

Preparación de Materiales de Construcción Fotocatalíticos Sostenibles a Través de la Valorización de Residuos del Proceso de Fabricación de Acero

*Preparation of Sustainable Photocatalytic Building Materials through Waste Recovery from
the Steel Manufacturing Process*

Eva Jiménez-Relinque^{*, a}, Marta Castellote^b

^{a*} Dr. Environmental science. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain. eva.jimenez@csic.es

^b Dr. Chemistry. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain

RESUMEN

El desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a promover la economía circular de los desechos de la industria del acero se ha convertido en una necesidad urgente. En este contexto, se ha desarrollado un innovador material a base de cemento de construcción de alto valor agregado, incluidos los desechos de la industria siderúrgica. Específicamente, este documento informa la valorización de los desechos de la industria siderúrgica como material de construcción a base de cemento con propiedades fotocatalíticas. El rendimiento fotocatalítico se ha cuantificado en términos de su capacidad para la purificación de NOx en la fase gaseosa.

ABSTRACT

The development of new technologies aimed to promote the circular economy of steel industry wastes has become an urgent need. In this context, an innovative high-added-value construction cement-based material has been developed including wastes of the steelmaking industry. Specifically, this paper reports the valorization of steelmaking industry wastes as a construction cement-based material having the photocatalytic properties. The photocatalytic performance has been quantified in terms of its capacity for purification of NOx in the gas phase.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis, construcción, sostenible, residuo, acero

KEYWORDS: Photocatalytic, construction, sustainable, waste, steel

1. Introducción

La industria del acero genera una cantidad sustancial de residuos (escorias, polvo de alto horno, etc.) que aún se depositan en vertederos con impactos negativos para el medio ambiente; Además muchos de estos vertidos son clasificados como residuo peligroso, y

pueden suponer un costo para la industria del acero, con la problemática añadida de que en muchos lugares los vertederos están llegando a su límite de capacidad. Actualmente, una gran cantidad de los residuos generados se están reutilizando como agregados en la industria de

la construcción, lo que lleva a una minimización significativa de la utilización de los recursos naturales. Sin embargo, en este sentido, se deben realizar nuevos esfuerzos, y la utilización de los residuos no solo debe limitarse a su reutilización como meros sustitutos de las materias primas estándar.

La mayoría de las metodologías enfocadas a impulsar usos alternativos de los residuos generados se centran en la recuperación de metales, como por ejemplo el zinc y hierro [1]. Otro de los campos principales de aplicación de los residuos se refiere a su reutilización en la industria de la construcción como sustitutos de materias primas con el fin de minimizar de forma significativa la utilización de los recursos naturales y/o la estabilización para minimizar el riesgo ambiental asociado a este residuo. Este campo de aplicación es una de las mejores formas para la reutilización de estos residuos debido al consumo de grandes cantidades de materias primas y al gran volumen de productos finales.

Las principales alternativas en este campo de aplicación son: la introducción de los residuos como aporte de hierro en el proceso de fabricación del Clinker [2], árido para hormigón [3], utilización en la capa de rodadura de firmes con pavimento de mezcla bituminosa o como material para explanadas y bases de carreteras [4], en materiales cerámicos [5].

Por otro lado, en las grandes ciudades con una densa población, los problemas de calidad del aire persisten, lo que ha derivado en grandes problemas para la salud humana, atribuyéndose a este problema alrededor de 16000 muertes prematuras al año en España. Además, el medio ambiente contaminado provoca suciedad y deterioro gradual en la arquitectura urbana, lo que implica enormes gastos de mantenimiento en el presupuesto

ordinario. Para abordar estos problemas que afectan en gran medida a la sociedad, en los últimos años, el uso de materiales de construcción fotocatalíticos ha surgido como una nueva tecnología para remediar la contaminación de la atmósfera urbana y mantener la estética y funcionalidad de la arquitectura.

El proceso fotocatalítico se inicia cuando un fotón, con suficiente energía, alcanza la superficie del fotocatalizador, lo que resulta en una excitación molecular que conduce a la formación de un par electrón-hueco (e^-/h^+) en el fotocatalizador. Este par e^-/h^+ puede dar lugar a una serie de reacciones químicas redox, que dan lugar a la degradación/mineralización de los contaminantes orgánicos e inorgánicos que entran en contacto con la superficie del fotocatalizador.

