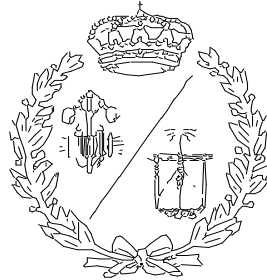


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Carrera

**Modelado del comportamiento ambiental
en base al Diseño Estadístico de
Experimentos de mezcla de tres productos
cerámicos incorporando dos materiales
residuales, arena de fundición y escoria
férica.**

**(Modelling of the environmental behaviour by
Statistical Design of Mixture Experiments of
three ceramic products incorporating two
waste materials, foundry sand and iron slag)**

Para acceder al Título de
**INGENIERO TÉCNICO INDUSTRIAL ESPECIALIDAD
EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

Autor: David Movellán Calderón
Septiembre-2012

Pusisteis la primera piedra, ahora
me toca a mí poner la última.

Gracias a todos los que
compartisteis, compartís y
compartiréis mi camino

“Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.”

Antonio Machado

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. VALORIZACION DE MATERIALES RESIDUALES	5
1.2. EL SECTOR CERÁMICO	8
1.3. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS EN MATRICES CERÁMICAS.	11
1.4. EL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS	17
1.6. ANTECEDENTES DEL PROYECTO .	19
1.7. OBJETIVOS .	21
 2. MATERIALES Y METODOS	 23
2.1. MATERIAS PRIMAS	23
2.2. OBTENCIÓN DE MODELOS EN BASE AL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.	33
2.3. OBTENCIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS ARCILLA/ FERROSITA/ ARENA DE FUNDICIÓN.	34
2.4 DETERMINACION DE PROPIEDADES AMBIENTALES	38
2.4.1 <u>Material granular. ensayo de equilibrio (une en 12457-2)</u>	38
2.4.2 <u>Determinación de cationes</u>	43
2.5. APLICACION DEL SOFTWARE MINITAB 15	48
 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 51
3.1. DETERMINACION DE LAS ECUACIONES DE MODELADO	53
3.2. VALIDACION EXPERIMENTAL DEL MODELO MEDIANTE PUNTO DE CONTROL.	65
3.3. BONDAD DE AJUSTES	70
3.4. ECUACIONES DE SUPERFICE DE RESPUESTA.	75
 4. CONCLUSIONES	 81
 5. BIBLIOGRAFIA	 83
 ANEXOS	 98

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En este Proyecto Fin de Carrera se introducen residuos procedentes del sector de las acerías y del sector de fundición como materias primas alternativas en piezas cerámicas.

Residuo es cualquier sustancia u objeto del que su poseedor se desprenda o del que tenga la intención o la obligación de desprenderse.

Históricamente, los residuos han sido depositados en vertedero. Sin embargo, debido al incremento de las tasas de generación de residuos (60,7 millones de toneladas de residuos depuestos en vertedero en el año 2007 en España, de las que 2,16 millones corresponden a residuos peligrosos) se hace necesario buscar alternativas que conlleven menor riesgo medioambiental.

La Directiva Marco sobre Residuos 2008/98/CE (OJEC, 2008) establece medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso. Para ello se establece, en el artículo 4, una jerarquía de prioridades a cumplir por los Estados miembros para proteger el medio ambiente:

- Prevención
- Preparación para la reutilización
- Reciclado, entendido como la transformación de los residuos dentro de un proceso de producción, para su fin inicial o para otros fines, incluido el compostaje y la biometanización y excluida la incineración con recuperación de energía.
- Otro tipo de valorización, consistente en el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana ni el medio ambiente, como la valorización energética.
- Eliminación, entendida como todo procedimiento dirigido al vertido o destrucción, total o parcial, de los residuos sin poner en peligro la salud humana ni el medio ambiente.

La aplicación de la jerarquía de residuos por parte de los Estados miembros se llevará a cabo mediante la adopción de medidas que estimulen el uso de las alternativas que impliquen un menor impacto medioambiental global.

A partir de estas nuevas directivas nacen términos como puede ser el de ecología industrial...

1.1. VALORIZACION DE MATERIALES RESIDUALES

Recientemente la Ecología Industrial ha despertado un creciente interés tanto como objetivo académico como herramienta práctica en el ámbito político. Inicialmente el concepto en Ecología Industrial (EI) estuvo asociado a la metáfora entre ecosistemas naturales e industriales. En un ecosistema industrial el residuo generado por una empresa sería utilizado como recurso por otra, de esta forma las corrientes residuales no saldrían del sistema industrial ni tendrían impactos negativos sobre los sistemas naturales. Actualmente, la EI está considerada como un campo emergente que examina los flujos de materiales y energía a varias escalas dentro de un desarrollo sostenible estratégico (Gibbs y Deutz, 2007; Korhonen, 2004). En este sentido análisis recientes en EI están buscando nuevas herramientas para combinar las dimensiones sociales y económicas con los ya bien desarrollados análisis de flujos físicos en los sistemas económicos humanos (Nielsen, 2007; Tong y Lifset, 2007). La valorización de residuos como materias primas secundarias en ciclos productivos constituye una atribución clave de la Ecología Industrial, es decir, un cambio de procesos lineales (abiertos) a procesos cíclicos (cerrados).

