

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**EVALUACIÓN TECNOLÓGICA Y
MEDIOAMBIENTAL DE PRODUCTOS
CERÁMICOS DOSIFICANDO ARENAS DE
FUNDICIÓN.**

(Technological and environmental
assessment of ceramic products using
foundry sand)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Jorge Herrera Arenas.

ÍNDICE.

1.	Introducción.	1
1.1.	Problemática de los residuos.	1
1.2.	Valorización de residuos en el sector cerámico.....	2
1.3.	Los residuos del sector de fundición de hierro.....	4
1.4.	Alcance y objetivos.	4
2.	Metodología.	5
2.1.	Caracterización de las materias primas.....	5
2.1.1.	Caracterización física.....	5
2.1.2.	Caracterización química.	6
2.1.3.	Caracterización mineralógica.....	6
2.1.4.	Caracterización Térmica.	6
2.2.	Procesado y obtención de las piezas cerámicas en el laboratorio.....	7
2.3.	Caracterización tecnológica de los productos cocidos.	9
2.3.1.	Contracción lineal y pérdida de peso durante la cocción.	9
2.3.2.	Densidad bulk.	10
2.3.3.	Absorción de agua.....	11
2.3.4.	Rotura a flexión.	12
2.4.	Caracterización medioambiental del proceso y de los productos cocidos. ..	12
2.4.1.	Caracterización medioambiental del proceso: Emisiones gaseosas.....	13
2.4.2.	Caracterización medioambiental de los productos cerámicos: Ensayo lixiviación.....	14
3.	Resultados.	16
3.1.	Caracterización de las materias primas.....	16
3.1.1.	Caracterización física de las materias primas.	16
3.1.2.	Caracterización química.	17
3.1.3.	Caracterización mineralógica.....	19
3.1.4.	Caracterización térmica.....	21
3.2.	Procesado y obtención de las piezas cerámicas en el laboratorio.....	22
3.3.	Caracterización tecnológica de los productos cocidos.	23
3.3.1.	Contracción lineal y pérdida de peso.	24
3.3.2.	Densidad Bulk.....	25
3.3.3.	Absorción de agua.....	26
3.3.4.	Ruptura a flexión.	27
4.	Caracterización medioambiental del proceso y de los productos cocidos.	28

4.1.	Caracterización medioambiental del proceso: Emisiones gaseosas.	28
4.2.	Caracterización medioambiental de los productos cocidos: Ensayo de lixiviación.	34
5.	Conclusiones.....	36
6.	Bibliografía.	38

Lista de tablas:

Tabla 1. Composición química de la arcilla.	18
Tabla 2. Composición química de las arenas de machería.	19
Tabla 3. Formulación de las mezclas arcilla-residuo.	23
Tabla 4. Contenido en S, Cl, F, C y N antes y después del proceso de cocción.	28
Tabla 5. Valores de las emisiones potenciales de los contaminantes objeto de estudio.	28
Tabla 6. Valores de emisión para fábricas de cerámica propuestas por González (2011).	29
Tabla 7. Concentración de los elementos estudiados en las piezas cerámicas arcilla- residuos de fundición y los límites de vertido establecidos por la orden ministerial AAA/661/2013.	35

Lista de figuras:

Figura 1. Metodología para obtener, caracterizar y evaluar el producto cerámico alternativo.	5
Figura 2. Mezcladora Raimondi, modelo Iperbet.	7
Figura 3. Prensa hidráulica Nanetti, modelo Mignon SS/EA.	8
Figura 4. Ciclo de cocción llevado a cabo en la mufla a escala de laboratorio.	9
Figura 5. Ensayo de absorción de agua.	11
Figura 6. Dispositivo de agitación.	15
Figura 7. Filtro a vacío.	15
Figura 8. Arenas de machería.	16
Figura 9. Distribución granulométrica de las arenas de machería.	17
Figura 10. DRX de la arcilla.	20
Figura 11. DRX de las arenas de machería.	20
Figura 12. Análisis termogravimétrico de la arcilla.	21
Figura 13. Análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial de las arenas de machería.	22

Figura 14. Aspecto visual de los ladrillos con diferente porcentaje de residuo.	23
Figura 15. Contracción lineal de los cerámicos arcilla/arenas de machería.....	24
Figura 16. Pérdida de peso de los cerámicos arcilla/arenas de machería.....	25
Figura 17. Densidad bulk de los cerámicos arcilla/arenas de machería.	26
Figura 18. Absorción de agua de los cerámicos/arenas de machería.....	27
Figura 19. Rotura a flexión de los cerámicos arcilla/arenas de machería.	28
Figura 20. Emisiones de SO ₂ de la mezcla arcilla/arenas de machería.	30
Figura 21. Emisiones de HCl de la mezcla arcilla/arenas de machería.	31
Figura 22. Emisiones de HF de la mezcla arcilla/arenas de machería.	32
Figura 23. Emisiones de CO ₂ de la mezcla arcilla/arenas de machería.....	33
Figura 24. Emisiones de NO _x de la mezcla arcilla/arenas de machería.....	34

1. Introducción.

1.1. Problemática de los residuos.

El desarrollo económico tiene consecuencias positivas y negativas como consecuencia del consumismo o de la concentración de actividades tales como la industrialización, urbanización, agricultura intensiva etc. Una de las consecuencias negativas más importante es la generación de residuos, representando claramente una agresión al medio ambiente.

Se define residuo como cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar (España, 2011).

De acuerdo con la anterior definición, no es de extrañar que cualquier tipo de actividad genere una gran cantidad de residuos, a lo que se suman dos factores históricos como el consumo y la obsolescencia, y el precio tan bajo de los vertederos.

Los volúmenes de residuos que se generan crecen de forma alarmante. En España son del orden de 300-400 millones de Tm/año y en aumento, superando cada vez con mayor frecuencia la capacidad de asimilación del medioambiente, llegando incluso a numerosas situaciones de deterioro irreversible (Seoáñez, 2000).

Muchos de los residuos son perfectamente reconocidos en su composición y características, sin embargo, de otros muchos se desconocen sus efectos sobre el medio ambiente y la salud humana, y si mezclados con otros residuos pueden dar lugar a sinergismos que potencien los daños.

Ante el problema que supone la masiva generación de residuos, es evidente la necesidad de buscar soluciones. La siguiente **jerarquía de residuos** servirá de orden de prioridades en la legislación y la política sobre la prevención y la gestión de los residuos:

- a) **Prevención**, medidas adoptadas antes de que una sustancia, material o producto se haya convertido en residuo con el objetivo de reducir: la cantidad de residuo, los impactos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana, o el contenido de sustancias nocivas en materiales y productos.
- b) **Preparación para la reutilización**, operación de valorización que consiste en la comprobación, limpieza o reparación mediante la cual productos o componentes de productos que se hayan convertido en residuos puedan reutilizarse sin ninguna otra transformación previa.

- c) **Reciclado**, toda operación de valorización mediante la cual los materiales de residuos son transformados de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original como cualquier otra, excluyendo la valorización energética ni la transformación en materiales que se vayan a usar como combustibles o para operaciones de relleno.
- d) **Otro tipo de valorización**, es decir, cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil, como por ejemplo la valorización energética.
- e) **Eliminación**, cualquier operación que no sea la valorización de los residuos, llevándose a cabo operaciones seguras con el menor impacto medioambiental posible.

Una vía de valorización es la incineración de residuos, la cual consiste en la combustión de materiales transformándolos en material inerte, escorias, carbón activo, calor y gases. La combustión de los residuos aporta una serie de ventajas como son la gran reducción de volumen-peso y la valorización energética de los residuos con recuperación de energía, lo que permite recuperar parcialmente las inversiones de mantenimiento y funcionamiento. Sin embargo, grandes cantidades de contaminantes son emitidos durante el proceso, destacando las dióxinas y furanos, por lo que es necesario una instalación de tratamiento cuyo objetivo sea conseguir unos valores de emisión aceptables, es decir, por debajo de los límites previstos en la legislación.

Otra vía de valorización es el compostaje, siendo este la descomposición biológica y estabilización de un sustrato orgánico, bajo condiciones que permitan el desarrollo de temperaturas en el rango termófilo como resultado del proceso biológico, aerobio y exotérmico, para producir un producto final más estable, libre de patógenos y que pueda ser aplicado al suelo de forma beneficiosa (Elías, 2012).

1.2. Valorización de residuos en el sector cerámico.

La vía de valorización en el sector cerámico trata de valorizar residuos como materias primas secundarias en la producción de materiales de construcción, aliviando de esta manera tanto el agotamiento de recursos naturales como la deposición en vertedero de residuos industriales.

Además, el sector cerámico es capaz de asimilar grandes flujos de materiales alternativos de diverso origen sin necesidad de modificaciones significativas en el proceso productivo y sin efectos negativos sobre las propiedades del producto final (Little, Adell, Boccaccini y Cheeseman, 2008).

Dentro del conjunto de tecnologías existentes para conseguir la inertización y neutralización de los residuos, la ceramización y la encapsulación representan las dos opciones estratégicas más fundamentales. Si el residuo entra a formar parte íntima, química del nuevo compuesto se hablará de ceramización, pero si el residuo es sólo retenido físicamente, sin cambio de estructura morfológica y/o química se hablará de encapsulación (Elías, 2000). Que se dé un caso u otro depende en gran medida del tamaño de grano del residuo, ya que un residuo sometido a una trituración fina tiene mayor superficie específica y mayor reaccionabilidad, por tanto puede fundirse parcialmente e integrarse en la matriz cerámica. En cambio, si el tamaño de grano es grosero, la partícula de residuo no interacciona con la matriz cerámica y queda simplemente encapsulado.

En relación con la composición química y mineralógica de los residuos, se pueden clasificar según los diferentes roles que pueden jugar estos en la matriz cerámica durante el proceso de cocción (Coronado, 2014):

- **Agentes fundentes**, se compone de materiales con una cantidad relativamente alta de óxidos alcalinos, principalmente K_2O y Na_2O , que en reacción con la sílice y alúmina promueven la formación de la fase líquida a una temperatura de cocción relativamente bajas y contribuyen así a la consolidación y densificación de la estructura cerámica. Entre los residuos que juegan este rol se encuentran: Escorias Waelz, cenizas óseas, escorias de acero, etc.
- **Rellenos**, se compone de materiales que pueden sustituir parcialmente el efecto causado por la arena en el proceso de vitrificación. Entre los residuos incluidos en esta categoría es posible encontrar lodos de aguas residuales, polvo de acero, arenas de fundición, etc.
- **Sustitutos de arcilla**, se componen de residuos con una cierta cantidad de minerales de arcilla que confieren el comportamiento plástico a la matriz cerámica. Cenizas volantes de la industria de papel y residuos de tratamiento de aguas, entre otros, se encuentran en esta categoría.

- **Agentes comburentes**, se componen de residuos que contienen carbono combustible como materia. Son deseables para el ahorro de energía y entre ellos se encuentran los lodos de alto horno que presentan una cantidad significativa de coque, ceniza con alto contenido en carbono, etc.
- **Formador de poros**, se componen de material que posee generalmente un alto contenido de materia orgánica, la cual cuando es quemada da lugar a la formación de poros.

En función de su origen, son los residuos clasificados con el **código LER 10**, generados en procesos térmicos: centrales eléctricas y otras plantas de combustión, hierro, acero, aluminio, plomo y la metalurgia térmica del zinc, los más utilizados para su valorización en la industria cerámica (Quijorna, 2013).

1.3. Los residuos del sector de fundición de hierro.

El residuo seleccionado para el presente estudio procede de una empresa dedicada a la fundición de hierro, al cual se le conoce como arenas de fundición o arenas de machería. La producción de machos de arena genera arena residual procedente de la rotura de los machos, de los machos con defectos leves y del exceso de arena en la máquina productora de machos. Dentro del proceso de fundición, los machos de arena corresponden a la etapa de moldeo, en el molde se definen la forma externa de las piezas tras verterse el metal fundido o caldo, y los machos definen la forma interna, piezas huecas.