El creciente interés de esta tecnología y los buenos resultados obtenidos han alentado a muchos productores de materiales de construcción a desarrollar materiales de construcción que contienen nanocompuestos fotocatalíticos, principalmente TiO_2 , con el objetivo de comercializar nuevos materiales autolimpiantes y descontaminantes. Los pavimentos y las superficies verticales de las infraestructuras proporcionan sustratos óptimos para la aplicación de soluciones fotocatalíticas dada la gran superficie expuesta y la configuración relativamente plana que facilitan la exposición del fotocatalizador a la luz solar. Sin embargo, el TiO_2 solo puede utilizar un 4-5% de la energía total solar. Unido a esto, el costo de TiO_2 es muy alto. Ambas cosas, imposibilitan su uso extensivo en nuestras ciudades. Por lo tanto, es un gran desafío desarrollar materiales fotocatalíticos de bajo costo, preferiblemente sostenibles y activados en el espectro solar. Una alternativa para mitigar esta deficiencia podría ser la preparación de un fotocatalizador

semiconductor a partir de desechos industriales.

En este contexto, en este trabajo se ha pretendido desarrollar un nuevo valor añadido para los residuos de la industria de acería mediante el tratamiento adecuado de estos desechos reutilizados en la industria de la construcción, más específicamente, mediante el desarrollo y optimización de su comportamiento fotocatalítico (descontaminante), aprovechando el carácter semiconductor de sus óxidos metálicos. En concreto, se ha desarrollado un material de base cemento incluyendo estos residuos como aditivo.

De los óxidos metálicos, que comúnmente aparecen en dos de los residuos más importantes de la industria (escorias y polvos de acería), los basados en Fe y Zn son los más interesantes porque podrían transformarse en materiales fotocatalíticos con capacidad de absorción hacia la luz visible [6-8].

Según nuestro nivel de conocimiento, la investigación en el desarrollo de materiales fotocatalíticos a partir de desechos se ha realizado en muy pocas experiencias. [9] describe la preparación del fotocatalizador de TiO_2 -poliestireno a partir del material de desecho, [10] describe la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita utilizando residuos de mineral de hierro; [11] utiliza escorias de una industria local como catalizador en procesos foto-fenton. Por otro lado, experiencias previas de valorización de residuos industriales para la producción de materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas se ha realizado también en muy pocas ocasiones, [12] con desechos industriales de la operación de limpieza con chorro de arena, [13] con residuos de la industria de granito, [14] con escoria de acero para la degradación de contaminantes orgánicos de aguas residuales y la

publicación [8] donde se demostró la viabilidad del uso de polvo de acería como material fotocatalítico y se desarrollaron morteros fotocatalíticos con propiedades descontaminantes y autolimpiantes.

2. Experimental

Residuos de una fábrica de acero se ha caracterizado por granulometría. También su composición química y elemental (DRX y FRX). Las propiedades ópticas también han sido determinadas a través de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales en estado puro y los morteros desarrollados se han analizado mediante el análisis de la capacidad de descontaminación de NO_x en fase gas. Para realizar las pruebas, el residuo se adherió a una placa inerte en forma de película delgada, con un área expuesta de 20 cm^2 . Para las pruebas en morteros se utilizó una pieza lisa de mortero monolítico con un total área expuesta de 15 cm^2 .

La prueba de NO_x consiste en monitoreo continuo de la concentración de NO y NO_2 durante el flujo de NO en el aire en contacto con la muestra analizada bajo irradiación. Los experimentos se han realizado utilizando un reactor de vidrio de borosilicato de 200 ml y tres lámparas diferentes, a $20 \text{ W} / \text{m}^2$: lámpara 1: Philips Actinic BL 15W / 10 SLV(68/32/0); lámpara 2: Osram Ultra-Vitalux 300 W(25/44/31); y lámpara 3: Philips MASTER TL-D 15W840(6/94/0). Los números entre paréntesis son los porcentajes de radiación de luz UV, visible e infrarroja para cada lámpara. La concentración de entrada de NO de $450 \pm 10 \text{ ppb}$ con un flujo de $1.5 \text{ L} / \text{min}$ a una temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como segundo paso, usando el residuo como una adición, se realizó un mortero fue

fundido de acuerdo con la composición de mezcla óptima establecida por [15] en el que el mismo peso de cemento + arena. La proporción la muestra es $[EADF / (\text{cemento} + EAFD)] = 35.5\%$. El cemento utilizado fue CEM IV B-32.5-SR / BC, y la relación agua / cemento utilizada fue de 0,55. Siguiendo el mismo procedimiento se realizó un mortero de referencia sin adición de residuo. Ambos morteros se caracterizaron respecto a la resistencia mecánica (según la norma EN 196-1), porosidad y distribución del tamaño de poro a través del mercurio porosimetría de intrusión.