La valorización de residuos como materias primas secundarias en la producción de materiales de construcción podría aliviar los problemas asociados tanto al agotamiento de recursos naturales como a la deposición de residuos industriales. La industria cerámica, considerando los altos volúmenes de materiales procesados, es uno de los mayores consumidores de materias primas naturales pero también tiene capacidad y potencial para llevar a cabo contribuciones significativas en la mitigación del

problema asociado a los residuos. Entre los materiales de construcción, los materiales tradicionales basados en arcilla son productos heterogéneos que pueden acomodar residuos o sub-productos manteniendo las propiedades del producto final y sin modificación sustancial del proceso. Teniendo en cuenta que el proceso cerámico es una concatenación de reacciones químicas que engloba a todos los componentes en una matriz sólida, esta técnica se presenta como una opción atractiva para inertizar residuos a la vez que se valorizan (Elias, 2005). De hecho, los productos cerámicos basados en arcilla, debido a su típicas composiciones mineralógicas, que incluyen fases de silicato pueden disolver cantidades considerables de metales en la estructura, y también por las condiciones de alta temperatura de cocción usadas se consideran potencialmente buenos agentes de incorporación de residuos (Magãlhaes, et al., 2004a; Pontikes et al., 2007; Freyburg y Schwarz, 2007).

Trabajos de investigación llevados a cabo a lo largo de la última década han demostrado que la industria cerámica puede incorporar diferentes tipos de residuos industriales sin degradación de propiedades. Los estudios realizados están basados en el comportamiento tecnológico de formulaciones arcilla-residuo cocidas a diferentes temperaturas, con objeto de valorar la viabilidad técnica de la utilización de residuos concretos en la fabricación de productos de arcilla cocida (Magãlhaes et al., 2004b; Shih y Chiang, 2004; Jordan et al., 2005; Lin, 2006; Zimmer y Bergmann, 2007; Lin et al., 2008; Erol et al., 2008; Kurama y Ozel, 2008; Mekki et al., 2008; Christogerou et al., 2008; Dondi et al., 2009). Para ello, se determinan las propiedades físicas y mecánicas, así como las características mineralógicas y microestructurales de las piezas cocidas. En casos excepcionales, caso de nuestro proyecto, se aborda la caracterización medioambiental de la nueva pieza obtenida en base a un solo ensayo de lixiviación de cumplimiento propuesto generalmente en normativas de vertido (Basegio et al., 2002; De Casa et al., 2007; Van der Sloot, 2008). El impacto medioambiental del proceso en base a las emisiones gaseosas de la etapa de cocción solo se ha considerado puntualmente en trabajos, a escala de laboratorio, utilizando fangos del sector de curtidos (Basegio et al., 2002) y lodos de depuradora de aguas residuales (Cusido et al., 2003) y a escala industrial, en la fabricación de ladrillos a partir de cenizas de incineración de lodos de depuradora (LIFE05 ENV/E000301, 2006-2008). No obstante, la industria cerámica está incluida en el ámbito de aplicación de la Directiva Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC) y por consiguiente en el

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) (Barros et al, 2007), estando establecidas las Mejores Tecnologías Disponibles (MTDs) así como los Valores Límites de Emisión del proceso; tal vez sea esta razón por la cual dos grupos de investigación han llevado a cabo estudios de la evolución de emisiones gaseosas en la industria de arcilla cocida que utiliza materias primas tradicionales en dos áreas geográficas españolas como son Bailén y Castellón, caracterizadas por una gran concentración de industrias de dicho sector (Galán et al, 2002; Monfort et al., 2008).

Los materiales residuales utilizados bien como sustitutivos de materias primas o bien como aditivos específicos, cubren un amplio rango de materiales siendo los residuos industriales más habituales, lodos de depuradora de aguas residuales, cenizas de incineración de residuos urbanos y de lodos de depuradora y cenizas volantes (Vieira et al., 2004; Torres et al, 2004; Cultrone et al., 2005; Baruzzo et al., 2006; Raupp-Pereira et al., 2006; Singh et al., 2007; Merino et al., 2007; Cultrone et al, 2009). Algunos residuos industriales son similares en composición a las materias primas naturales utilizadas en la industria cerámica, éste es el caso del material dragado contaminado y las arenas de fundición residuales; por su contenido en sílice y por contener materiales como materia orgánica e impurezas metálicas, resultan no solo compatibles sino también beneficiosos en la fabricación de cerámicos de arcilla cocida. Los resultados obtenidos con ambos materiales residuales así lo han puesto de manifiesto, técnica y ambientalmente (Alonso-Santurde, et al., 2007, 2008, 2009).

Tal vez porque actualmente las regulaciones no son lo suficientemente estrictas y las cargas económicas con relación a su vertido son asumibles por las fundiciones, hace que estas no sean suficientemente proactivas en cuanto a la valorización de arenas residuales, a pesar de los grandes volúmenes generados

1.2. EL SECTOR CERÁMICO

En el sector cerámico, en general, el término ‘cerámico’ se aplica a materiales inorgánicos (que pueden tener algún contenido orgánico) formados por compuestos no metálicos y estabilizados mediante un proceso de cocción (Comisión Europea, 2007). Las instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado, en particular de tejas, ladrillos, refractarios, azulejos, gres cerámico o porcelana, con una capacidad superior a 75 Ton/día y/o una capacidad de horneado de más de 4 m³ y de más de 300 kg/m³ de densidad de carga de horno están afectadas por la Directiva 2008/1/EC IPPC (*Integrated Pollution Prevention and Control*) (Comisión Europea, 2008), y por tanto tienen un documento BREF (*Best Reference Available Techniques*) asociado, en el que se recogen las tecnologías que, siendo económicamente viables, deben ser aplicadas con el objeto de generar los menores niveles posibles de contaminación.

- **Perspectiva general de la industria cerámica**

La materia prima fundamental para la fabricación de productos cerámicos es la arcilla. La caracterización mineralógica de las arcillas cerámicas presenta como componentes principales el cuarzo (alrededor del 25%) y los carbonatos (alrededor del 20%). Es habitual encontrar también plagioclasas sódicas (5-12%), illitas (20-30%), y componentes minoritarios como la montmorillonita, caolinita, feldespatos potásicos, hematites e hidróxidos de aluminio. En cuanto al análisis químico, presentan porcentajes de sílice superiores al 50%, 20% de carbonatos sódico y magnésico, 15% de alúmina, 5% de óxidos de hierro y 2-4% de óxidos alcalinos (Meseguer et al, 2009).