1.4. Alcance y objetivos.

El objetivo general que persigue el proyecto es llevar a cabo una evaluación completa y detallada del producto cerámico desarrollado tras la incorporación de diferentes dosificaciones de arenas de machería a la arcilla, el cual nos permita concluir su valía o no como alternativa sostenible al ladrillo caravista tradicional.

Para ello es necesario establecer diferentes objetivos específicos, los cuales son enumerados a continuación:

1. Caracterización de las materias primas empleadas en el desarrollo de los productos cerámicos, para la cual se llevan a cabo análisis físico-químicos, mineralógicos, así como el comportamiento térmico de estas.

2. Desarrollo de formulaciones de mezclas arcilla-residuos de fundición a escala de laboratorio.
3. Caracterización tecnológica de los productos cocidos mediante diferentes ensayos.
4. Caracterización medioambiental del proceso y de los productos cocidos.

2. Metodología.

La *Figura 1* muestra la metodología seguida en el presente trabajo:

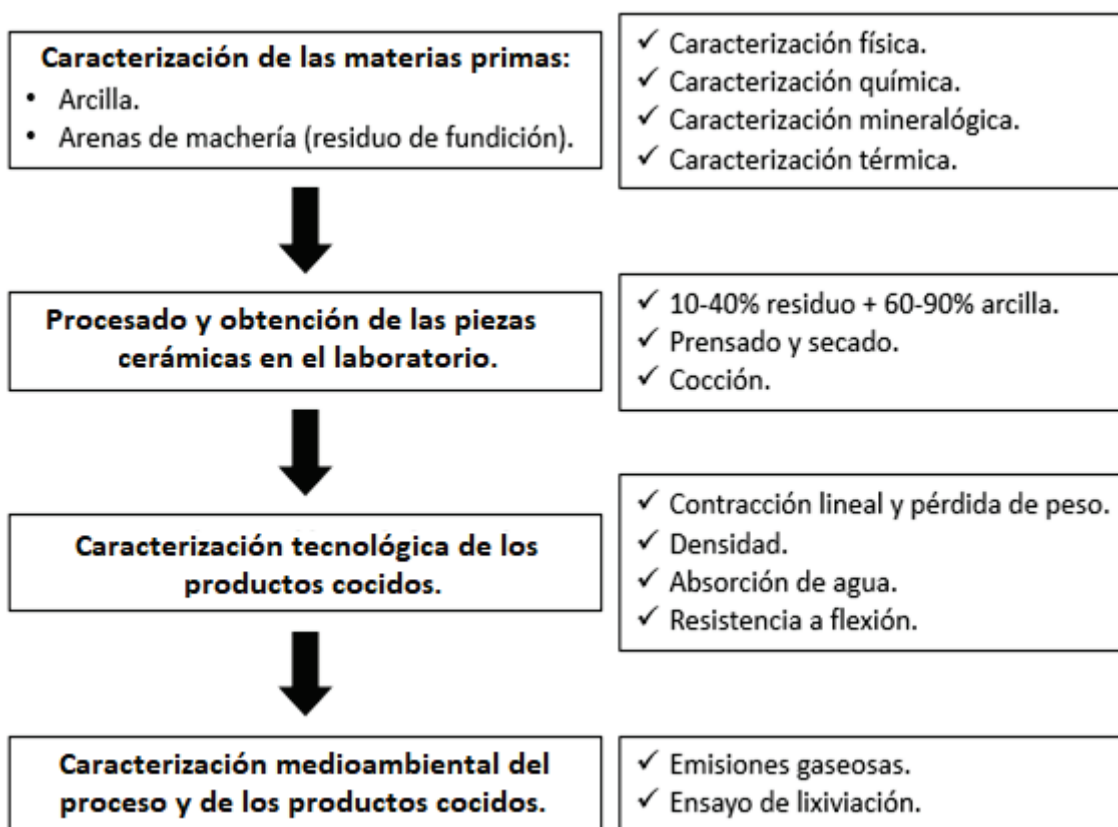


Figura 1. Metodología para obtener, caracterizar y evaluar el producto cerámico alternativo.

2.1. Caracterización de las materias primas.

2.1.1. Caracterización física.

Para caracterizar físicamente las materias primas se determina la distribución de tamaño de partícula por tamizado. Para ello se toman 200 gramos de una muestra de entre 5 mm y 150 μ m de tamaño y se procede al tamizado durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se anota el peso de rechazo, es decir, la fracción de gruesos que queda en cada tamiz.

Además, se determina el contenido en humedad, la densidad bulk y la densidad aparente. La densidad aparente se define como la relación entre el peso y el volumen que ocupan las partículas de un material, al cual se le ha restado el volumen de poros. Por el contrario, la densidad bulk se define como la relación entre el peso total y el volumen total, teniendo en cuenta el volumen que ocupan los poros.

2.1.2. Caracterización química.

Para la caracterización química de las materias primas se determina la composición química mediante diferentes técnicas analíticas. Las muestras han sido analizadas en los laboratorios Actlabs, Canadá.

- Los **componentes mayoritarios**, los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 y TiO_2 se determinan mediante fusión y plasma óptico acoplado inductivamente (ICP).
- Los elementos minoritarios, **elementos traza**, son analizados por fusión y plasma óptico acoplado inductivamente (ICP), digestión ácida y posteriormente por plasma óptico acoplado inductivamente y análisis de masas (ICP-MS).
- En cuanto al **contenido en azufre y SO_4** se determina por detección infrarroja.
- Por último, la **pérdida por inquemados (LOI)** también se determina, a una temperatura de 650°C .

2.1.3. Caracterización mineralógica.

La caracterización mineralógica se realiza mediante la **Difracción de Rayos X (DRX)**. Se trata de una técnica capaz de aportar información sobre la presencia de sustancias cristalinas, así como su identificación cualitativa y semi-cuantitativa.

Los espectros de difracción de rayos X se obtienen mediante un D8 Advance Automatic Diffractometer y son analizadas mediante una comparación con los espectros presentes en bases de datos estandarizadas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS).

2.1.4. Caracterización Térmica.

Para este análisis se emplean dos técnicas termoanalíticas de manera simultánea en el equipo NETZSCH STA 449C Jupiter. El **análisis termogravimétrico (TG)**, determinando la variación de la masa en función de la temperatura, y la **calorimetría diferencial de**

barrido (DSC), determinando la diferencia de energía absorbida o liberada por la muestra y una sustancia inerte cuando son calentadas.

Los análisis se llevan a cabo en muestras de polvo colocadas en un crisol de alúmina y calentadas en aire (150 ml/min) con un aumento de temperatura de 10°C/min hasta llegar a los 1200°C.

2.2. Procesado y obtención de las piezas cerámicas en el laboratorio.

Cada mezcla arcilla/residuo es sometido a una serie de pruebas físicas y mecánicas. Para cada prueba se han utilizado 3 ladrillos de cada mezcla con el fin de validar los resultados obtenidos. Por tanto, se han llevado a cabo un total de 75 ladrillos, 15 por mezcla.

- La primera etapa para llevar a cabo las mezclas es la de **mezclado**, se ha utilizado una mezcladora de laboratorio (Raimondi, modelo Iperbet) la cual se puede observar en la *Figura 2*. En ella se vierten las proporciones deseadas de cada materia prima (arcilla y residuo de fundición) y se le añade un 6% de agua necesaria para dotar de cohesión al material, y así, poder ser moldeada mediante prensado.



Figura 2. Mezcladora Raimondi, modelo Iperbet.

- El **prensado** se llevó a cabo en una prensa hidráulica (Nanetti, modelo Mignon SS/EA), visible en la *Figura 3*, obteniendo una pieza cerámica de forma prismática (80x20x20 mm).



Figura 3. Prensa hidráulica Nanetti, modelo Mignon SS/EA.

- Los ladrillos verdes, previo a la cocción, se **secaron** durante 30 horas a una temperatura de 105 °C, ya que un secado incorrecto o apresurado, conduce a la aparición de grietas, fisuras o deformaciones durante la cocción.
- Una vez finalizada la etapa de secado, da comienzo la **etapa de cocción**, siendo esta la fase culminante del proceso cerámico donde se producen una serie de modificaciones físicas y reacciones químicas que endurecen y consolidan la pasta cerámica, aportándole propiedades nuevas, las cuales están directamente relacionadas con la composición de las materias primas (Morales, 2005).

El ciclo de cocción llevado a cabo a escala de laboratorio y la mufla (Hobersal, PR Model 12/300) empleada para ello, se muestran en la *Figura 4*.

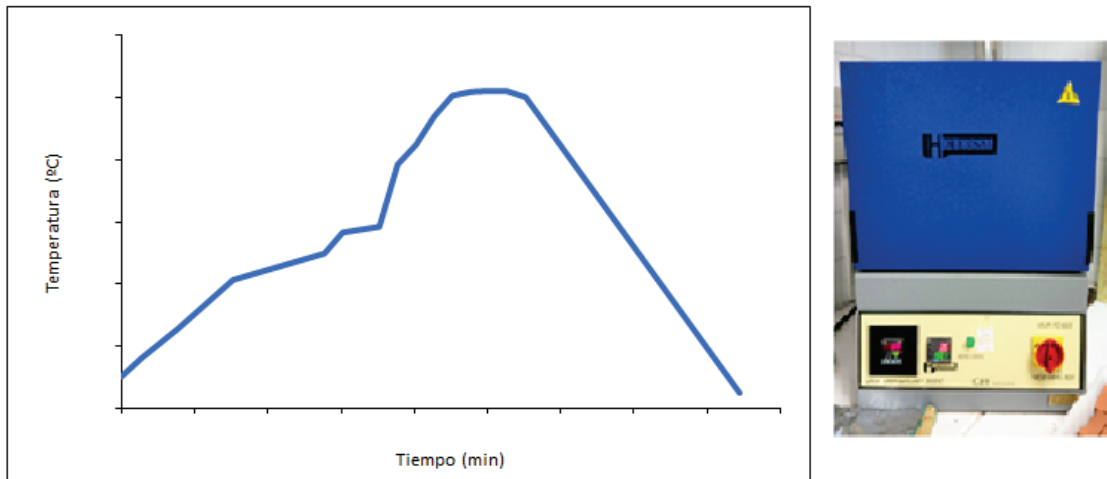


Figura 4. Ciclo de cocción llevado a cabo en la mufla a escala de laboratorio.

2.3. Caracterización tecnológica de los productos cocidos.

El proceso cerámico involucra cambios físicos y químicos que afectan a las propiedades de los productos cerámicos. Debido a las diferentes características de algunos residuos en comparación con las materias primas cerámicas tradicionales, se debe evaluar técnicamente la incorporación de residuos en productos cerámicos midiendo diferentes propiedades tecnológicas (Coronado, 2014).

Las propiedades más comunes y, por tanto, desarrolladas en el presente estudio según estándares europeos son:

- Contracción lineal y pérdida de peso durante la cocción.
- Densidad.
- Absorción de agua.
- Resistencia a flexión.

2.3.1. Contracción lineal y pérdida de peso durante la cocción.

La contracción lineal es el cambio en las medidas de longitud de los ladrillos tras la cocción, y está relacionado con la formación de la fase vítrea y el grado de densificación durante la sinterización. En la cocción tiene lugar la formación de una fase líquida, vidrio viscoso, que fluye entre los poros y tiende a aproximar las partículas aumentando la contracción lineal y la resistencia mecánica, viéndose disminuida la porosidad y la absorción de agua (Coronado, 2014).

El ladrillo crudo, tras el correcto secado en una estufa durante 24 horas a 105°C, se marca con el calibre a una longitud de 3 cm (L_i) y es introducido en la mufla, donde se lleva a cabo el ciclo de cocción. A posteriori se mide la longitud marcada previamente (L_{fc}).

La contracción lineal se determina mediante la siguiente expresión matemática:

$$C_c (\%) = \frac{L_i - L_{fc}}{L_i} \cdot 100 \quad (1)$$

En cuanto a la pérdida de peso durante la cocción, está asociada con minerales arcillosos, hidróxidos, materia orgánica y componentes volátiles, siendo un parámetro importante en el proceso cerámico con implicaciones en el desarrollo de la porosidad y afectando a las propiedades tecnológicas, así como a la liberación de contaminantes a la atmósfera (Coronado, 2014).

