorisation and Recycling of Industrial Wastes*, BRE2-CT94-1018 Report.



- PÉREZ, J.A. i altres (1996): «Inertization of industrial wastes in ceramic materials», *Industrial Ceramics*, 16, 7–10.
- RAVAGLIOLI, A. i A. KRAJEWSKI (1983): *Proceedings of the 5th CERP*, Faenza, Faenza Editrice S.p.A.
- REDDEN, G. i J.O. LECKIE (1997): *Internal report*, Stanford, Stanford University.
- RIBEIRO, M.J.P. i altres (2002): «Valorización de residuos. industriales diversos en la industria cerámica», *Residuos*, 64 (1-2), 90-97.
- RIBEIRO, M.J. i altres (2004): «Production of Al-rich Sludge-Containing Ceramic Bodies by Different Shaping Techniques», *Journal of Materials Processing Technology*, 148,139-146.
- SMITH, L. i altres (1995): *Recycling and Reuse of Industrial Wastes*, Ohio, Battelle Press.
- VIEIRA, M.T. i altres (1999): «Proceedings Materiais 99», *Sociedade Portuguesa de Materiais*, 329.
- VII CONFERENCE OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, PROCEEDINGS SECTION G2 (2001): Bruges, SIM.
- WARPECHOWSKI DA SILVA, N.I. i altres (1998): «Use of Solid Wastes in Clay Mixtures for Prepare Building Ceramic Materials», *Tile & Brick International*, 14, 247, SIM.
- <[www.vitrification.com](http://www.vitrification.com)>.