El proceso cerámico consta de distintas etapas, representadas en la figura 1. Las etapas de moldeo, secado y cocción presentan especial importancia, ya que influyen significativamente en la calidad del producto y en los costes de producción, y son dependientes no sólo de las materias primas empleadas, sino de los equipos utilizados y de los productos a obtener.

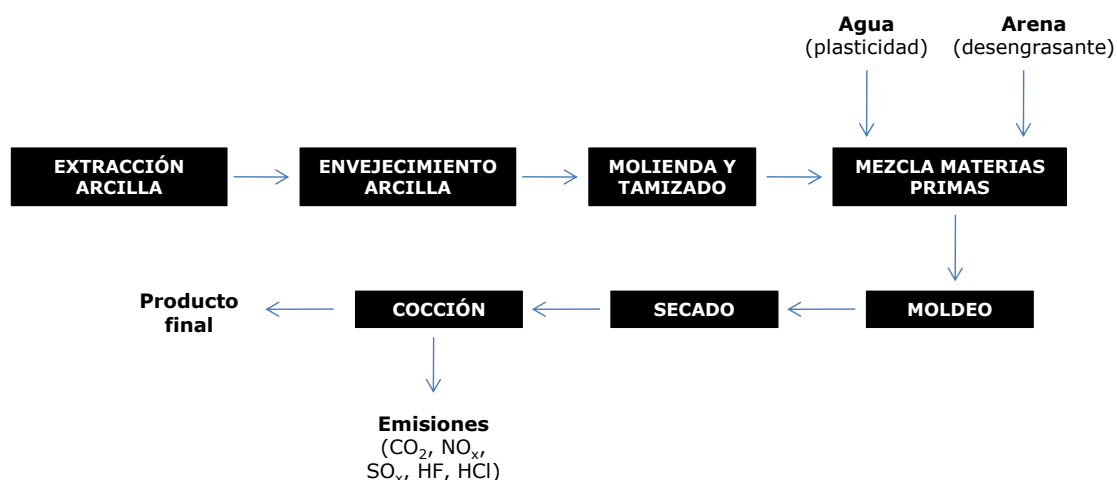


Figura 1. Esquema del proceso cerámico

La cocción es la etapa fundamental del proceso, especialmente cuando se incorporan materiales residuales; en ella se lleva a cabo la inertización de los compuestos peligrosos presentes en un residuo mediante la incorporación química de éste a una matriz arcillosa a través de la formación de una fase líquida que al alcanzar determinada temperatura solidifica generando una única matriz arcilla/residuo. Dado que esta etapa determinará las propiedades de los cuerpos cerámicos finales y el grado de incorporación de los materiales residuales a la matriz arcillosa es vital la adecuada selección de la rampa y temperatura de cocción.

Desde un punto de vista tecnológico de aplicación, los productos cerámicos de construcción están afectados por la Directiva de Productos de Construcción 89/106/EEC (Comisión Europea, 1989), en la que se recogen los criterios esenciales que estos productos deben cumplir antes de su adecuada puesta en obra: resistencia mecánica y estabilidad, resistencia ante el fuego, salud y seguridad, protección contra el ruido y aprovechamiento energético en cuanto a retención de calor. Los aspectos medioambientales del producto final no están actualmente regulados legalmente, lo que hace que su comportamiento sea evaluado en dos marcos diferentes: i) deposición, mediante ensayos europeos específicos de residuos, que consideran la aceptación de

residuos en vertedero; ii) utilización, mediante ensayos normalizados nacionales (no españoles), que evalúan la puesta en obra de materiales de construcción alternativos.

- **Sostenibilidad del sector cerámico**

Los principales impactos ambientales en el sector cerámico de arcilla cocida están asociados con el consumo y eficiencia energética, las emisiones gaseosas a la atmósfera y la eficiencia de recursos. En un marco de consecución de la sostenibilidad en el ámbito de la producción industrial la eficiencia energética debe ser optimizada y las emisiones gaseosas, tanto en forma de CO₂ como en forma de gases ácidos, reducidas. Un análisis detallado de la eficiencia de recursos en este sector pone de manifiesto que:

- Contribuye a la extracción de materias primas locales, disminuyendo los impactos ambientales derivados del transporte.
- Promueve el reciclaje de los residuos de arcilla.
- Considera el uso de materiales residuales como materia prima alternativa.
- Plantea el análisis del ciclo de vida como medio para mejorar aspectos de sostenibilidad.
- Implanta medidas destinadas a la obtención de especificaciones de ‘productos verdes’.

Es por ello que la industria de cerámica de arcilla cocida puede ser considerada una industria bien establecida con potencial de incorporación de materiales residuales en su proceso productivo y con capacidad de satisfacer las demandas del mercado. La viabilidad de la introducción de residuos en matrices arcillosas está condicionada, entre otras cosas, por el comportamiento de las mezclas en el proceso productivo, particularmente por la evolución de los mecanismos de sinterización y ceramización que se producen en el proceso cerámico. Es por ello que la determinación de las características de sinterización de las materias primas alternativas, así como de las propiedades del producto final obtenido tras cocción de mezclas residuo-arcilla (tanto físico-químicas y mineralógicas como mecánicas y medioambientales) debe ser estudiada en profundidad.

1.3. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS EN MATRICES CERÁMICAS.