3. Resultados y discusión

El material analizado está compuesto mayoritariamente por ZnO , Fe_2O_3 , CaO y SiO_2 . El patrón de DRX de la muestra analizada mostró que la franklinita ($ZnFe_2O_4$), titanomagnetita de magnetita (Fe_3O_4) ($Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$), zincita (ZnO) e hidróxido de cloruro de plomo ($Pb(OH)Cl$) están presentes como las principales fases minerales, con proporciones menores de óxidos de otros metales.

La Figura 1 incluye el espectro de absorbancia de la muestra analizada de residuo en función de la longitud de onda. Se observa una absorción clara en la región del espectro UV seguido de una zona con absorción en el visible, resultado de su característica composición óxido metálica.

En las muestras de mortero, tanto la resistencia a la flexión como la resistencia a la compresión disminuyen en alrededor del 50% en las muestras con residuo como adición respecto de las muestras de referencia. Los resultados obtenidos por porosimetría fueron para la porosidad total (% vol) y la densidad aparente a los 90 días de 18% y 1.94 g / mL para el mortero de referencia y 27% y 1,90 g / ml para el mortero con residuo.

Los resultados de degradación de NO_x de las muestras analizadas en función de la lámpara utilizada se presentan en la Figure 2 y 3 para las muestras en polvo y el mortero respectivamente. Se puede observar que ambos materiales muestran actividad fotocatalítica con las tres lámparas utilizadas. La presencia de óxidos metálicos en la composición del residuo, principalmente las fases de Zn, Fe y fases mixtas de los mismos.

Sin embargo, el mortero presenta un comportamiento más inesperado. Con la lámpara L1, la eficiencia es mucho más alta que para el polvo de referencia, además con una producción de NO_2 mayor que la inicial en todos los casos. Además, para las otras lámparas, los valores son bastante similares para el residuo en polvo y el mortero, incluso teniendo el mortero en menor proporción del material activo. Por lo tanto, la combinación del residuo con el cemento en el mortero parece tener un comportamiento de mejora fotocatalítico. El mortero debe introducir cambios en la composición del residuo, con la misma sensibilidad a la luz visible pero mayor para UV y menor para infrarrojo que el residuo de referencia.

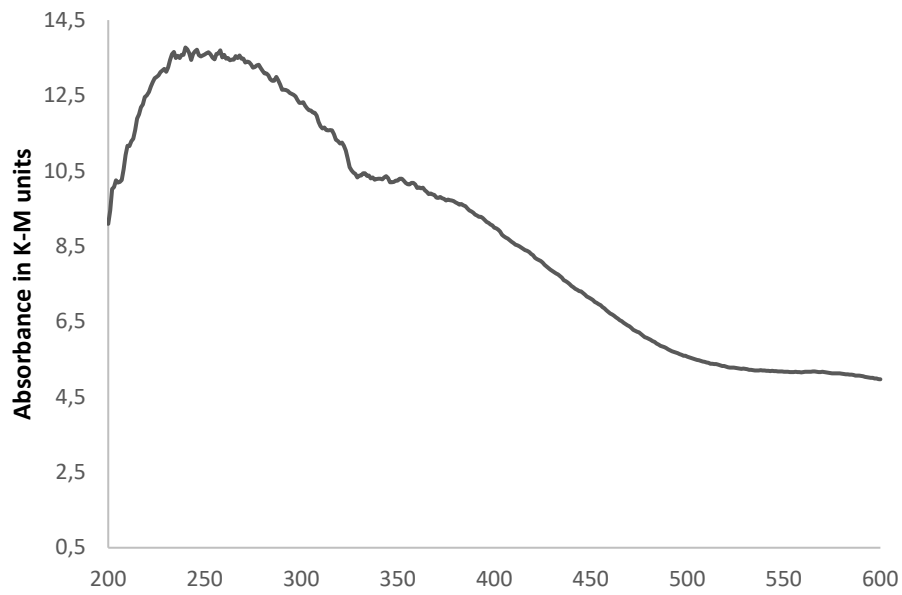


Figura 1. Absorbancia en unidades KUBELKA –Munk de la muestra en polvo en función de la longitud de onda (nm).