Para su determinación, se pesa el ladrillo crudo obteniendo la masa inicial (m_i). Posteriormente se introduce a la mufla, donde se lleva a cabo el ciclo de cocción. Tras la finalización de este, se vuelve a pesar el ladrillo, obteniendo así la masa posterior al cocido (m_{fc}).

La pérdida de peso, o disminución de la masa que experimenta la muestra durante de la cocción, se determina mediante la siguiente expresión matemática:

$$Pp (\%) = \frac{m_i - m_{fc}}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

2.3.2. Densidad bulk.

La determinación de la densidad absoluta seca de las piezas para fábrica de albañilería cerámica se lleva a cabo mediante la aplicación del procedimiento operatorio descrito en la norma **UNE EN 772-13**.

Para ello, se determina la masa seca, para la cual se secan las probetas hasta masa constante $m_{seco,u}$, en una estufa ventilada a una temperatura de 105°C ± 5°C. La masa constante se logrará cuando, entre dos pesadas sucesivas realizadas en intervalo de 24h, la pérdida de masa no exceda el 0,2% de la masa de la probeta. A continuación, se determina el volumen absoluto mediante el uso de un dispositivo de medida adaptado, de volumen (longitud x anchura x altura). Se expresa el volumen absoluto $V_{n,u}$, redondeando a los 10⁴ mm³ más cercanos.

La densidad absoluta seca se determina mediante la siguiente expresión matemática:

$$\rho_{n,u} \left(\frac{Kg}{m^3} \right) = \frac{m_{seco,u}}{V_{n,u}} \quad (3)$$

2.3.3. Absorción de agua.

Se trata de un ensayo sobre el ladrillo cocido para determinar el porcentaje (%) de volumen vacío o porosidad, de cuya propiedad, condicionada por el grado de vitrificación de la pasta, derivan todas las propiedades que determinan la calidad técnica de aplicación, es decir, la resistencia mecánica a esfuerzos, al desgaste, al ataque químico, dureza, impermeabilidad, etc. (Morales, 2005).

La determinación se lleva a cabo según la norma **UNE 67-019**, siendo el primer paso la introducción de las probetas de material en la estufa hasta conseguir un peso constante (G_s). A continuación, se sumergen los ladrillos cocidos en un tanque de agua donde permanecerán inmersos completamente durante 48 horas. Tras este período de tiempo, los ladrillos son secados con un paño húmedo, pesados e introducidos de nuevo al tanque de agua. Se repite esta acción cada 24 horas hasta que dos pesadas consecutivas difieran en menos de 0.1%. Esta última pesada será el peso del ladrillo cocido tras la absorción (G_e).

La absorción se determina mediante la siguiente expresión matemática:

$$A (\%) = \frac{G_e - G_s}{G_s} \cdot 100 \quad (4)$$

En la *Figura 5* se muestran los ladrillos sumergidos en un tanque de agua:



Figura 5. Ensayo de absorción de agua.

2.3.4. Rotura a flexión.

La resistencia mecánica es un importante parámetro de calidad de los materiales cerámicos. Esta propiedad se ha estudiado mediante la resistencia a flexión, basándonos en la norma **UNE-EN 843-1**. El ensayo se llevó a cabo en un equipo mecánico servohidráulico con una célula de presión de 15 toneladas de capacidad equipada con un módulo de control electrónico MIC-101 H.

Primero, se mide el espesor (h) y la anchura (b) de cada uno de los ladrillos en mínimo tres posiciones equidistantes a lo largo de su longitud, empleando un micrómetro. A continuación, se coloca cada ladrillo en el utillaje de ensayo, marcando la posición de(los) punto(s) de aplicación de la fuerza y comprobando que el ladrillo está centrado a través de los rodillos de soporte y que éstos están en la posición adecuada para dar comienzo el ensayo. Posteriormente, se selecciona la velocidad de aplicación de la fuerza con el objetivo de que la pieza rompa en un intervalo de tiempo comprendido entre 5-15 segundos. Se aplica la fuerza a la velocidad escogida y se registra tanto el pico correspondiente a la fuerza soportada por el ladrillo en el instante de la rotura (F_m) como el tiempo de rotura (Quijorna, 2013).

La resistencia a flexión, para flexión a tres puntos, se calcula mediante la siguiente expresión matemática:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F_m \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (5)$$

Donde:

- σ_f es la tensión de rotura (N/mm^2).
- F_m es la fuerza máxima en el momento de rotura (N).
- b es la anchura del ladrillo (mm).
- h es el espesor del ladrillo (mm).
- l es la distancia entre los centros de los rodillos de carga y los rodillos de soporte (mm).

2.4. Caracterización medioambiental del proceso y de los productos cocidos.

La metodología empleada para la caracterización medioambiental se ha dividido en dos niveles:

1. Durante el procesado cerámico se ha estimado las emisiones de aquellos compuestos gaseosos que marca el Documento BREF para la industria cerámica (IPPC).
2. Al final de su vida útil, el ladrillo se gestiona de forma que pueda valorizarse como un árido secundario o mediante su deposición en vertedero. En ambos casos, para conocer el potencial impacto al medio se realizan los ensayos de equilibrio según la norma **UNE EN 12457-4** y se relacionan las concentraciones de determinados compuestos con los límites de vertidos establecidos por la orden ministerial AAA/661/2013.

2.4.1. Caracterización medioambiental del proceso: Emisiones gaseosas.

El proceso de cocción de los productos cerámicos conduce inevitablemente a la liberación de compuestos gaseosos. Estos son, los denominados gases de escape, que por lo general son vapor de agua, y los gases producidos en los procesos de vidriado, que en ocasiones contienen metales y otras sustancias tóxicas que pueden pasar al medio ambiente (González, 2011).

La composición química y mineralógica, así como las condiciones específicas de cocción, temperatura y tiempo de cocción, juegan un papel fundamental en la emisión de contaminantes atmosféricos. En general, un aumento de la temperatura de cocción promueve un aumento de la liberación de contaminantes a la atmósfera, mientras que los ciclos de cocción más rápidos, generalmente, reducen las emisiones.

Además, las emisiones varían, en gran medida, de un país a otro, y dentro de cada país, de un emplazamiento a otro, según las distintas materias primas de arcilla que empleen. Con el fin de conseguir una evaluación medioambiental completa, se ha llevado a cabo una estimación de las emisiones de compuestos gaseosos (HCl, HF, SO₂, NO_x y CO₂) durante la producción del producto cerámico a una Tº de 1050ºC simulando el ciclo térmico industrial.

Para el cálculo de las emisiones potenciales (ψ) de los contaminantes (HCl, HF, SO₂, CO₂ y NO_x) durante el proceso de cocción de la mezcla prensada arcilla-arenas de machería se usó la ecuación 6 (Quijorna, 2013; González, 2011; Coronado, 2014). Las muestras prensadas se cocieron usando el ciclo térmico industrial mostrado en la *Figura 6*.

$$\psi_i = 10000 * \frac{M_{wi}}{A_{mj}} * \left[\frac{100}{100 - LOI} * C_r^j - C_f^j \right] \quad (6)$$

Donde:

i: componentes contaminantes (HCl, HF, SO₂, CO₂, NO_x);

j: elementos constituyentes de los contaminantes (Cl, F, S, C, N);

ψ_i: emisión (mg de componente i por kg de ladrillo producido);

LOI (%): pérdidas por ignición a las temperaturas de sinterización de la arcilla;

M_{wi}: peso molecular de los contaminantes;

A_{mj}: masa atómica del elemento;

C_r^j: concentración del elemento j en la materia prima;

C_f^j: concentración del elemento j en el producto cocido;

2.4.2. Caracterización medioambiental de los productos cerámicos: Ensayo lixiviación.

El ensayo de lixiviación de equilibrio se ha llevado a cabo mediante la norma **UNE-EN 12457-4**, con relación líquido-sólido 10 L/Kg.

Los ensayos deben realizarse sobre materiales con un tamaño de partículas de al menos el 95% (masa) menor que 10 mm. Por lo tanto, y tras la correcta reducción de tamaño, la muestra de laboratorio debe tamizarse, siendo posteriormente secada a una temperatura no superior a 40°C.

La porción de ensayo es colocada en una botella de polietileno, donde se añade la cantidad de lixiviante (agua) que establezca una relación líquido/sólido (L/S) = 10 L/Kg.

La botella cerrada herméticamente es colocada en un dispositivo de agitación, el cual se puede ver en la *Figura 6*, y es agitada durante 24 horas.



Figura 6. Dispositivo de agitación.

Tras su correcta agitación, se permite que los sólidos suspendidos se depositen durante aproximadamente 15 minutos y se procede al filtrado del eluato sobre filtros de membrana de $0.45\ \mu\text{m}$ empleando el dispositivo de filtración a vacío que se muestra en la *Figura 7*.



Figura 7. Filtro a vacío.

Inmediatamente después se mide la conductividad (mS/m) y el pH del eluato, ya que en ocasiones controlan el comportamiento de lixiviación de los residuos y son, por tanto, importantes para el control del ensayo de lixiviación.

Las propiedades del eluato se miden empleando métodos desarrollados para el análisis de agua, adaptados para cumplir los criterios del análisis de eluato (Normas Experimentales ENV 12506, ENV 13370).

3. Resultados.

3.1. Caracterización de las materias primas.

A continuación, se detallan los resultados de caracterización de las materias primas utilizadas en el presente estudio, arcilla y arenas de machería.

3.1.1. Caracterización física de las materias primas.

✓ Arcilla.

La arcilla presenta prácticamente en su totalidad un tamaño de partícula inferior a 0.5 mm, información aportada por la empresa suministradora de este material granular caracterizado por su color rojizo.

En cuanto a su contenido en humedad, la arcilla presenta un 0.305% en peso.

✓ Arenas de machería.

El residuo de fundición identificado como arenas de machería es un material granular de color negro y gris, el cual puede observarse en la *Figura 8*.



Figura 8. Arenas de machería.

La distribución granulométrica de las arenas de machería se muestra en la *Figura 9*, la cual se ha obtenido graficando los datos de la luz de malla (mm) en el eje de abscisas y los valores obtenidos para la fracción másica (X_i) en el eje de ordenadas. Prácticamente el 50% de las partículas de arenas de machería poseen un tamaño entre 0.4 mm y 1 mm. La segunda mayor aportación la producen las partículas entre 1 mm y 2 mm, las cuales representan un 16% del total, seguidas de las partículas de tamaño mayor a 2 mm con

un 14%, y por las partículas de entre 0.1 mm y 0.4 mm con un 13%. Por último, un 3% poseen un tamaño de partícula inferior a 0.1 mm.

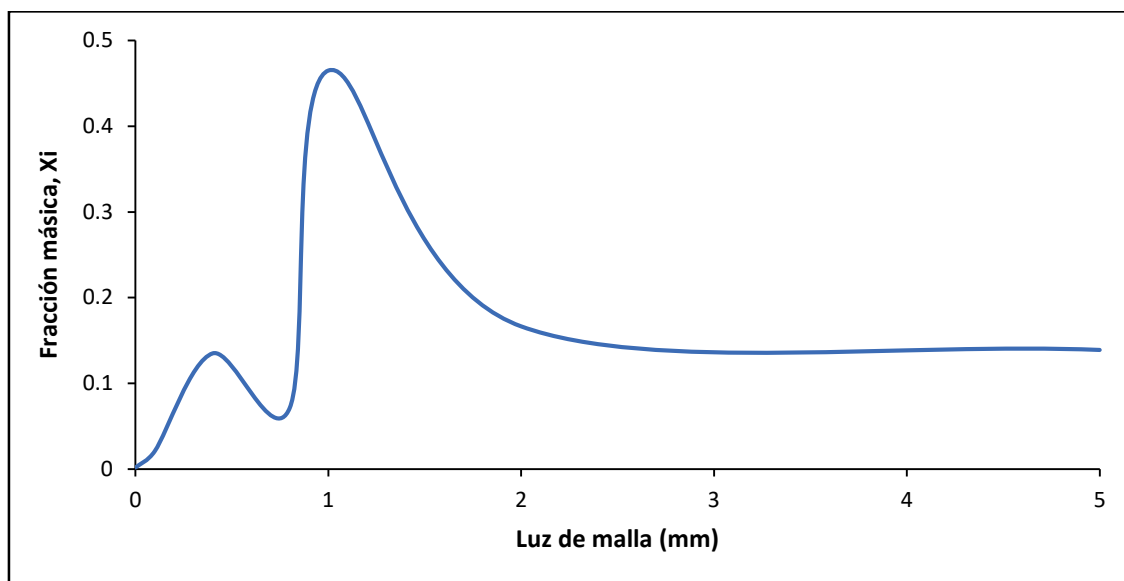


Figura 9. Distribución granulométrica de las arenas de machería.