El sector cerámico, con gran heterogeneidad en lo que respecta a las materias primas utilizadas, está promoviendo la fabricación de materiales alternativos que incorporen materias primas residuales. El uso de residuos como materia prima alternativa en la industria cerámica no sólo contribuye a la reducción de los problemas de consumo de recursos, sino a la disminución de la cantidad de residuos depositada por otros sectores industriales en vertederos. Adicionalmente las características térmicas del proceso posibilitan la incorporación de residuos en la matriz cerámica y la constitución de una nueva estructura que puede inmovilizar los contaminantes presentes en los residuos. En este sentido, numerosos estudios han sido desarrollados en lo que respecta a la fabricación de productos cerámicos cocidos arcilla/residuo. En la Tabla 1 se muestra una selección de los principales tipos de residuos utilizados, tanto de manera individual como en mezclas, como material secundario sustitutivo de arcilla y/o como aditivo en la fabricación de diferentes tipos de material cerámico de arcilla cocida.

Tabla 1. Materias primas alternativas en el sector cerámico de arcilla cocida

Grupo de residuos	Residuo	Referencia
Residuos sólidos del tratamiento de gases de procesos térmicos y de instalaciones de tratamiento de residuos	Incineración lodos tratamiento de aguas residuales	Andreson et al, 2002; merino et al, 2007; Lin et al, 2006,2008
	Combustión de carbón	Zikmmer and Bergmann, 2007; Erol et al, 2008; Cultrone and Sebastián, 2009
	Polvos y escorias de acería	Domínguez and Ullman, 1996; Shih et al, 2004; Vieira et al, 2006
Lodos tratamiento aguas residuales urbanas y obtención agua potable	Lodos tratamiento de aguas potables y residuales	Jordán et al, 2005; Monteiro et al, 2008; Chiang et al, 2009
Residuos de plantas in-situ y externas de tratamiento de aguas residuales	Industria de curtidos	Baseggio et al, 2002
	Industria papelera	Cernec et al, 2005
	Industria tratamiento superficie	Magalhaes et al, 2004
	Industria semiconductores	Laursen et al, 2006
Residuos específicos (RCDs, RAEEs, dragados)	Residuos de construcción y demolición (RCDs)	Demir and Orhan, 2003
	Vidrios pantallas TFT-LCD	Lin, 2007; Dondi et al, 2009
	Sedimentos contaminados	Karius and Hamer, 2001; Hamer and Karius, 2002; Baruzzo et al, 2006; Lafhaj et al, 2008; Samara et al, 2009
Residuos en la prospección, extracción de minas y canteras y tratamientos físicos y químicos de materiales	Boro	Uslu and Arol,2004; Kavas, 2006; Christogerou et al, 2009
	Hierro	Das et al, 2000
	Cobre	Çorun and Ergun, 2006
	Lodos de extracción, corte y serrado de mármol y granito	Torres et al, 2004, 2009; Menezes et al, 2005; Souza et al, 2009
	Mezclas caliza-algodón y caliza-serrín	Algin and Turgut, 2008; Turgut and Algin, 2007
Residuos procesos químicos inorgánicos y orgánicos	Ácido fosfórico	Abali et al, 2007; Yurdusev et al, 2009
	Caucho	Turgut and Yesilata, 2008
Industria del refino de petróleo	Catalizadores agotados	Acchar et al, 2009
	Residuos aceitosos	Souza and Holanda, 2004
Fabricación de papel	Fabricación de papel reciclado y no reciclado	Demir et al, 2005; Sutcu and Akkurt, 2009
Preparación de alimentos	Residuo de procesado del té	Demir, 2006
	Aguas residuales proceso de obtención de aceite de oliva	Mekki et al, 2008

- **Materias primas alternativas: ferrosita y arenas de fundición**

En este apartado se introduce los residuos que se van a reutilizar como materias primas alternativas, ferrosita y arenas de fundición de este Proyecto Fin de carrera.

Ferrosita (Proceso WAE LZ)

La ferrosita también se denomina escoria Waelz o escoria férrica, este residuo procede del proceso waelz, es un proceso de reciclaje y recuperación de polvos de acería, este es considerado como la Mejor Tecnología Disponible en el “Documento de Referencia para las Mejores Tecnologías Disponibles para la Metalurgia No Férrea” elaborado a instancia de la Comisión Europea.

Los polvos residuales de las acerías se introducen en un horno rotativo, donde se lleva a cabo la separación de los metales pesados (especialmente Zn y Pb), junto con coque utilizado como combustible y como agente reductor de los elementos oxidados, y con cal utilizado como agente escorificante. El Zn y el Pb son reoxidados formándose así el Óxido Waelz. El resto de los elementos, fundamentalmente óxidos de hierro, cal y sílice dan lugar a unas escorias inertes no ecotóxicas que una vez transformadas constituyen un subproducto denominado Ferrosita®.

