

## UTILIZACIÓN EN CERÁMICA DE BARROS EFLUENTES DE LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO BÓRICO

### USE IN CERAMICS OF EFFLUENT MUDS FROM THE BORIC ACID PRODUCTION

Lilian E. Mattenella<sup>1</sup>, Adolfo N. Riveros<sup>1</sup>, Horacio R. Flores<sup>1</sup>, Leung H. Kwok<sup>1</sup>, Silvana K. Valdez<sup>1</sup>  
(1) Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), Instituto de Investigación para la Industria Química-INIQUI  
(UNSa-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, (4400) Salta - Argentina  
(e-mail: lematten@unsa.edu.ar)

*Recibido: 14/03/2011 - Evaluado: 28/04/2011 - Aceptado: 26/07/2011*

#### RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de los estudios realizados empleando barros efluentes de la producción de ácido bórico, a partir de ulexita como materia prima, para la obtención de productos de barro cocido en reemplazo de la arcilla tradicional, aprovechando la característica de fundentes que poseen los boratos. Los barros efluentes (ácidos y con elevado contenido en boro) de la industria boratera generalmente se acumulan en diques, lo cual genera riesgo medioambiental. El uso de efluentes como materia prima para la obtención de nuevos productos es una alternativa para minimizar dicho riesgo. Se moldearon ladrillos de barro con los que se estudió la influencia de la temperatura de cocción sobre las propiedades mecánicas y la solubilidad de boro y otras sales en agua. Los resultados muestran que la cocción del barro es una alternativa válida para la obtención de productos útiles, tales como ladrillos, tejas, cerámica rústica, alfarería.

#### ABSTRACT

The results of studies using borate effluents slurries as raw materials for the production of calcined ceramics replacing the traditional clay, are presented in this paper. Borate effluents slurries are the tailing generated by the boric acid industry from ulexite. They are discharged in dumps with the consequence of environmental risk. The use of borate effluent slurries as raw material for the production of new products is a way to minimize the environmental risk. Mud bricks have been prepared to study the influence of the calcination temperature on the mechanical properties and the solubility in water of boron and other soluble salts. The results show that the clay firing is a valid alternative for obtaining useful products such as bricks, tiles, rustic ceramics, pottery.

Palabras clave: efluentes; boratos; residuos industriales; ladrillos  
Keywords: effluents; borates; industrial wastes; bricks

## INTRODUCCIÓN

Los mayores productores de boratos del mundo son Turquía y Estados Unidos. El tercero es Argentina, con una participación del 10,4% de la producción. En las provincias de Salta y Jujuy, ubicadas en la región del Noroeste Argentino (NOA), se concentra esta producción. Se explotan yacimientos de minerales de boro como el tincal, ulexita, hidroboracita y colemanita (Alonso, 1998; Garrett, 1998; Flores, 2004). La mayor parte de la producción (como mena cruda, concentrado o boratos refinados) se destina a la exportación. Brasil es uno de los principales países de destino.

Las empresas borateras incorporan valor agregado a las menas por la transformación de las mismas a boratos refinados (bórax, ácido bórico, boratos especiales), transformación que involucra la aplicación de técnicas de Beneficio de Minerales.

Los principales usos de los boratos son: materia prima en la fabricación de fibras de vidrio y vidrios borosilicatados, esmaltes, ingrediente en la formulación de detergentes y blanqueadores, ignífugos, micronutrientes y otros (Flores, 2004; Garrett, 1998).

La producción industrial de ácido bórico a partir de ulexita (borato de sodio y calcio) se realiza por la reacción del mineral con ácido sulfúrico. La Figura 1 muestra un esquema general de tratamiento. La mena es sometida a una etapa de reducción de tamaño y de concentración, luego lixiviada con ácido sulfúrico y posterior separación de las fases sólida y líquida. La líquida pasa a la etapa de cristalización por enfriamiento de ácido bórico; los cristales son centrifugados y lavados con agua fría. El proceso deja, invariablemente, un residuo sólido insoluble de arenas, arcillas (constitutivas de la ganga de la mena lixiviada), ulexita sin reaccionar y yeso, producto de la reacción. Todos ellos constituyen uno de los efluentes que debe ser dispuesto adecuadamente. El residuo líquido, formado por el agua de lavado y el líquido filtrado, denominado agua madre, es reciclado a la etapa de lixiviación. Cuando la concentración de cloruros y sulfatos se incrementa a un valor determinado el agua madre debe ser purgada del proceso, constituyendo el efluente líquido a disponer.