Para conseguir una caracterización física completa se determina el contenido en humedad, siendo este del 0.77% en peso, y la densidad, tanto bulk como aparente, siendo respectivamente de 0.96 g/ml y 1.85 g/ml. La densidad aparente es el doble de la densidad bulk dado que se trata de un material muy poroso.

3.1.2. Caracterización química.

✓ Arcilla.

Los resultados obtenidos tanto de composición en óxidos, mayoritarios y minoritarios, como de contenido total de elementos traza de la arcilla empleada se presenta en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Composición química de la arcilla.

Óxidos (% en peso)	Arcilla	Elementos traza (ppm)	Arcilla
SiO ₂	63,35	As	23
Al ₂ O ₃	17,11	Ba	634
Fe ₂ O ₃	5,89	Cd	<0,5
MnO	0,054	Cr	80
MgO	0,85	Cu	30
CaO	0,47	Mo	<2
Na ₂ O	0,61	Ni	40
K ₂ O	3,08	Pb	28
TiO ₂	0,843	Sb	<0,5
P ₂ O ₅	0,1	Sr	12
Total S	6,15	Zn	80
SO ₄	63,35		
LOI*	6,15		

Como muestra la *Tabla 1*, la arcilla presenta tres óxidos mayoritarios, los cuales representan más del 85% del total. Estos son, óxido de silicio (63.35%), actuando como desengrasante o material de relleno, óxido de aluminio (17.11%), aportando la plasticidad necesaria en la etapa de moldeo, y el óxido de hierro (5.89%), cuyo principal efecto será en el color del producto cocido. En cuanto a los óxidos minoritarios están compuestos principalmente por óxidos alcalinos y alcalinotérreos, que tienen el rol de facilitar la formación de la fase líquida durante el proceso de cocción, y son conocidos como agentes fundentes: óxido de magnesio (0.85%), óxido de calcio (0.47%), óxido de sodio (0.61%), óxido de potasio (3.08%) y óxido de fósforo (0.1%).

Los elementos traza que presentan mayores contenidos en la arcilla son el Ba (634 ppm), el Cr (80 ppm) y el Zn (80 ppm).

La pérdida por ignición, asociado a la presencia de minerales arcillosos, hidróxidos, materia orgánica y componentes volátiles, es del 6.15% a 650°C de temperatura.

✓ Arenas de machería.

En la *Tabla 2* se muestran los resultados obtenidos de la composición en óxidos y elementos trazas de las arenas de machería.

Tabla 2. Composición química de las arenas de machería.

Óxidos (% en peso)	Arenas de machería	Elementos traza (ppm)	Arenas de machería
SiO ₂	86,94±0,95	As	<5
Al ₂ O ₃	2,31±0,04	Ba	163,67±0,89
Fe ₂ O ₃	4,31±0,08	Cd	<0,5
MnO	0,10±0,05	Cr	76,61±0,91
MgO	0,32±0,08	Cu	164,33±0,89
CaO	0,34±0,09	Hg (ppb)	14±0,72
Na ₂ O	0,27±0,01	Mo	5,00±0,83
K ₂ O	0,52±0,04	Ni	24,33±0,96
TiO ₂	0,20±0,05	Pb	12,67±0,66
P ₂ O ₅	0,03±0,00	Sb	<0,5
Total S	0,05±0,00	Sr	29,67±0,97
SO ₄	0,13±0,01	Zn	116,67±0,31
LOI*	6,24±1,24	V	14,33±0,56

Las arenas de machería presentan como principal óxido la sílice (SiO₂) con un 86.94%, por lo que se espera que este residuo tenga el rol de relleno durante la cocción. Los otros óxidos que tienen un porcentaje superior al 1% son el óxido de hierro (Fe₂O₃) con un 4.31% y el óxido de aluminio (Al₂O₃) con un 2.31%. Los óxidos restantes son los alcalinos, alcalinotérreos, MnO y TiO₂, cuya concentración está por debajo de 0.5%.

Los elementos traza que presentan mayores contenidos en las arenas de machería son el Ba (163.67 ppm), el Cu (164.33 ppm) y el Zn (116.67 ppm).

En cuanto a las pérdidas por ignición, las arenas de machería presentan un LOI de 6.24% a una temperatura de 650°C.

3.1.3. Caracterización mineralógica.

✓ Arcilla.

El difractograma con las fases cristalinas presentes en la arcilla empleada se muestra en la *Figura 10*. Como se puede observar, las fases mayoritarias cristalinas son de cuarzo (SiO₂) y aluminosilicatos como Muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀) (OH)₂), Kaolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄)

y Dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), constituyendo aproximadamente el 90% del total. La fase minoritaria es óxido de hierro (Fe_2O_3).

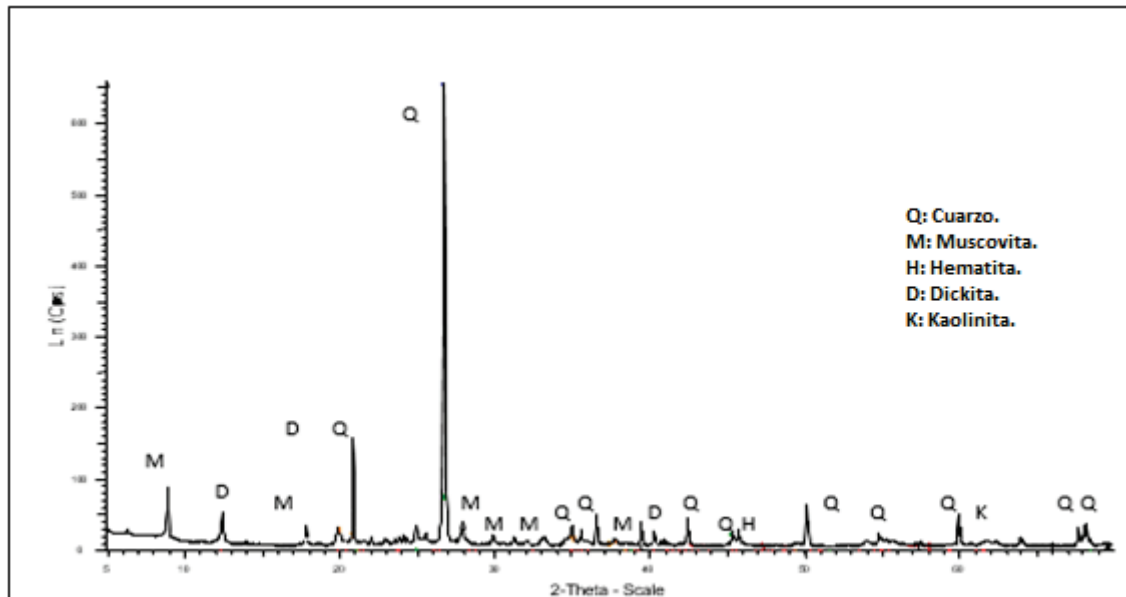


Figura 10. DRX de la arcilla.

✓ **Arenas de machería.**

Los análisis mineralógicos de las arenas de machería, los cuales pueden verse en la *Figura 11*, muestran como fase mayoritaria el cuarzo (SiO_2), representando aproximadamente el 85% de este residuo. Las fases minoritarias son Sanidine ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) y Magnetita (Fe_3O_4).

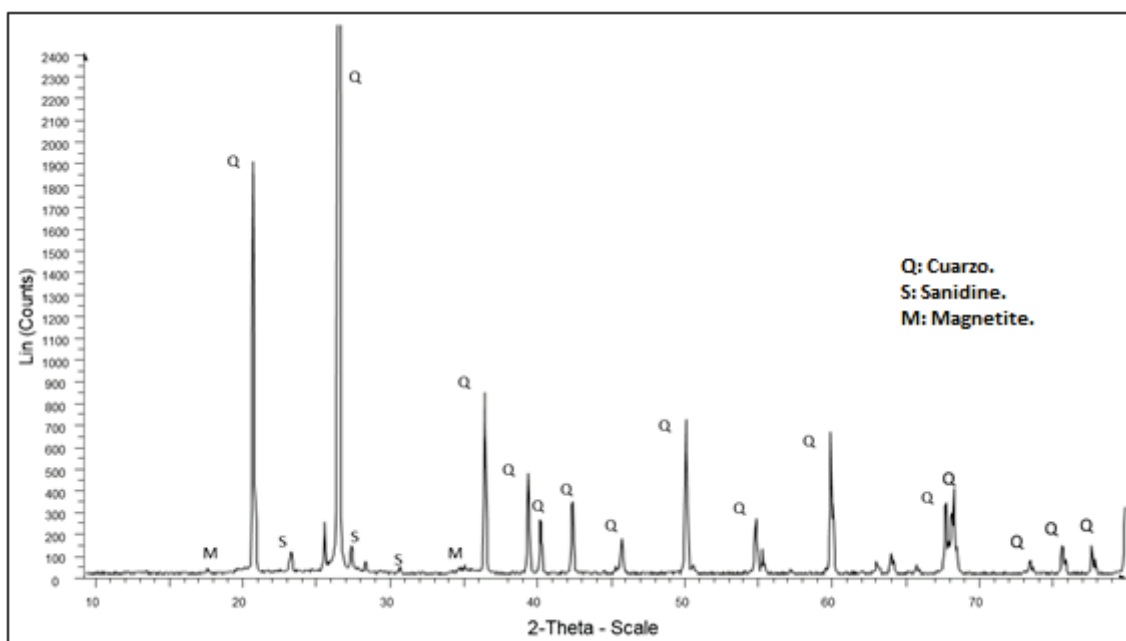


Figura 11. DRX de las arenas de machería.

3.1.4. Caracterización térmica.

✓ Arcilla.

A través de los termogramas resultantes de los análisis termogravimétricos, *Figura 12*, se pueden observar dos efectos con la temperatura. Entre 90 y 100 °C se produce una pérdida de masa del 2% asociada a la eliminación del agua superficial, y en torno a 500-550°C se observa otra pérdida de masa de aproximadamente un 6% como causa de la deshidroxilación de las arcillas y descomposición de aluminosilicatos.