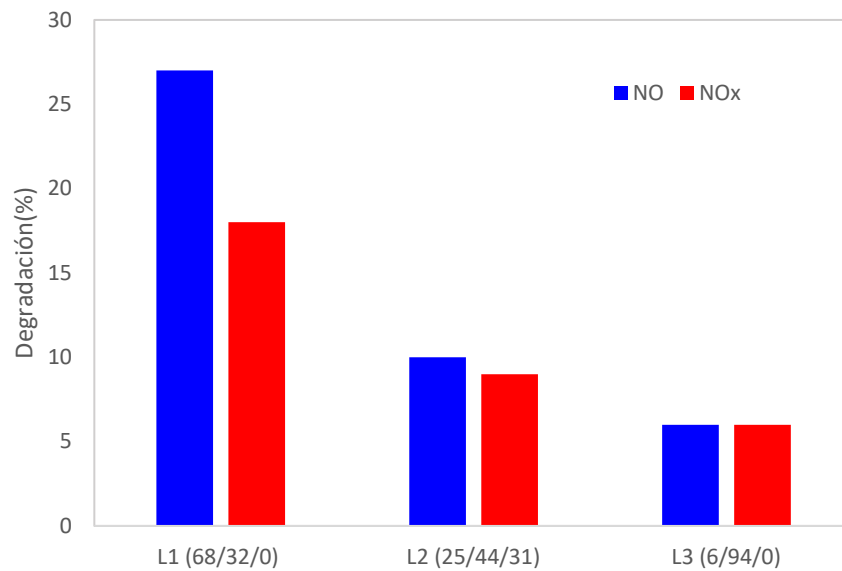


Figura 2. Degradación (%) de NO y NOx(NO+NO₂) del residuo en polvo en función de la lámpara utilizada como fuente de irradiación todos referidos a un superficie expuesta de 20 cm².

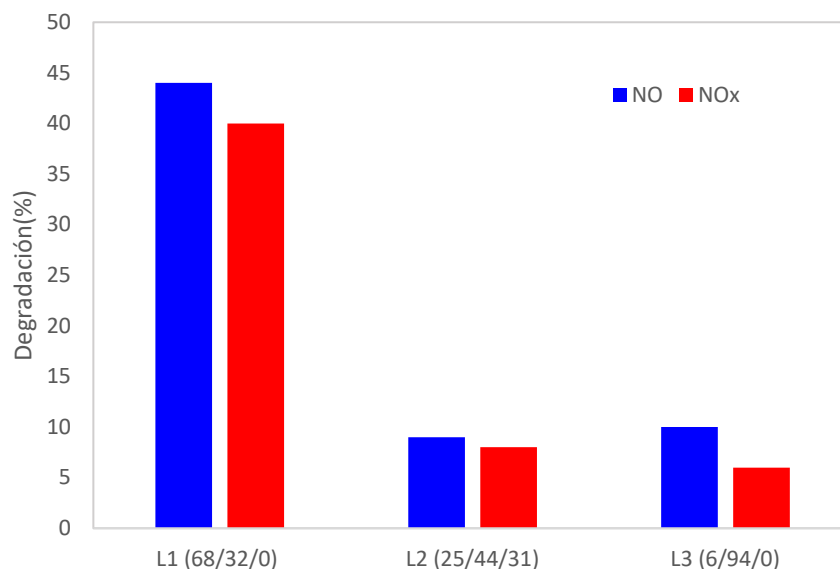


Figura 3. Degradación (%) de NO y NOx(NO+NO₂) de a muestra de mortero-EAFD en función de la lámpara utilizada como fuente de irradiación todos referidos a un superficie expuesta de 20 cm².

4. Conclusiones

El residuo de la industria de acería estudiado exhibe propiedades fotocatalíticas, para la degradación de NOx en aire con luz UV y luz visible. El residuo como una adición al mortero, con el tipo de cemento y mezclar proporciones utilizadas aquí, mejora la fotocatalítica actividad para NOx con respecto al residuo en su forma original. Aunque la adición del residuo al mortero implica una influencia negativa en algunas de las prestaciones físico-mecánicas del mortero resultante, mantiene suficiente calidad para múltiples usos. La actividad fotocatalítica para NOx esta relacionado con su composición

óxido metálica, fundamentalmente fases de Fe y Zn. El mortero presenta más alta sensibilidad a los rayos UV y menos a la luz infrarroja que el residuo original.