La reacción química de obtención de ácido bórico a partir de ulexita y ácido sulfúrico es la siguiente:



El barro efluente, constituido por los insolubles al ataque ácido y los sólidos producto de la reacción, son lavados con agua fría, de manera de recuperar el ácido bórico impregnante. Aún así, queda en el barro una significativa cantidad de boro, como ácido bórico disuelto en la solución impregnante del barro y como ulexita sin reaccionar durante la lixiviación. Para el caso del yeso, la especie más abundante, debería transformarse en anhidrita luego de la cocción, que es la fase estable luego de un calentamiento a temperatura superior a 450 °C (Lago *et al.*, 2005).

De acuerdo a la estequiometría mostrada en la ecuación 1, la producción de 1 tonelada de ácido bórico a partir de mineral de ulexita, también produce 223 kg de sulfato de sodio y 557 kg de yeso, que deben ser dispuestos en forma adecuada, sumado a la masa de insolubles en ácido (arenas y arcillas) que acompañan al mineral.

Flores y Villagrán (2001), demostraron que si la alimentación al proceso de obtención de ácido bórico se realiza con concentrado de ulexita en lugar de mena cruda, disminuye notablemente la cantidad de efluentes/tonelada de ácido bórico producido. Ej. con alimentación de un concentrado de ley 32 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (p/p) y 13 % de insolubles (p/p) se generan 0,78 t de barro (seco)/t de ácido bórico producido, contra 1,1 t barro (seco)/t ácido bórico generadas alimentando una mena con 23%  $\text{B}_2\text{O}_3$  y 22 % insolubles. Esto equivale a disminuir el efluente en unas 0,32 t de barro seco ( $\cong$  0,60 t húmedo) en la producción de 1 tonelada de ácido bórico.

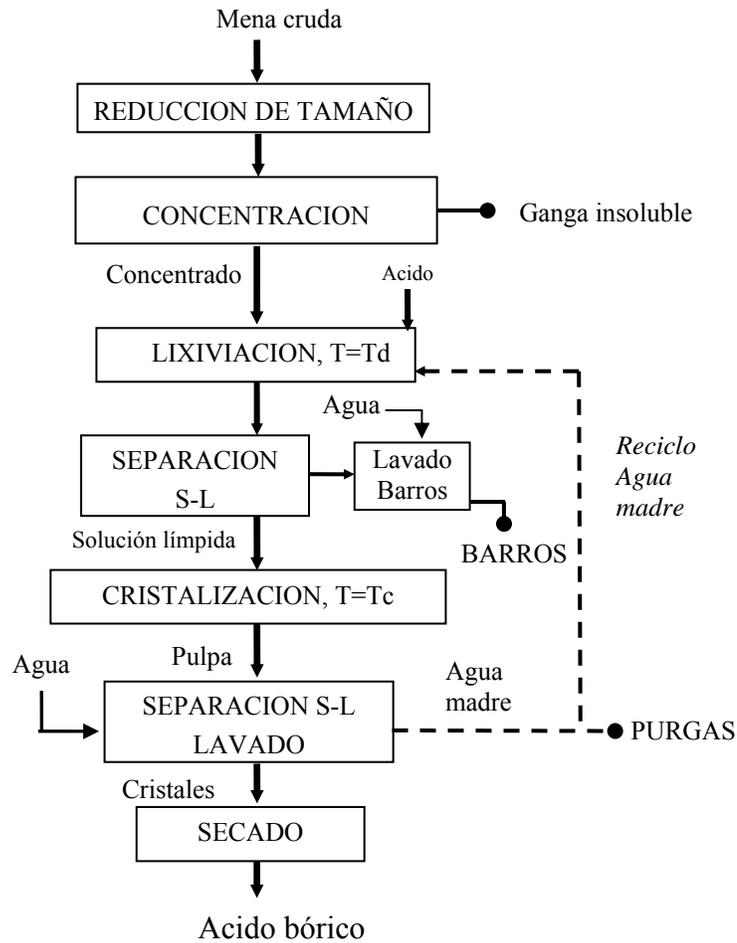


Fig. 1: Esquema del proceso de producción de ácido bórico a partir de ulexita.

Los barros efluentes impregnados en agua madre diluida son habitualmente acumulados en diques de colas, lo cual constituye un potencial riesgo para el ambiente motivado por rebalses producidos por lluvias o inundaciones, por fisuras en pisos y taludes revestidos, agravado por el hecho de que el boro, si bien es un micronutriente esencial para las plantas, tiene un efecto perjudicial en concentraciones apenas superiores a 15 o 20 ppm, como es descrito en Flores (2004).