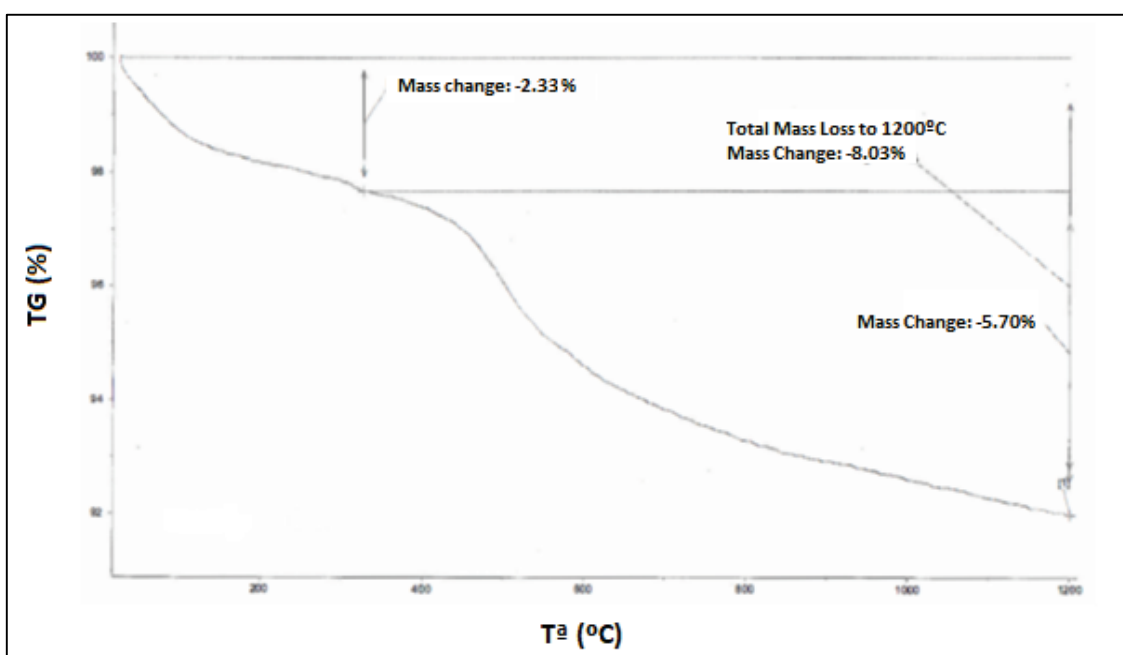


Figura 12. Análisis termogravimétrico de la arcilla.

✓ Arenas de machería.

En la *Figura 13* se representa el termograma y la calorimetría de barrido diferencial de las arenas de machería. A aproximadamente 100°C se observa un pico endotérmico acompañado de una ligera pérdida de peso (2%) asociado a la eliminación del contenido en humedad. Entre 300°C y 600°C se producen dos picos endotérmicos acompañados de una pérdida de masa del 4%, que puede ser debido a la descomposición de materia orgánica y combustión de compuestos volátiles.

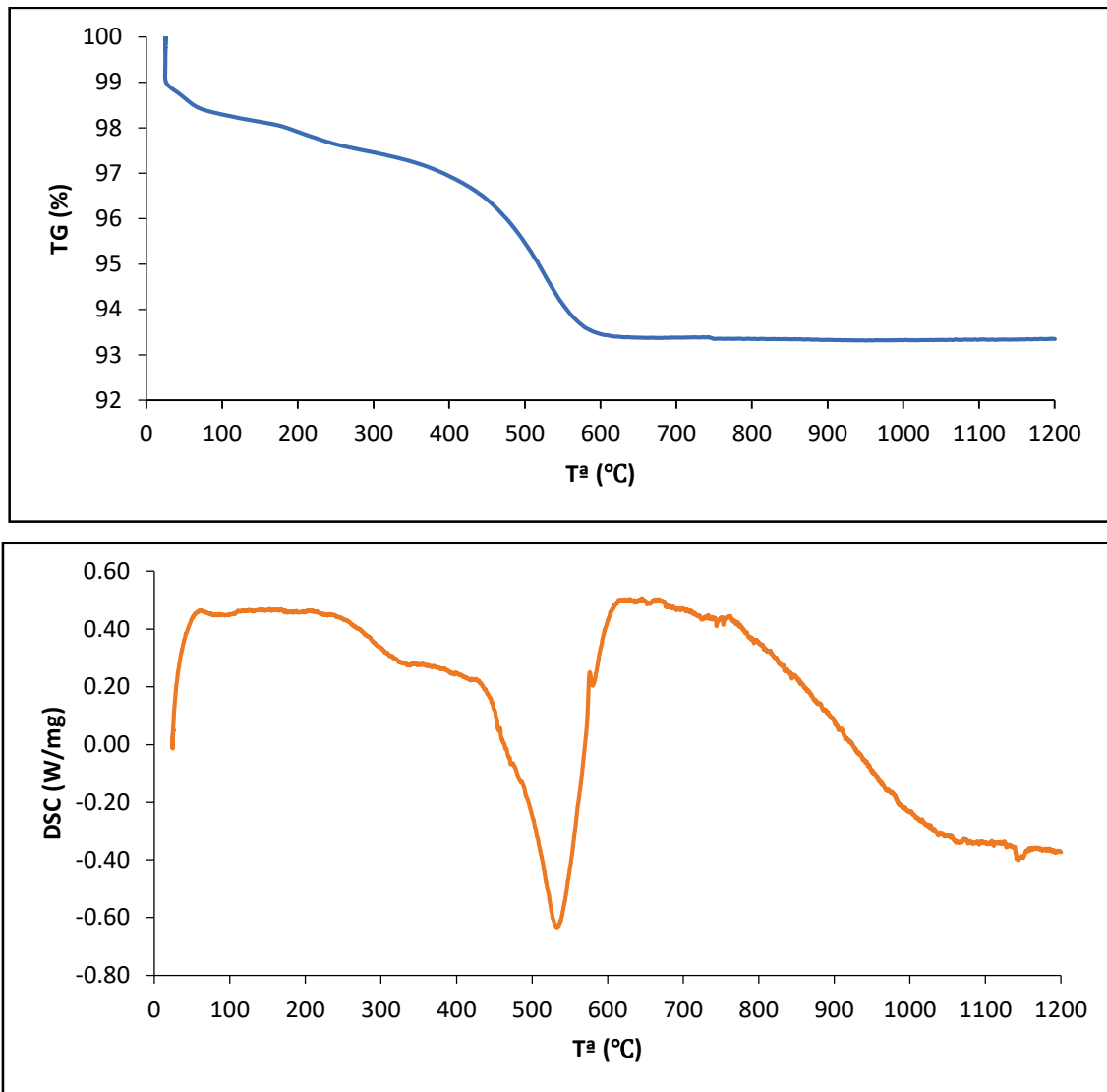


Figura 13. Análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial de las arenas de machería.

3.2. Procesado y obtención de las piezas cerámicas en el laboratorio.

A continuación, en la *Tabla 3*, se muestran las diferentes mezclas llevadas a cabo en el laboratorio con el objetivo de estudiar la viabilidad de introducir residuos de fundición, concretamente arenas de machería, en el proceso de producción de ladrillos con arcilla:

Tabla 3. Formulación de las mezclas arcilla-residuo.

Nomenclatura	Arenas de machería (%)	Arcilla (%)
A	0	100
AM1	10	90
AM2	20	80
AM3	30	70
AM4	40	60

Tras la cocción, las piezas obtenidas presentan un aspecto visual semejante a las piezas elaboradas solo con arcilla, como puede observarse en la Figura 14.

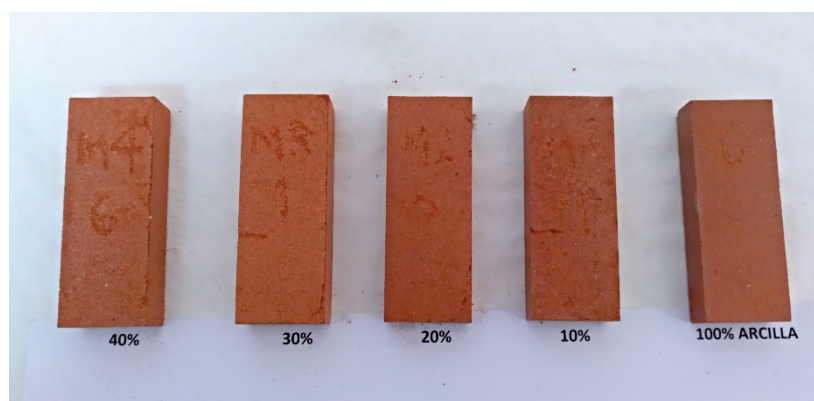


Figura 14. Aspecto visual de los ladrillos con diferente porcentaje de residuo.

3.3. Caracterización tecnológica de los productos cocidos.

A continuación, se detallan los resultados obtenidos tras la evaluación de las propiedades físicas (contracción lineal y pérdida de peso, densidad bulk y absorción de agua) y mecánicas (resistencia a flexión).

La cantidad relativa de residuo juega un papel importante que podría afectar a las propiedades finales debido a las diferencias de composición entre la arcilla y el residuo de fundición. Por tanto, a partir de los resultados se deducirá qué proporción arcilla/arenas de machería presenta un comportamiento similar al cerámico 100% arcilla, pudiendo optar a ser un material alternativo en los procesos cerámicos.

Los análisis se han realizado por triplicado y se presenta la media de cada uno.

3.3.1. Contracción lineal y pérdida de peso.

En la *Figura 15* se muestran los valores de contracción lineal en función del contenido en arenas de machería. Se observa que a medida que aumenta la proporción de residuo aumenta la contracción lineal.

A partir de la *Figura 16*, se deduce que se puede introducir hasta una proporción del 20% en arenas de machería ya que presenta resultados de contracción similares al cerámico 100% arcilla.

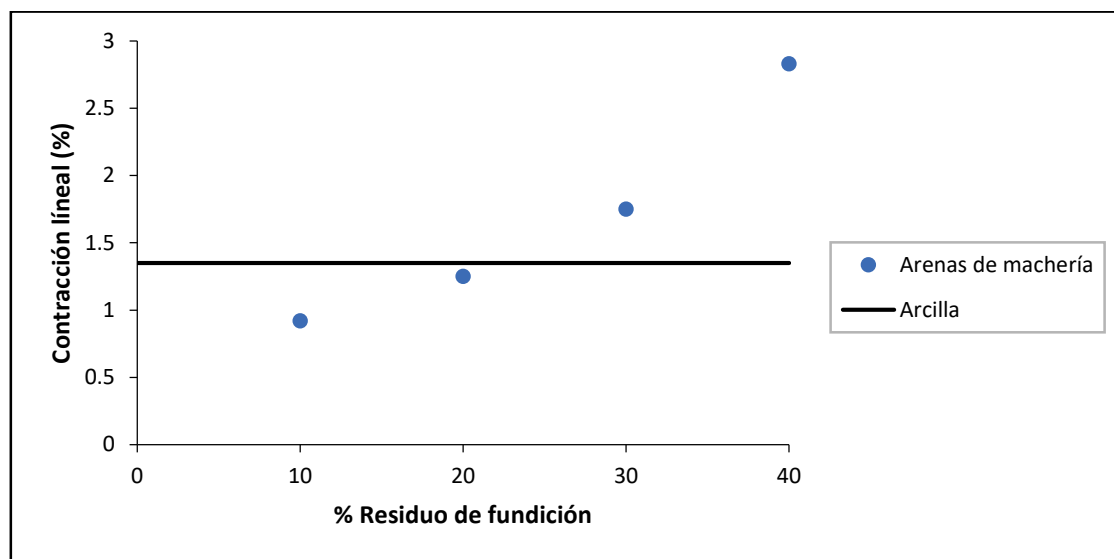


Figura 15. Contracción lineal de los cerámicos arcilla/arenas de machería.

En cuanto a la pérdida de peso producida durante la cocción se ha representado en la *Figura 16*. Al aumentar el contenido de arenas de machería en la pieza aumenta la pérdida de peso de la muestra durante la cocción.

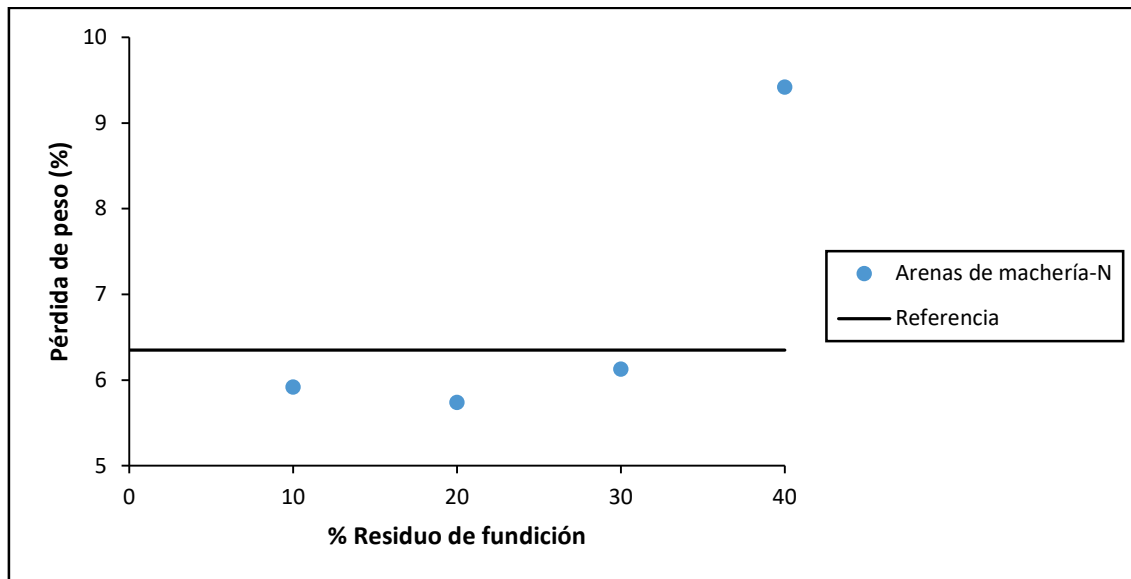


Figura 16. Pérdida de peso de los cerámicos arcilla/arenas de machería.