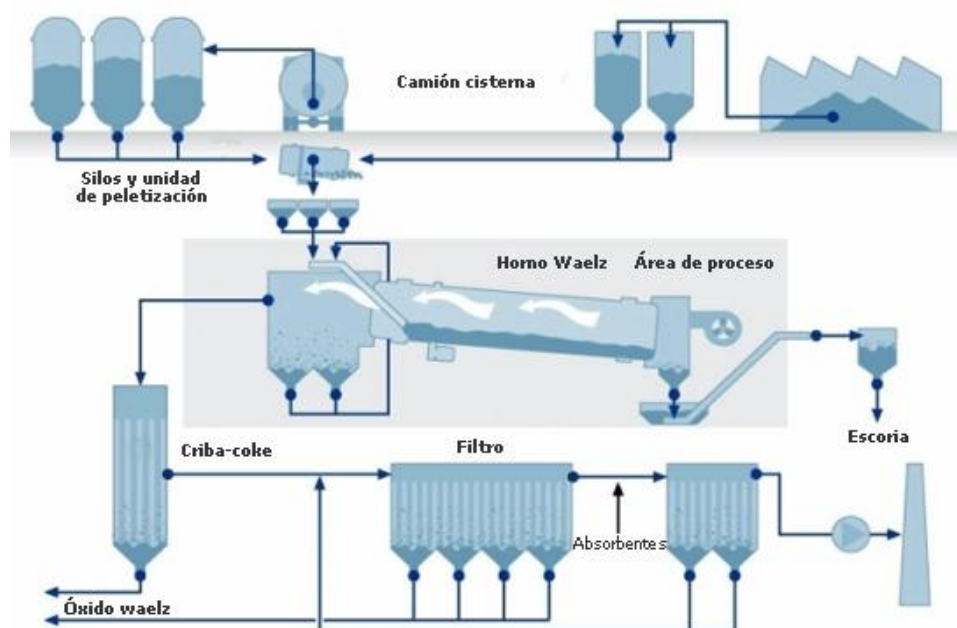


Figura 2. Proceso del horno rotatorio Waelz

Químicamente la Ferrosita[®] esta compuesta por: óxido de hierro (Fe_2O_3), en cantidades comprendidas entre el 45 al 55%, óxido de calcio (CaO), comprendido entre el 18 y el 25%, y sílice (SiO_2), que varía entre el 7 y el 12%).

Habitualmente el destino del subproducto denominada Ferrosita[®] es la deposición en los distintos vertederos, y con el objetivo de disminuir los impactos al medio y los gastos de gestión ya que las deposiciones son elevadas lo que genera grandes costes de gestión y posibles problemas de colmatación de vertederos, se han llevado estudios para la reutilización de estos residuos como árido natural o como material de relleno en la industria de la construcción.

El Óxido Waelz (OW) formado es transportado por la corriente gaseosa que fluye del horno hacia el sistema de depuración de gases, constituido por una cámara de sedimentación, una torre de acondicionamiento y un electrofiltro.

Una vez captado el Óxido Waelz es sometido, en función de las preferencias de mercado, a un proceso *físico de briqueteado en caliente* (prácticamente en desuso) cuyo mercado son las fundiciones Imperial Smelting, o a un proceso *hidrometalúrgico de doble lixiviación*, en donde se depuran los halógenos (predominantemente los cloruros) y los alcalinos que contiene, cuyo mercado son las electrolisis.

Arena de fundición

El sector de la fundición se encarga de fundir todo tipo de materiales, tanto férricos como no férricos, así como de darles las formas casi definitivas o definitivas a los productos mediante relleno de un molde.

La industria europea de la fundición es la tercera más importante del mundo en lo que a metales férreos se refiere y la segunda en el caso de los no férreos. (EC, 2004) su organización en el sector se basa en el tipo de material transformado, diferenciándose

las instalaciones en base al tipo de producto generado (industria de fundición férrea y no férrea), en base al documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles para forja y fundición

El proceso general de las fundiciones férreas muestra que las arenas de fundición son utilizadas en la etapa de moldeo y de colada. La etapa de moldeo es aquella en la que la arena adquiere la forma deseada, esto se consigue mediante el recubrimiento con arena húmeda que adquiere forma y dureza al secarse. El molde se repasa y se cierra sólidamente para poder introducir, a través de una o varias aberturas, el metal fundido. En el área de colada, el metal se enfría y solidifica, por lo que adquiere la forma deseada por el molde. Se rompe el molde de arena y se obtiene la pieza deseada, en este punto la pieza pasa al área de acabado y la arena a la zona de reciclado y regeneración.

Las arenas de fundición según la técnica de moldeo se pueden clasificar en dos tipos diferentes: arenas de moldeo químico y arenas de moldeo en verde.

Las arenas de moldeo químico o de machería (*core sand* o *resin sand*), son extraídos de la pieza ya enfriada, presentan gran resistencia y contienen aglomerantes químicos y catalizadores.

Las arenas de moldeo en verde (*green sand* or *moulding sand*) están formadas por mas del 85 % de arena sílice, entre 7-10% de bentonita o caolinita, entre 2-5% de agua y aproximadamente 5% de aditivos carbonosos, también pueden contener trazas de MgO, K₂O y TiO₂ (Siddique, R. et al, 2010).

Se estima que entre seis y diez toneladas de arena, de unos 100 millones que son utilizadas en el sector de la fundición, se depositan en vertedero al final de su vida útil, lo que hace que sean el principal residuo de este tipo de instalaciones (Elías, X., 2009). Las arenas de fundición residuales pueden contener cantidades significativas de metales pesados y contaminantes orgánicos, lo que hace que estén catalogados como residuos peligrosos (código LER 10 09 07*) y hayan de ser depuestos en vertedero previa solidificación/estabilización con aglomerantes hidráulicos como cemento e hidróxido cálcico (Coz, A., 2001; Coz, A. et al., 2004).

Pero estas arenas de fundición pueden ser reutilizadas en el proceso hasta llegar al final de su vida útil. En el caso de las arenas verdes el proceso de regeneración está constituido por dos etapas: tamizado, para eliminar las partículas de mayor tamaño, y adición de arena nueva. La recuperación de la arena de machería precisa la eliminación de las resinas y catalizadores mediante desgaste (regeneración mecánica) o combustión (regeneración térmica) y la posterior recuperación de las propiedades mediante la incorporación de aditivos (Zanetti, M. y Fiore, S., 2002; Magnani Andrade, R. et al., 2005; Zanetti, M. y Godio, A., 2006; Cruz, N. et al., 2009).