Una de las principales aplicaciones de los boratos es la de fundente metalúrgico, favoreciendo reacciones pirometalúrgicas del tipo:



Esta propiedad es aprovechada para la consolidación de ladrillos cerámicos a partir del barro (Fernández, 1971; Fernández, 1999; Mari, 1998; Uslu & Arol, 2004).

La cocción conduce a una aglomeración de las partículas por fusión parcial (superficial) de la escoria resultante de la reacción 2. Se postula que las reacciones de sinterización que ocurren durante la cocción generen productos de menor actividad metamórfica (inmovilización del boro).

La alternativa estudiada consiste en ensayar el empleo del barro efluente del proceso de obtención de ácido bórico a partir de mineral de ulexita como materia prima para la fabricación de ladrillos, cerámicos, u otro

producto de barro cocido, en reemplazo de arcillas, siguiendo la técnica tradicional de fabricación de ladrillos. Se estudió la influencia de la temperatura de cocción sobre la resistencia mecánica y la solubilidad en agua.

### TRATAMIENTO DE BARROS EFLUENTES

Se empleó como materia prima el barro residual de la fabricación de ácido bórico de una planta industrial del Valle de Lerma, Salta, cuyo proceso productivo se describe en la Figura 1.

La Tabla 1 muestra el análisis granulométrico (en húmedo) del barro utilizado. El tamaño medio de partícula es de 0,031 mm.

Tabla 1: Distribución granulométrica de las partículas constitutivas del barro

Fracción	$\overline{D_p}$ ( $\mu\text{m}$ )	Peso retenido (%)
> 100 M	200	11,31
100 - 140 M	127	8,64
140 - 200 M	89,5	9,60
200 - 270 M	63,5	6,74
270 - 325 M	48,5	9,69
325 - 400 M	40,5	7,71
< 400 M	18,5	46,32
	31,19	100

La composición química del barro en base seca indica que contiene: 28,5 % de arenas y arcillas, 42,6% de yeso natural y el producido por la disolución de ulexita, 1,6 % de  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , 3,8 % de NaCl, 21,8 % de agua (humedad), 1,7 % otros compuestos.

#### Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas empleadas con minerales de boro y efluentes de la industria boratera están descritas en Flores (2004). La técnica para el boro se basa en la reacción del ácido bórico con manitol (agente complejante) y luego titulación del ácido manitobórico producido con NaOH.

#### Formación de las probetas de ensayo

El barro previamente amasado fue dispuesto en un molde de 160 x 40 x 30 mm para la fabricación de las probetas. Se elaboraron dos tipos de probetas, prensadas (P) y manuales (M). Fue necesario un secado parcial del barro, hasta 17 % de humedad, debido a problemas de escurrimiento y pérdida de solución impregnante. Para las probetas (P) se empleó una prensa hidráulica que aplica una presión de 3 t/cm<sup>2</sup>.

#### Tratamiento térmico de las probetas

Las probetas fueron secadas en estufa durante 10 días, a 50 °C, determinando la pérdida de humedad en forma diaria. Para el caso de probetas (M) y (P) la velocidad de pérdida de agua fueron de 2,1 % /día y de 0,6 % /día, respectivamente. Posteriormente las probetas secas fueron sometidas a cocción en mufla, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min., hasta alcanzar temperaturas de 400 °C, 700 °C y 1000 °C, manteniéndose la temperatura durante 1 hora. Luego se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. En la Figura 2 se muestran imágenes de las probetas tratadas térmicamente.

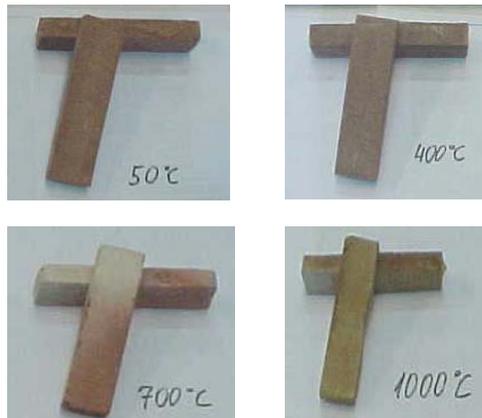


Fig. 2: Probetas secadas y cocidas a 400 °C, 700 °C y 1000 °C.