En comparación con el ladrillo 100% arcilla, los ladrillos con hasta un 30% de contenido de residuo presentan unos resultados de pérdida de peso similares en incluso inferior al ladrillo cerámico tradicional, ausente de residuo.

Esta pérdida de peso puede ser atribuida tanto al agua superficial como de cristalización, a la quema y volatilización de la materia orgánica y a la descomposición de los carbonatos.

3.3.2. Densidad Bulk.

Los resultados obtenidos se representan en la *Figura 17*, donde se observa que a media que aumenta el porcentaje de residuo introducido en los cerámicos, menor es la densidad en estos.

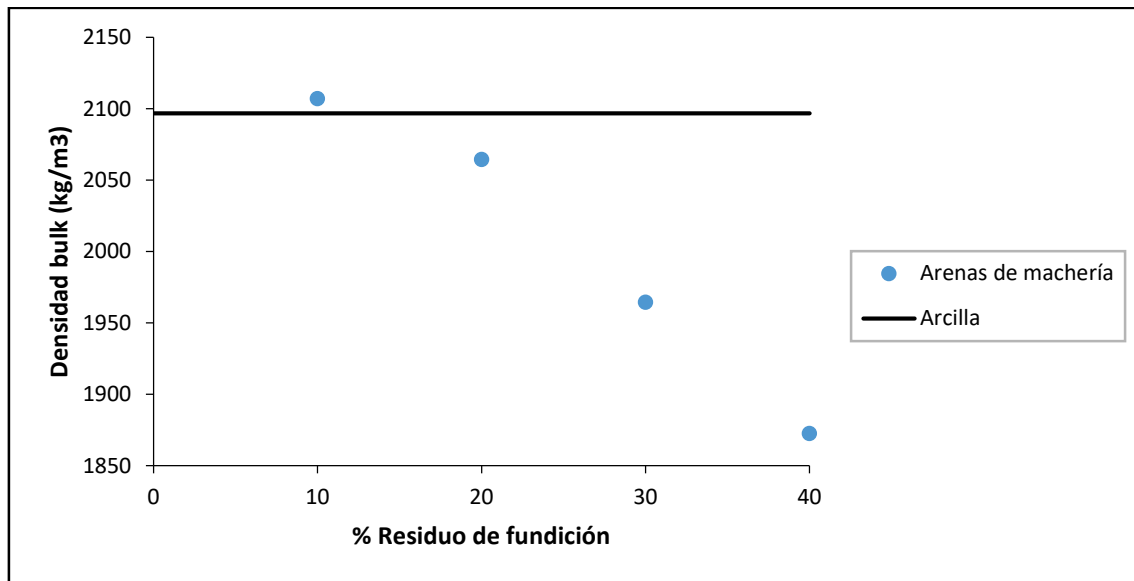


Figura 17. Densidad bulk de los cerámicos arcilla/arenas de machería.

Los datos obtenidos de densidad van en concordancia con los obtenidos para pérdida de peso ya que la liberación de agua superficial y de cristalización, a la quema y volatilización de la materia orgánica y a la descomposición de los carbonatos durante el proceso de cocción da lugar al desarrollo de un sistema poroso en el producto cerámico, y en consecuencia una reducción de la densidad bulk que afecta a la resistencia a la compresión y a todas las propiedades físicas (Morales, 2005).

3.3.3. Absorción de agua.

En la *Figura 18* se representan los resultados correspondientes al ensayo de absorción de agua. Se observa que a medida que aumenta el porcentaje de residuo introducido en los cerámicos, mayor es la absorción de agua. Esto es debido a que los residuos de fundición han generado un material más poroso que el basado solo en arcilla. Los ladrillos con un 10% de arenas de machería presentan un resultado similar al ladrillo 100% arcilla. Para el resto de porcentajes se obtienen unos resultados ligeramente superiores al basado solo en arcilla.

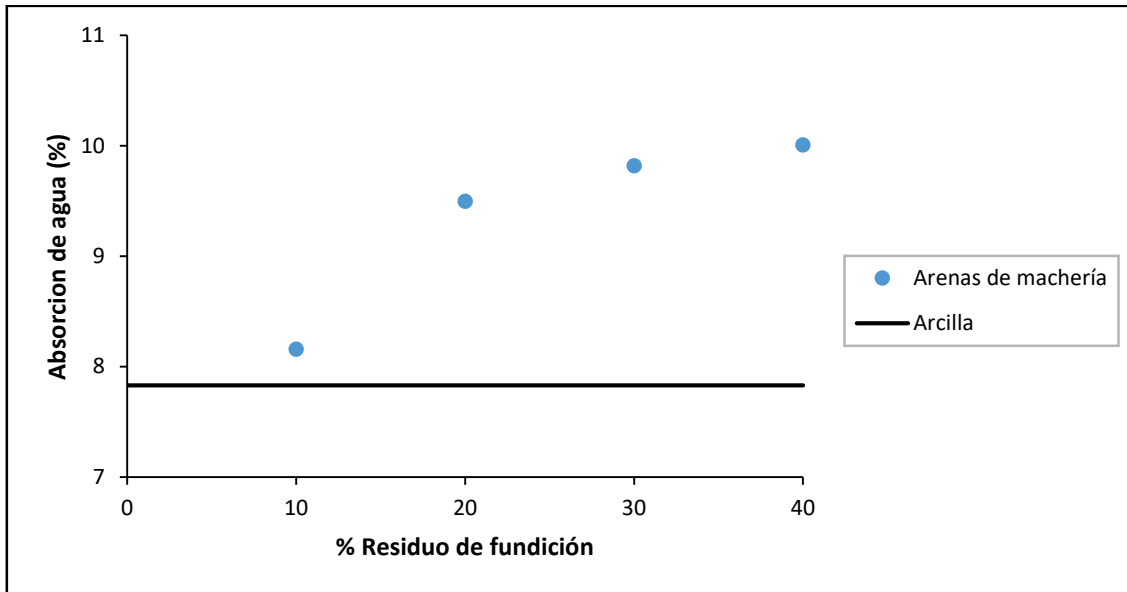


Figura 18. Absorción de agua de los cerámicos/arenas de machería.

3.3.4. Ruptura a flexión.

Esta propiedad está estrechamente relacionada con la absorción de agua. A mayor absorción de agua, mayor volumen de poros en el ladrillo, los cuales actúan como iniciadores de grietas y por tanto menor es la resistencia a flexión. En definitiva, como se puede ver en la *Figura 19*, a medida que aumenta el contenido en arenas de machería, la resistencia mecánica a flexión disminuye.

En comparación con el ladrillo 100% arcilla, los ladrillos con un 10% de contenido de residuo presentan unos resultados de ruptura a flexión muy próximos a estos. Para el resto de porcentajes, 20, 30 y 40%, el resultado es una resistencia mecánica a flexión notablemente inferior al ladrillo cerámico ausente de residuo.

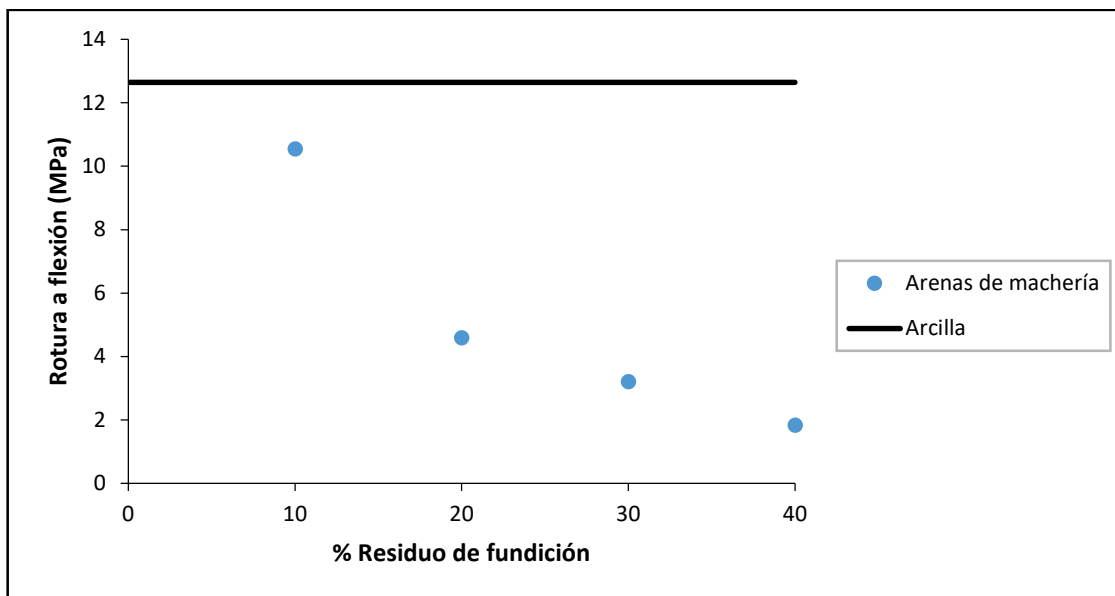


Figura 19. Rotura a flexión de los cerámicos arcilla/arenas de machería.

4. Caracterización medioambiental del proceso y de los productos cocidos.

4.1. Caracterización medioambiental del proceso: Emisiones gaseosas.

En la *Tabla 4* se muestra el contenido de S, Cl, F, C y N de la arcilla y de las arenas de machería tanto antes como después del proceso de cocción:

Tabla 4. Contenido en S, Cl, F, C y N antes y después del proceso de cocción.

	Contenido inicial (mg/kg)					Contenido final (mg/kg)				
	S	Cl	F	C	N	S	Cl	F	C	N
Arcilla	650	250	100	3000	ND	200	200	50	100	ND
Arenas de Machería	500	100	ND	30100	1000	200	100	ND	100	900

*ND: debajo del límite de detección.

La resolución del balance de materia, ecuación 6, da como resultado las emisiones potenciales (ψ) de cada uno de los contaminantes, datos que se pueden observar en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Valores de las emisiones potenciales de los contaminantes objeto de estudio.

	Emisiones (mg/kg)				
	SO ₂	HCl	HF	CO ₂	NO _x
Arcilla	957,93	54,79	56,10	11323,28	-
Arenas de Machería	639,23	-	-	117249,77	390,83

Las emisiones de arenas de machería son más bajas que las de arcilla para SO₂, HCl y HF, siendo superiores para el resto, CO₂ y NO_x, debido a los mayores contenidos en C y N que presenta este residuo de fundición.

Los resultados serán evaluados según el estudio de Gonzalez (2011), donde se proponen unos valores límites de emisión para los contaminantes HF, HCl, SO₂ y CO₂ con el objetivo de incluirlos en la legislación andaluza en respuesta a las indicaciones de la Directiva de Prevención Integrada y Control de la Contaminación (IPPC). En base a los datos obtenidos en dicho estudio, se logró una clasificación de los valores de emisión de las industrias cerámicas, los cuales se pueden ver en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Valores de emisión para fábricas de cerámica propuestas por González (2011).