Sin embargo, todas las experiencias anteriores se han realizado con un único residuo de una industria local. La localización, procedencia de materias primas y variables de procesamiento, son parámetros fundamentales de los que dependen las características físico-químicas resultantes de los residuos. Por lo tanto, la viabilidad del comportamiento fotocatalítico demostrado en las aplicaciones previas no es extensible a otros residuos, incluso aunque el residuo sea del mismo tipo.

En base a estos resultados iniciales se ha comenzado con el desarrollo de un proyecto que pretende profundizar en la valorización de los residuos de la industria de acería para su utilización como materiales con propiedades fotocatalíticas (proyecto COMFUTURO: Valorización de escorias siderúrgicas: De residuo a material de construcción inteligente, 4R photoslag. El objetivo de este proyecto es atribuir la actividad fotocatalítica a las características intrínsecas de las escorias; se evaluarán los pre-tratamientos necesarios para el acondicionamiento y optimización de las escorias; y se llevará a cabo el diseño y fabricación de materiales de construcción fotocatalíticos basados en escorias procedentes de diferentes industrias; Finalmente se validará la viabilidad medioambiental, técnica y económica de la propuesta en cada uno de las aplicaciones potenciales. En este contexto, la propuesta va más allá de las experiencias que se han llevado a cabo hasta ahora, pretende alcanzar un conocimiento y desarrollar una tecnología que asegure la replicabilidad de la solución propuesta de valorización de las escorias mediante la asignación de las propiedades fotocatalíticas en función de su composición físico-química.

Así, esta propuesta pretende generar unos resultados generalizados para solventar ese vacío de conocimiento científico que limita la replicabilidad de esta aplicación tecnológica propuesta de las escorias, que incluso puede ser transferible a otros residuos.

Agradecimientos

Fundación General del CSIC (Programa ComFuturo).

Referencias

- [1] H. Shen, E. Forssberg, An overview of recovery of metals from slags, *Waste Management*, 23 (2003) 933-949.
- [2] P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, S. Tsivilis, C. Koroneos, Utilization of steel slag for Portland cement clinker production, *J Hazard Mater*, 152 (2008) 805-811.
- [3] B. Fronck, P. Bosela, N. Delatte, Steel Slag Aggregate Used in Portland Cement Concrete, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2267 (2012) 37-42.
- [4] S. Sorlini, A. Sanzeni, L. Rondi, Reuse of steel slag in bituminous paving mixtures, *Journal of Hazardous Materials*, 209 (2012) 84-91.
- [5] F. He, Y. Fang, J. Xie, J. Xie, Fabrication and characterization of glass-ceramics materials developed from steel slag waste, *Materials & Design*, 42 (2012) 198-203.
- [6] X. Zhou, H. Yang, C. Wang, X. Mao, Y. Wang, Y. Yang, G. Liu, Visible light induced photocatalytic degradation of rhodamine B on one-dimensional iron oxide particles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 17051-17061.
- [7] S. Baruah, M.A. Mahmood, M.T.Z. Myint, T. Bora, J. Dutta, Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods, *Beilstein journal of nanotechnology*, 1 (2010) 14.
- [8] M. Sapiña, E. Jimenez-Relinque, M. Castellote, Turning waste into valuable resource: potential of electric arc furnace dust as photocatalytic material, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 12091-12098.
- [9] I. Altın, M. Sökmen, Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 694-701.
- [10] S. Giri, N. Das, G. Pradhan, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389 (2011) 43-49.
- [11] N. Nasuha, S. Ismail, B. Hameed, Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29, *Journal of environmental management*, 196 (2017) 323-329.

- [12] R. Sugrañez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, Preparation of sustainable photocatalytic materials through the valorization of industrial wastes, *ChemSusChem*, 6 (2013) 2340-2347.
- [13] R. Sugrañez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, Use of industrial waste for the manufacturing of sustainable building materials, *ChemSusChem*, 5 (2012) 694-699.
- [14] Y.J. Zhang, L.C. Liu, Y. Xu, Y.C. Wang, A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water, *Journal of Hazardous Materials*, 209 (2012) 146-150.
- [15] M. Castellote, E. Menendez, C. Andrade, P. Zuloaga, M. Navarro, M. Ordoñez. Radioactively Contaminated Electric Arc Furnace Dust as an Addition to the Immobilization Mortar in Low- and Medium-Activity Repositories. *Environ. Sci. Technol.* 38, 10, (2004) 2946-2952