Las pruebas mecánicas de las probetas se realizaron con una prensa con aro dinamométrico, marca Cosacov.

#### Solubilidad de las probetas

Uno de los aspectos estudiados fue la inmovilización de las especies solubles presentes en el barro, frente a la acción disolvente del agua. Para ello las probetas cocidas, fueron molidas y suspendidas en agua para formar una pulpa en relación 100 g de sólido: 300 ml de agua, con agitación a 300 rpm durante 30 minutos. Se determinó la pérdida de peso en el sólido y se analizó la solución resultante.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Propiedades físicas de las probetas

Se determinaron la pérdida de peso, la variación de la longitud de las probetas, la resistencia mecánica y la solubilidad en agua de las probetas tratadas a 400, 700 y 1000 °C.

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos de la pérdida de peso de las probetas cocidas (M y P) a 400, 700 y 1000 °C.

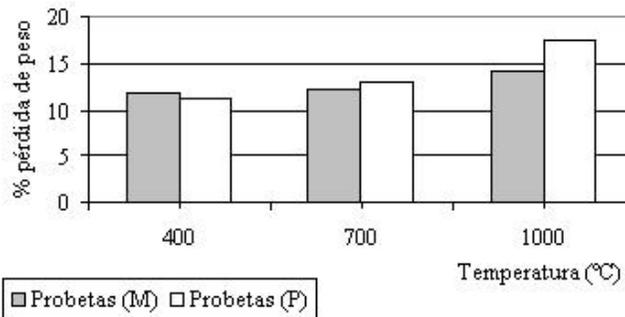


Fig. 3: Pérdida de peso de las probetas cocidas a 400 °C, 700 °C y 1000 °C.

La Tabla 2 muestra la variación de longitud de las probetas cocidas a las mismas temperaturas.

Tabla 2: Variación de la longitud (%) por efecto de la cocción a distintas temperaturas.

Tipo de moldeo	Temperatura de cocción T <sub>c</sub> (°C)		
	400	700	1000
Manual	-0,47	-2,92	-10,10
Prensado	-0,13	-3,50	-10,16

La Tabla 3 presenta los resultados de ensayos de resistencia mecánica obtenidos (promedio de 10 determinaciones) para ambos métodos de moldeo (M y P).

Tabla 3: Resistencia mecánica de probetas cocidas (valores promedio de 10 determinaciones).

Temperatura de cocción (°C)	Resistencia media (kg/cm <sup>2</sup> )	
	Compresión	Flexión
50	21,98	2,37
400	21,42	1,65
700	58,94	1,90
1000	251,43	10,28

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos de solubilidad de las probetas (M y P) para las probetas cocidas a 50 °C, 400 °C, 700 °C y 1000°C. Se observa que el contenido de solubles disminuye con el aumento de temperatura a la que se sometieron las probetas. A 1000 °C el porcentaje de solubles es de 6,6 % para las probetas M y 5,5 para las P, que podría disminuirse mezclando cal con el barro durante la etapa de amasado. El residuo seco (g/ 100 ml de solución) también disminuye con el aumento de la temperatura de cocción, y es menor para las probetas P.

Tabla 4: Contenido de solubles (% p/p) de probetas cocidas y molidas, y pH del líquido de lavado.

Tipo de moldeo	Componente analizado	Temperatura de cocción T <sub>c</sub> (°C)			
		50	400	700	1000
Manual	% soluble (g/100 g probeta)	7,49	8,63	7,60	6,65
	Residuo seco (g/100 ml)	3,22	3,08	2,51	2,28
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,38	0,39	0,014	0,0037
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,87	0,98	1,0	1,05
	Cl <sup>-</sup> (%)	0,66	0,55	0,57	0,45
	Na <sup>+</sup> (%)	0,79	0,75	0,69	0,61
	pH	8,32	8,53	8,50	7,10
Prensado	% soluble (g/100 g probeta)	7,15	8,99	7,55	5,63
	Residuo seco (g/100 ml)	3,35	3,93	2,65	2,15
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,29	0,46	0,0150	0,0044
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	1,13	1,26	1,03	1,08
	Cl <sup>-</sup> (%)	0,71	0,75	0,57	0,38
	Na <sup>+</sup> (%)	0,88	0,99	0,75	0,59
	pH	8,36	8,54	8,45	7,25

Desde el punto de vista de la inmovilización son dos los efectos de interés que ocurren durante la cocción a 1000°C: la disminución del boro soluble, que disminuye desde 0,4 % (p/p) a 40 ppm aproximadamente, que indica la inmovilización del material, y el segundo es el cambio de pH hacia la neutralidad.