	Valores de emisión aceptables (mg/kg)	Valores intervención recomendada (mg/kg)	Valores intervención obligatoria (mg/kg)
HF	<180	180-380	>380
HCl	<160	160-740	>740
SO ₂	<450	450-2300	>2300

En el caso del CO₂, González (2011) afirma que dependiendo del contenido de carbonatos (calcita + dolomita), temperatura de cocción y porcentaje de CO₂ emitido (calcimetría y microanálisis), es necesario evaluar la producción de la empresa para establecer la peligrosidad de las emisiones de CO₂.

A continuación, se muestran los resultados de las emisiones de los contaminantes (HCl, HF, SO₂, CO₂ y NO_x) durante el proceso de cocción de las mezclas arcillas-arenas de machería.

✓ Emisiones SO₂.

Los dióxidos de azufre (SO₂), contaminantes mayoritarios, son denominados gases ácidos debido a su reacción con el H₂O atmosférico formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) y por tanto son responsables de la lluvia ácida.

Las emisiones de SO₂ durante el proceso de cocción del producto cerámico están relacionadas directamente con la composición química del material, es decir, con la cantidad inicial de azufre que presenta el ladrillo.

Los resultados de las emisiones de SO₂ producidas durante el proceso de cocción se muestran en la *Figura 20*:

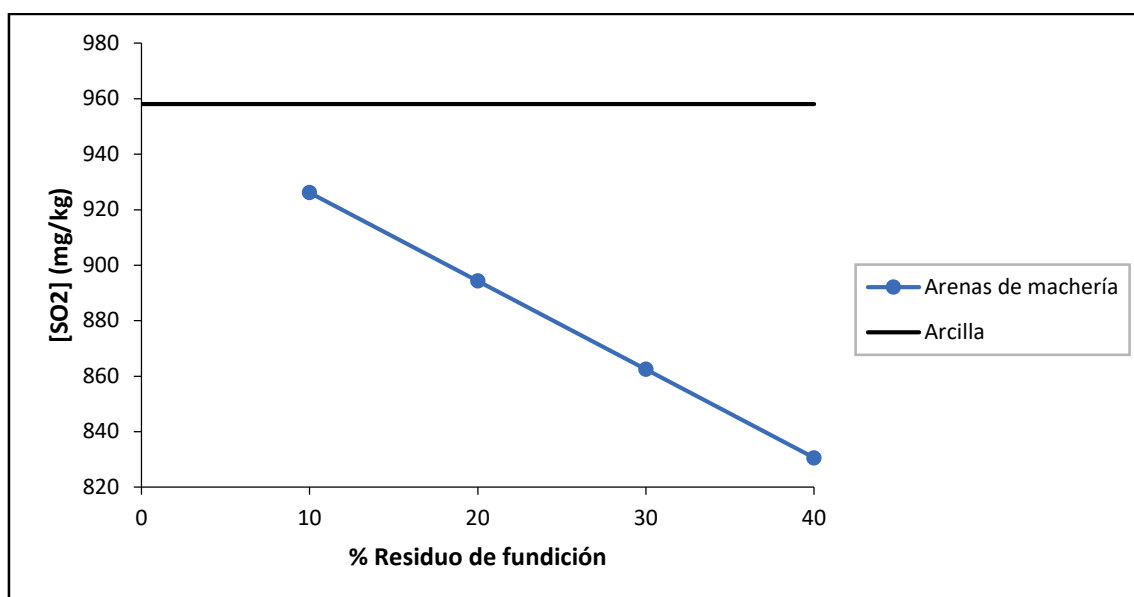


Figura 20. Emisiones de SO₂ de la mezcla arcilla/arenas de madería.

Se puede observar la reducción de las emisiones de SO₂ como resultado de la incorporación de arenas de madería a la pieza cerámica debido a que dicho residuo presenta una concentración de azufre menor en comparación con la arcilla 100% y la pérdida en el proceso de cocción es menor. Este efecto de reducción de emisiones es mayor cuanto mayor es la cantidad de arenas de madería introducida, llegando a reducir las emisiones un 15% para dosificaciones del 40%.

Considerando los valores de emisión de SO₂ propuestos por González (2011), los cuales están reflejados en la *Tabla 4* mostrada anteriormente, las arenas de madería estarían en el rango de valores de intervención recomendada.

✓ Emisiones HCl.

Las emisiones de HCl se ven reducidas como consecuencia de la introducción de arenas de madería en la mezcla arcilla-residuo, siendo el motivo el bajo contenido de Cl que presenta dicho residuo de fundición, y que este queda retenido en el producto.

Los resultados de las emisiones de HCl producidas durante el proceso de cocción se muestran en la *Figura 21*:

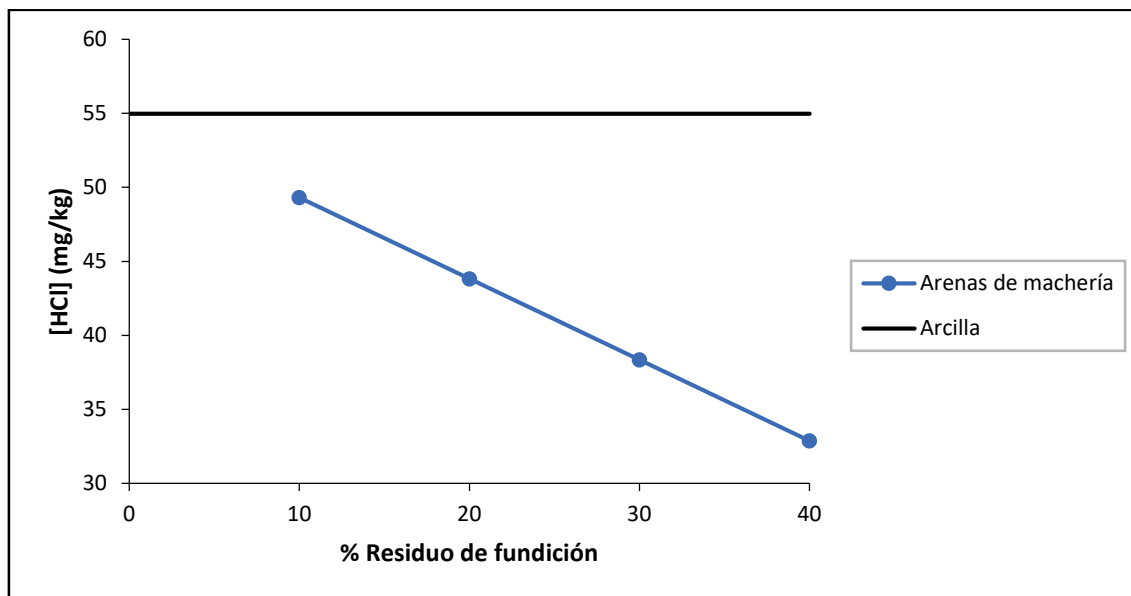


Figura 21. Emisiones de HCl de la mezcla arcilla/arenas de machería.

Se observa como la introducción de las arenas de machería supone una reducción de hasta un 30% con respecto a las emisiones que produce un ladrillo de 100% arcilla durante su proceso de cocción.

Los valores de emisiones estimados para la mezcla arcilla-arenas de machería se encuentra por debajo de los valores de emisión aceptables propuestos por González (2011).

✓ Emisiones HF.

Al igual que en el anterior compuesto halogenado, y como se puede observar en la *Tabla 2*, las arenas de machería presentan una cantidad de Flúor relativamente baja, por tanto, y acorde con los resultados mostrados en la *Figura 22*, la incorporación de arenas de machería a la matriz cerámica reduce las emisiones de HF hasta un 40% en comparación con el ladrillo de 100% arcilla.

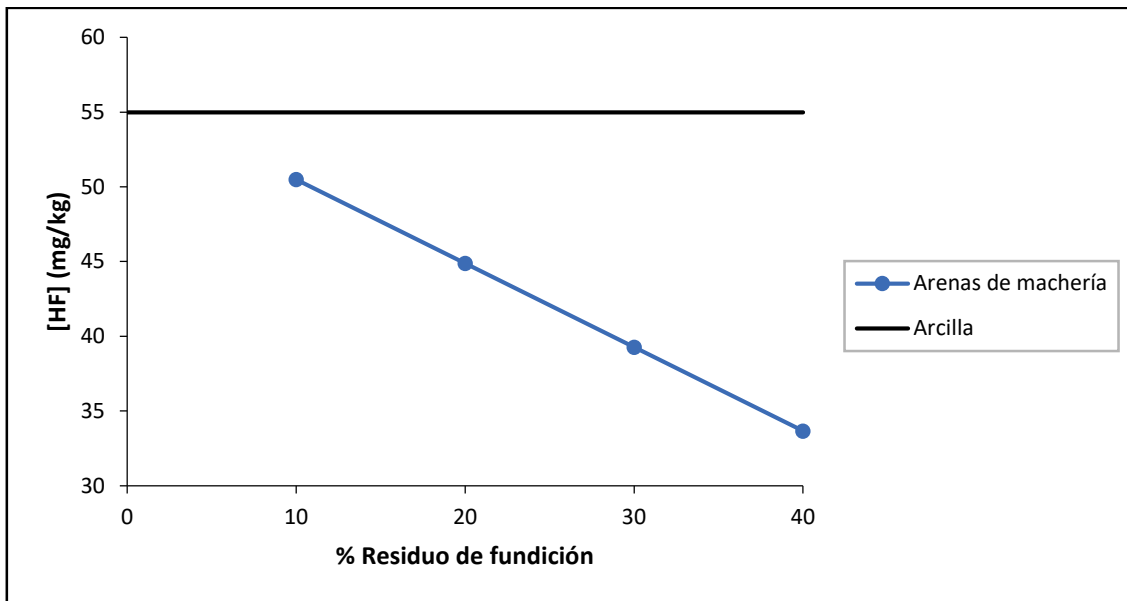


Figura 22. Emisiones de HF de la mezcla arcilla/arenas de machería.

Considerando los valores de emisión de HF propuestos por González (2011), las arenas de machería estarían por debajo del valor límite aceptable.

✓ **Emisiones CO₂:**

Las emisiones de CO₂, gas de efecto invernadero, es debido principalmente a la combustión de la materia orgánica, la cual ocurre a temperaturas entre 300°C y 500°C, y a la descomposición de los carbonatos de alcalinos y alcalinotérreos a temperaturas superiores a los 800°C. Debido a las altas temperaturas utilizadas en los procesos cerámicos, se emite prácticamente todo el contenido de carbono presente en los materiales y, por tanto, las emisiones dependen principalmente del contenido inicial del compuesto en la materia prima.

Los resultados de las emisiones de CO₂ producidas durante la cocción de las mezclas binarias se muestra a continuación en la *Figura 23*:

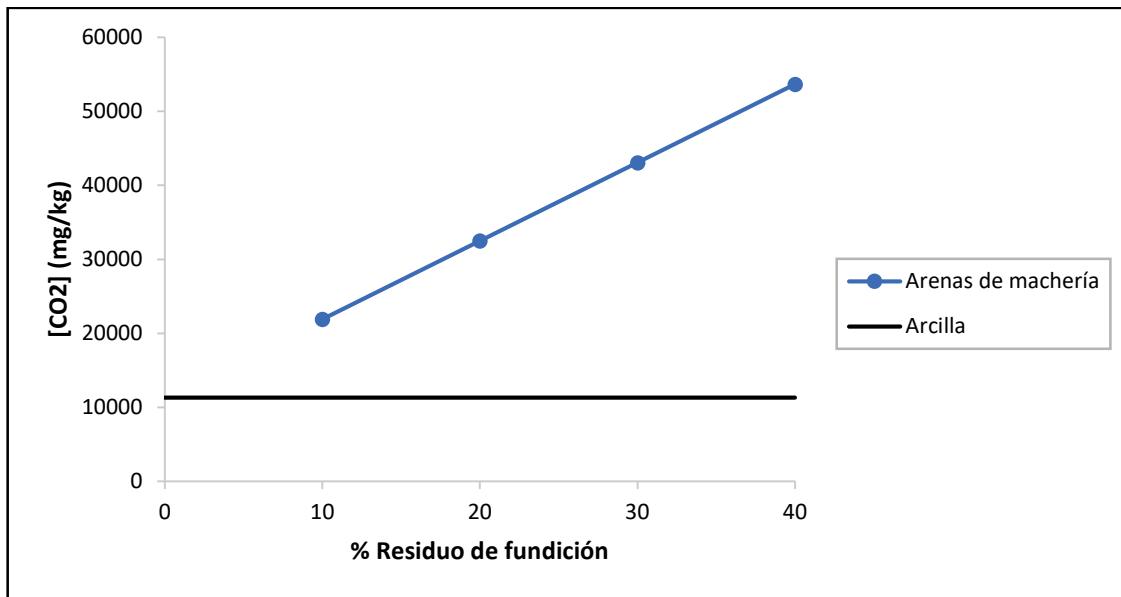


Figura 23. Emisiones de CO₂ de la mezcla arcilla/arenas de machería.