El destino más habitual de las arenas sigue siendo el vertedero a pesar de los tratamientos existentes, aunque debido al aumento de los costes de vertidos, al crecimiento de la aplicación de la teoría de la Ecología industrial y a un endurecimiento de la legislación, se comienza a valorar alternativas a la deposición en vertederos que generan un menor impacto ambiental.

Las arenas de fundición, al final de su vida útil pueden ser utilizadas en rellenos, donde diversos estudios demuestran que su comportamiento y propiedades son similares a las de otros tipos de arenas utilizadas con anterioridad (Tikalsky, P. et al., 2000; Guney, Y. et al., 2006; Deng, A. y Tikalsky, P., 2008); construcción de carreteras; muros de contención (Partridge, B. et al., 1998; Azizian, M. et al., 2003); fabricación de materiales de construcción (Sakamoto, N. et al., 1996; Choi, C., 1998; Kang, C., 1999); cementos (previa homogeneización del tamaño de partícula) (Guney, Y. et al., 2010; Kraus, R. et al., 2009; Siddique, R. y Noumowe, A., 2008; Siddique, R. et al., 2009).

La valoración de las arenas de fundición residuales en matrices cerámicas es una opción interesante de gestión, tanto por su disminución en la cantidad de residuo que se depositan en vertederos como por la mejora de la plasticidad derivada del carácter desangrante de las arenas y ahorro de materias primas

El estudio realizado por Alonso-Santurde (Alonso-Santurde, R., 2010) la arena, tanto de verde como machería, es introducida en matrices cerámicas en porcentajes que están comprendidos entre el 0 y 50%, que son cocidas a diferentes temperaturas, 850 (característica de los ladrillos macizos), 950 y 1050 (característica de los ladrillos cara

vista) y 1100°C, demostrándose, en base a la contracción, la absorción de agua y la resistencia mecánica, que la cantidad óptima de residuo a introducir en la matriz es el 30%.

1.4. EL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Los métodos estadísticos de diseño de experimentos (design of experiments – DoE) constituyen una herramienta muy útil, fiable, rigurosa y que minimiza el número de experimentos a realizar comparando con el método tradicional de prueba error. A través de esta metodología posible el modelado de las relaciones existentes entre las variables de entrada (factores) que afectan a un proceso y las variables que nos interesa medir (respuesta). Los experimentos en los cuales se mezclan distintos componentes constituyen un caso especial dentro del diseño de experimentos conocido como diseño de experimentos de mezcla (MDoE). En este tipo de experimentos, se mezclan distintos componentes en proporciones que pueden o no estar restringidas a una región experimental concreta (diseños con/sin restricciones), y se observa la respuesta de cada una de las mezclas experimentales.

La metodología MDoE es aplicado en investigaciones realizadas en matrices cerámicas para cementos, porcelanas y productos de arcilla cocida. Concretamente dos grupos de investigación, han llevado a cabo estudios de diseño de experimentos de mezcla en matrices cerámicas tradicionales y en matrices en las que se introducen materias primas alternativas, con el objetivo de modelar y optimizar las propiedades tecnológicas de calidad de los productos. Los estudios más recientes en este campo (Correia et al., 2010; Correia et al., 2009) han demostrado la aplicabilidad de este método para el desarrollo de mezclas en procesos cerámicos, siendo posible analizar la influencia de las materias primas (alternativas/tradicionales) en las propiedades finales del producto cocido. A través de modelos matemáticos basados en ecuaciones polinómicas, habitualmente de 1er o 2er grado es posible modelar y predecir el comportamiento tecnológico de las piezas cerámicas. Estos estudios asumen que la variable de respuesta sólo depende de la proporción relativa de los tres componentes mayoritarios en la mezcla cerámica, donde cada uno de ellos desempeña un rol

fundamental en el proceso cerámico: componentes fundentes (feldespato), plásticos (arcilla) e inertes (cuarzo), siendo independiente de la cantidad total de la mezcla (la propiedad no es extensiva). Sin embargo, ciertas variables de respuesta pueden estar condicionadas adicionalmente por otras variables, es decir, la respuesta del sistema en algunos casos puede no sólo depender de los componentes de la mezcla sino que también podría verse afectada por condiciones del proceso tales como la temperatura de cocción (Prescott, P. et al., 2004).

Esta metodología permite por tanto obtener la máxima información posible sobre una respuesta y sobre los parámetros de los que depende con el menor número de experimentos que garanticen la fiabilidad y exactitud de los modelos de respuestas (Gozálvez, J.M., y García-Díaz, J.C., 2006).

En el caso especial de la evaluación del impacto medioambiental del proceso en base a las emisiones gaseosas de la etapa de cocción, es de suma importancia considerar la variable de proceso temperatura, puesto que cada uno de los compuestos gaseosos producidos (óxidos de carbono, de nitrógeno y azufre, flúor, compuestos clorados, metales pesados y compuestos orgánicos) se emiten en rangos de temperaturas concretos y conocidos (IPPC, 2007). La industria cerámica está incluida en el ámbito de aplicación de la Directiva Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC) y por consiguiente en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (EPER) (Barros et al, 2007), estando establecidas las Mejores Tecnologías Disponibles (MTDs) así como los Valores Límites de Emisión del proceso. En esta línea y con el objetivo de cuantificar las emisiones, se han llevado a cabo estudios de la evolución de emisiones gaseosas en la industria de arcilla cocida tradicional tanto a escala industrial (González, I. et al., 2008; Galán, E. et al., 2002; Monfort, E. 2011; Monfort, E. 2010) como a escala de laboratorio (García-Ten, J. et al. 2006; Gómez M.P. et al, 2007, Mothé C, G. and Ambrósio, M.C.R., 2007).