Para la cocción a 1000°C se observaron un 33% de ruptura para las probetas (M) y un 20% para las probetas (P). La pérdida de peso de las probetas, producto de la cocción, varió entre el 11% para la temperatura de 400°C y 17,5% para 1000°C, como se muestra en la Fig. 3.

Además se registró un encogimiento de las probetas por la calcinación, observándose mayor disminución de la longitud a mayor temperatura de calcinación. Ambas, pérdida de peso y variación de longitud, pueden ser motivo de la ruptura observada a alta temperatura.

Los mayores cambios en las propiedades ocurren en el intervalo de 700 a 1000°C, evidenciando que la consolidación resultante de la reacción (2) se inicia dentro de ese rango de temperatura. A temperatura cercana a los 1000°C se obtienen probetas con dureza y resistencia mecánica similares a los productos de barro cocido (García et al., 2011).

## CONCLUSIONES

La experimentación realizada con el barro efluente de una empresa productora de ácido bórico ubicada en el Valle de Lerma de la provincia de Salta muestra que es factible utilizarlo como materia prima para obtener productos alternativos de utilidad para el hombre, evitando la acumulación en diques de colas con el consecuente riesgo ecológico.

El boro residual contenido en el barro efluente con su característica de fundente metalúrgico posibilita la fabricación de cerámicos y refractarios, reemplazando parcial o totalmente a la arcilla tradicional.

El estudio realizado con probetas (ladrillos) moldeados manualmente o prensados y cocidos a temperaturas crecientes, mostraron que el contenido de boro soluble decrece desde 0,4 % a aproximadamente 40 ppm, el pH de las soluciones producidas por disolución de las probetas en agua tiende hacia la neutralidad y disminuye el contenido de otras sales solubles. Los ensayos a 1000°C mostraron una clara diferencia en los resultados obtenidos en las determinaciones efectuadas respecto a las tratadas a menor temperatura.

Los resultados muestran que la cocción del barro es una alternativa válida para la obtención de productos útiles, tales como ladrillos, tejas, cerámica rústica, alfarería.

Para continuar con la investigación está planificado mejorar la inmovilización con el agregado de cal y estudiar el comportamiento a temperaturas intermedias de cocción, entre 700 y 1000°C.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del personal técnico de planta piloto y laboratorio de análisis químico del área de Beneficio de Minerales del Instituto de Investigación para la Industria Química (INIQUI), dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

## REFERENCIAS

1. Alonso, R.N. (1998); Los boratos de la Puna, Ed. Cámara de Minería de Salta, Salta, Argentina.
2. Fernández Chiti, J. (1999). Manual de esmaltes cerámicos, tomo 3, 1º ed., Condorhuasi, Buenos Aires, Argentina.

3. Fernández Chiti, J. (1971). Curso práctico de cerámica, tomos 1, 2, 3 y 4, 1º ed., Condorhuasi, Buenos Aires, Argentina.
4. Flores, H.R. & Villagrán, P.D. (2001). Problemática de los efluentes del beneficio de boratos. *Revista Innovación*, 13 (2), 27-35.
5. Flores, H.R. (2004). El beneficio de los boratos, Ed. Crisol, Salta, Argentina, pp. 64-71 y 289-315.
6. García, J., Quereda, M.F., Mallol, G., Soriano, M. & Vincent, M. (2011). Desarrollo de baldosas cerámicas para pavimentación urbana basadas en residuos industriales. *Técnica Cerámica*, 389, 126-131.
7. Garrett, D.E. (1998). Borates. Handbook of deposits, processing, properties and use. Academic Press, USA, pp. 113-116, 183-197, 223-231, 401-412.
8. Lago, D.C., Fouga, G.G., Venaruzzo, J.L., Pasquicha, D.M. & Bohé A.E. (2005). Técnicas combinadas de balance de masas y difracción de rayos X para la caracterización de fases en la deshidratación térmica de yeso. Actas VII Jornadas Argentinas de Ingeniería de Minas, Buenos Aires, 15, 16 y 17 de noviembre, pp. 163-174.
9. Mari, E.A. (1998). Los materiales cerámicos, ed. Alsina, Buenos Aires, Argentina, pp. 54-56.
10. Uslu, T. & Arol, A.I. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks. *Waste Management*, 24 (2), 217-220.