Los resultados muestran que la incorporación de las arenas de machería da como resultado unos mayores niveles de emisión de CO₂ debido al mayor contenido en carbono del residuo de fundición con respecto a la arcilla. Por tanto, a medida que el ladrillo presenta un mayor porcentaje de residuo, los niveles de emisión de CO₂ son mayor.

Para la evaluación de este resultado, como ya se adelantó anteriormente, es necesario conocer la producción de la empresa para establecer la peligrosidad de las emisiones de CO₂.

✓ Emisiones NO_x.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) también son denominados gases ácidos debido a la formación de gotitas de nítrico (HNO₃) en presencia del H₂O atmosférico.

Las emisiones de NO_x producidas durante la cocción del producto cerámico pueden ser atribuidas al contenido en nitrógeno en la materia prima. En el caso de las arenas de machería presentan un contenido mayor de nitrógeno que la arcilla, por ello, como se puede observar en la *Figura 24*, a medida que se aumenta el porcentaje de residuo, aumentan también los niveles de emisión de NO_x durante la cocción.

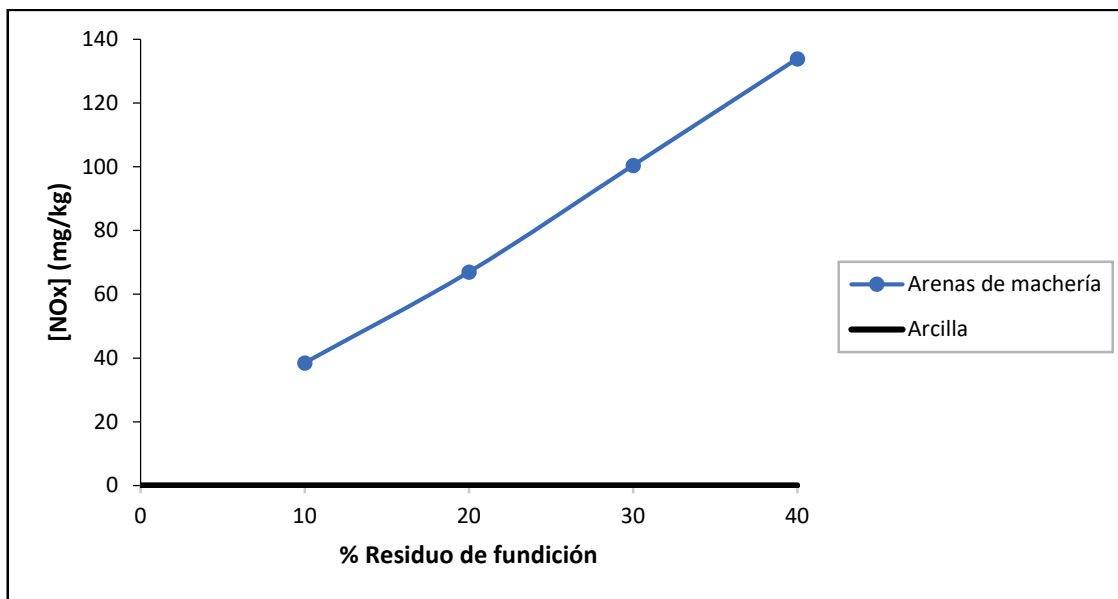


Figura 24. Emisiones de NOx de la mezcla arcilla/arenas de machería.

Para la evaluación de los resultados acudimos a los valores medios de emisión actuales en la industria cerámica recogidos en el Documento BREF: Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el sector de la fabricación cerámica, los cuales poseen un valor de emisión comprendido entre 110-220 mg/kg. Estos valores, tras la aplicación de las MTDs, se reducen hasta aproximadamente 100 mg/kg para cocciones a una temperatura inferior a 1300°C. Con lo cual, se puede concluir que hasta una dosificación del 30% en arenas de machería, las emisiones de NOx son aceptables.

4.2. Caracterización medioambiental de los productos cocidos: Ensayo de lixiviación.

El ensayo de lixiviación es realizado únicamente a los productos cocidos que presentan resultados óptimos en los diferentes ensayos tecnológicos llevados a cabo.

El análisis del eluato(s) producido(s) por el ensayo de lixiviación proporciona la concentración de los contaminantes en el eluato(s), expresados en mg/L. El resultado final se expresa como la cantidad de constituyente lixiviado relativa a la masa total de la muestra, en mg/kg de materia seca.

Se ha realizado el ensayo por **duplicado**. En la *Tabla 7* se presentan los valores medios de concentración de los elementos estudiados y los límites de vertidos en vertedero establecidos por la orden ministerial AAA/661/2013.

Tabla 7. Concentración de los elementos estudiados en las piezas cerámicas arcilla-residuos de fundición y los límites de vertido establecidos por la orden ministerial AAA/661/2013.

Arcilla						
% Residuo	Sb (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Se (mg/kg)
-	<0,06	0,3±0,06	0,08±0,005	0,2±0,001	0,06	<0,1
Arenas de machería						
10	<0,06	0,35±0,01	0,05±0,002	0,2±0,001	<0,05	<0,1
20	<0,06	0,7±0,08	0,055±0,001	0,1±0,008	<0,05	<0,1
30	<0,06	0,4±0,02	0,06±0,003	0,1±0,006	<0,05	<0,1

Límites de vertido						
Inerte	0,06	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1
No peligroso	0,7	2	10	10	10	0,5

Como se puede observar en la *Tabla 7*, las piezas cerámicas arcilla-arenas de machería cumplen para Sb, Cr, Mo, Pb y Se con los límites establecidos por la orden ministerial AAA/661/2013 (Orden AAA/661, 2013) en vertederos de residuos inertes a final de su vida útil y a cualquier dosificación. El As se encuentran por debajo del límite de vertederos de residuos inertes para las dosificaciones del 10% y 30%, presentando unos valores por debajo del límite de vertederos no peligrosos para las dosificaciones del 20% en arenas de machería.

5. Conclusiones.

Tras la caracterización de las materias primas y la caracterización tecnológica y medioambiental de los productos cocidos, se puede concluir:

- La **caracterización química** determina que las arenas de machería y la arcilla presentan como óxido mayoritario el SiO_2 con unos porcentajes del 86.97% y del 63.35% respectivamente. Además, el residuo de fundición presenta una **caracterización mineralógica** similar a la arcilla, siendo el cuarzo la fase mayoritaria. En relación con la composición química y mineralógica se concluye que las arenas de machería juegan el rol de relleno durante la etapa de cocción. También destacar que las arenas de machería presentan un **comportamiento térmico** similar al de la arcilla.
- Tras la **elaboración de las mezclas** mediante la dosificación de diferentes cantidades de arenas de machería (10-40%) a la arcilla y un 6% de agua, se procede al prensado, el cual es seguido por un correcto secado previo a la cocción de los productos cerámicos. Tras el proceso de cocción se obtienen unos ladrillos cuyo aspecto visual es semejante a las piezas elaboradas con 100% arcilla.
- En cuanto a las **propiedades tecnológicas** estudiadas, tanto para la contracción lineal y pérdida de peso, las piezas cerámicas obtenidas a partir de arcilla-arenas de machería incorporando hasta un 40% de residuo presentan un comportamiento similar al ladrillo 100% arcilla tomado como referencia. En cuanto a la densidad, los ladrillos con presencia de arenas de machería presentan valores inferiores al ladrillo 100% arcilla, pero aquellos con un porcentaje de residuo de hasta un 30% cumplen con los límites establecidos por la norma UNE-EN 771-1:2011. La absorción de agua y la resistencia a compresión están estrechamente relacionadas ya que a medida que se incrementa el porcentaje de residuos se generan una pieza cerámica más porosa, cuyos poros actúan como iniciadores de grietas. Los ladrillos con un porcentaje de 10-20% de residuo cumplen los valores de resistencia a compresión por AENOR UNE-EN 771-1:2011+A1:2016 para el caso de ladrillo caravista tradicional.

- De los resultados de las **propiedades ambientales** derivadas de la incorporación de arenas de machería en los ladrillos cerámicos se observa una reducción de las emisiones de los contaminantes SO₂, HCl y HF en comparación con las emisiones que presenta el ladrillo 100% arcilla en el proceso de combustión, siendo inferiores a los valores de emisión aceptables propuestos para ser incorporados en la legislación andaluza. En el caso del CO₂, las emisiones se ven incrementadas debido al mayor contenido en carbono que presentan las arenas de machería. Para su evaluación es necesario evaluar la producción de la compañía para establecer la peligrosidad de las emisiones de CO₂. Para el caso del NO_x, los valores de emisión tras la incorporación de residuo también se ven incrementados, siendo aceptables para dosificaciones de hasta un 30% de residuo. De los resultados obtenidos tras los ensayos de lixiviación a los ladrillos cerámicos con un contenido de hasta un 30% de arenas de machería, simulando el final de la vida útil del producto, se concluye que todos los contaminantes están por debajo del límite de residuos inertes, excepto para el As, el cual para dosificaciones del 20% se encuentra por debajo del límite de vertederos no peligrosos.

Por tanto, y dando respuesta al objetivo general planteado en este Trabajo Fin de Grado, se concluye que las piezas cerámicas obtenidas a partir de arcilla-arenas de machería de hasta un contenido de residuo del 20%, son viables tecnológica y medioambientalmente, representando una alternativa sostenible al ladrillo caravista tradicional, ya que de esta manera se consigue aliviar tanto el agotamiento de los recursos naturales como la deposición en vertedero de residuos industriales.

6. Bibliografía.

- Coronado, M. 2014. *Foundry wastes as new resources in ceramic processes. Analysis and modelling of technological and environmental properties*. Tesis Doctoral. Director Ana Andrés. Universidad de Cantabria.
- Elías, X. 2000. *Reciclaje de residuos industriales: Aplicación a la fabricación de materiales para la construcción*. Madrid: Díaz de Santos. ISBN 84-7978-437-7.
- Elías, X. 2012. *Procesos Biológicos: la digestión anaerobia y el compostaje*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. ISBN 978-84-9969-133)
- España. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, núm 181, de 29 de julio de 2011, páginas 85650 a 85705 (56 págs.).
- España. Orden AAA/661/2013, de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. Boletín Oficial del Estado, núm 97, de 23 de abril de 2013, páginas 31080 a 31111 (32 págs.)
- González, I., Galán, E. & Miras, A. 2011. *Fluorine, chlorine and sulphur emission from the andalusian ceramic industry (Spain). Proporsal for teir reduction and estimation of threshold emission value*. Andalucía.
- Little, M.R. Adell V. Boccaccini A.R. y Cheeseman. 2008. *Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes. Resources, conservation and recycling*.
- Morales, J. 2005. *Tecnología de los materiales cerámicos*. Madrid: Díaz de Santos. ISBN 84-7978-722-8.
- Quijorna, N. 2013. *Incorporación de scoria Waeltz al sector cerámico: Ejemplo práctico de Ecología Industrial*. Tesis Doctoral. Directora Ana Andrés. Universidad de Cantabria.
- Seoáñez, M. 2000. *Residuos: Problemática, descripción, manejo, aprovechamiento y destrucción. Manual para políticos, técnicos, enseñantes y estudiosos de la Ingeniería del Medio Ambiente*. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa. ISBN 84-7114-855-2.