El diseño de experimentos con mezcla supone un caso especial en las metodologías de respuesta superficial mediante técnicas matemáticas y estadísticas. La suposición de base es que las propiedades finales o variables de respuesta dependen tanto de las fracciones (x_i , tendiendo a la unidad) de los componentes específicos, o ingredientes de la mezcla como de determinadas condiciones del proceso tales como la

temperatura de cocción.; de este modo, los cambios en (o la respuesta de) la propiedad están determinados por las proporciones de los componentes y el ciclo de cocción establecido. Para este objetivo es necesario primero seleccionar las mezclas apropiadas y la temperatura de cocción a partir de las cuales la respuesta superficial podría ser calculada; y teniendo la superficie de la respuesta, una predicción del valor de la propiedad puede ser obtenida para cualquier mezcla, a partir tanto de los cambios en las proporciones de sus componentes (Cornell, J., *Experiments with mixtures: Designs, models, and the análisis of mixture data*. Ed. Wiley Series, New York, 1984) como en las alteraciones del ciclo de cocción.

En este Proyecto Fin de Carrera se ha seleccionado el software Minitab 15, para la aplicación del diseño estadístico de experimentos de mezcla a matrices cerámicas de arcilla cocida que incorporen diferentes porcentajes de arenas de fundición y escoria Waelz. Este software ha sido elegido, como herramienta de aproximación al diseño estadístico de experimentos por la simplicidad de su uso, que no requiere conocimiento de programación. No obstante, esta facilidad de manejo no conlleva menores especificaciones que otro software de similar categoría.

1.6. ANTECEDENTES DEL PROYECTO.

En la figura 3 se muestra un diagrama de bloques donde se encuentran los trabajos relacionados con la valorización de residuos en productos cerámicos realizados en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, donde este Trabajo de Fin de Carrera se ha llevado a cabo, han analizado el proceso cerámico, los principales aditivos comerciales en éste y el uso de materiales alternativos residuales que permitan la obtención de piezas arcilla/residuo, que serán evaluados desde los puntos de vista tecnológico y ambiental.

PROCESO CERAMICO

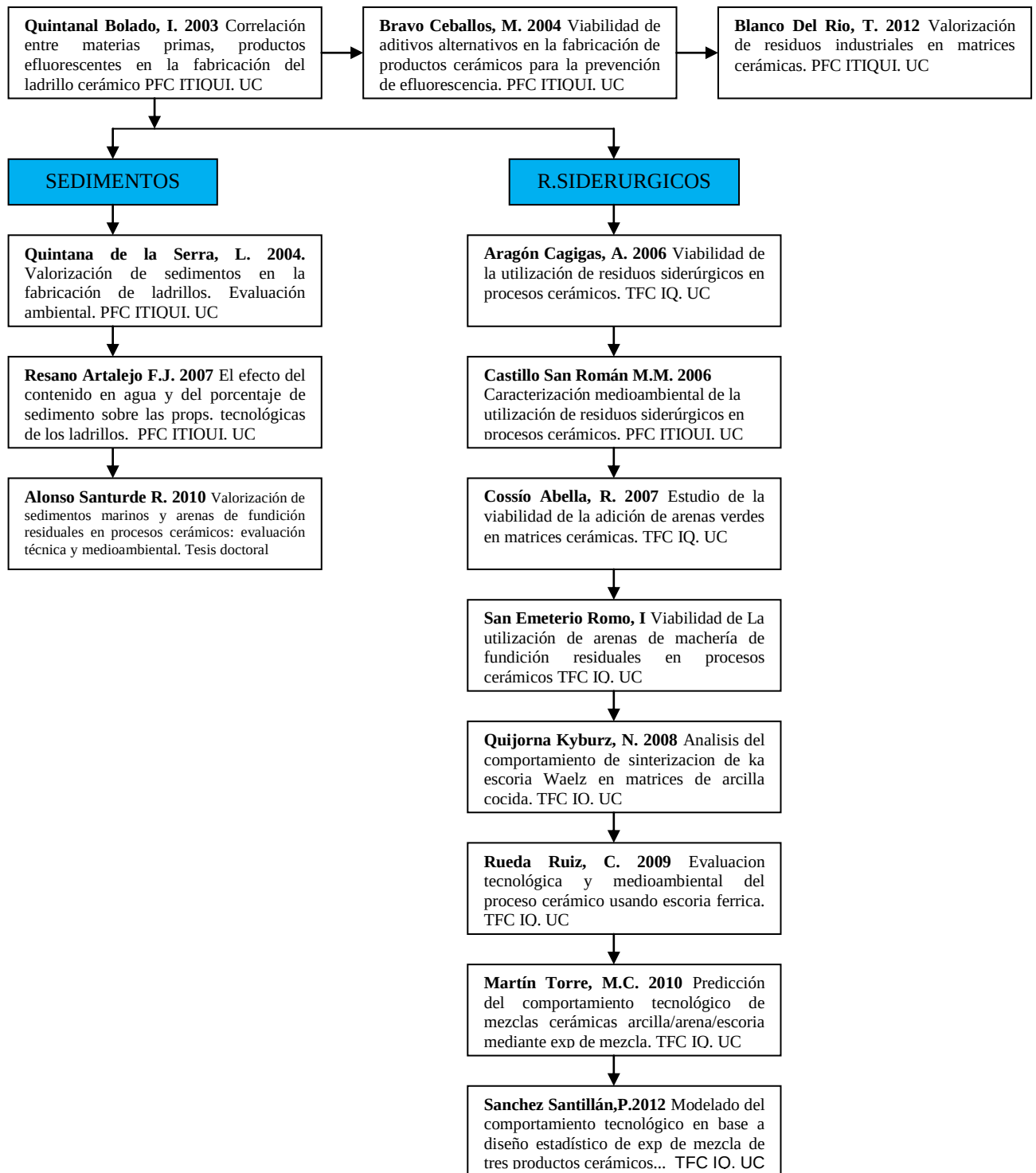


Figura 3. Diagrama de bloques de los antecedentes del proyecto.

1.7. OBJETIVOS.

El objetivo principal de este Proyecto fin de carrera es la predicción del comportamiento ambiental de tres productos industriales del sector cerámico, ladrillo caravista, ladrillo tabiqueros y teja, incorporando materias primas alternativas, ferrosita y arena de fundición, de acuerdo al diseño estadístico de experimentos de mezcla (MDoE), empleando como paquete estadístico el software Minitab 15.

Este objetivo está asociado a los siguientes objetivos particulares.

- Caracterización ambiental de las piezas cocidas mediante ensayo de equilibrio (UNE EN 12457-2) de distintos metales.
- Modelado matemático, a través de ecuaciones polinómicas, de las propiedades químicas ambientales.
- Validación experimental de los modelos obtenidos.
- Evaluación de la influencia de las cantidades y tipos de las materias primas alternativas en las propiedades finales de los productos. Superficies de repuesta.

2. MATERIALES Y METODOS

2. MATERIALES Y METODOS

Exposición de las características físicas y químicas de las materias primas, método de procesado y conformado de los materiales cerámicos los métodos con que se determinan sus características ambientales, así como la aplicación del software con el que se ajustan los datos de lixiviación experimentales a ecuaciones teóricas con las que se predice el comportamiento ambiental de los productos finales obtenidos

2.1. MATERIAS PRIMAS

Los productos cerámicos, base de este proyecto, se han obtenido partiendo de mezclas de materiales tradicionales como son las arcillas illíticas y dos subproductos industriales, arenas de fundición y escoria férrica. Con la finalidad de analizar la influencia de la composición en las propiedades finales del producto cocido, se han seleccionado tres arcillas illíticas, procedentes de tres empresas diferentes, localizadas en Cantabria, La Rioja y Castilla la Mancha, especializadas en ladrillo caravista, ladrillo tabiquero y tejas respectivamente. La arena verde de fundición fue suministrada por una empresa dedicada a la fabricación de piezas de automóviles. La ferrosita procede de una instalación localizada en el País Vasco, especializada en la recuperación del Zn contenidos en polvos de acería y se obtienen por el proceso Waelz.



Figura 4. Arcillas A1, A2 y A3, ferrosita y arenas verdes de fundición.

La caracterización de las materias primas se ha hecho desde tres puntos de vista, físico, químico y ambiental. La caracterización física, a través de la distribución de tamaño de partícula mediante tamizado (un tiempo de 10 min, con una velocidad 56 r.p.m.; figura x), y químicamente a través del análisis de fluorescencia de rayos X (analizador ARL Advant XP XRF con software Uniquant 5.0). De este modo, se establecen las diferencias y semejanzas entre materias primas según los parámetros más relevantes dentro del sector: (i) el tamaño de partícula, cuya influencia es patente en el proceso moldeo de las diferentes piezas y (ii) las diferentes composiciones en óxidos de las cuáles se podrán apreciar el contenido de agente fundentes que potencian el desprendimiento o la absorción de energía así como la formación de fase líquida derivada de las reacciones que tienen lugar durante la cocción. La caracterización ambiental se ha realizado mediante el análisis del lixiviado ($L/S=10$) de las materias primas mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)



Figura 5. Distribución de tamaños de partícula mediante tamizado.

Como resultado de estas caracterizaciones se han obtenido los datos referidos a continuación, para cada materia prima

- **Arcillas illíticas –Península Ibérica-**

Caracterización física

- Distribución del tamaño de partícula: La distribuciones de tamaños de partícula de las arcillas A1, A2 y A3 son mostradas en las figuras 6, 7 y 8 respectivamente

Tamiz	% Retenido
>2	0.100
2,0-1,0	11.250
1-0,75	7.531
0,75-0,5	11.450
0,5-0,3	15.690
0,3-0,16	14.081
0,16-0,063	21.050
<0,063	18.700

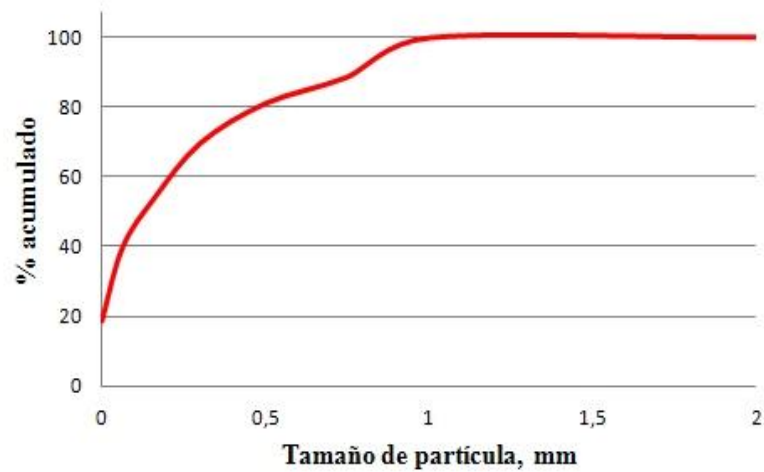


Figura 6. Caracterización física de la arcilla A1 mediante tamizado

Tamiz	% Retenido
>2	0.371
2,0-1,0	10.800
1-0,75	6.440
0,75-0,5	10.240
0,5-0,3	13.520
0,3-0,16	14.950
0,16-0,063	27.370
<0,063	16.210

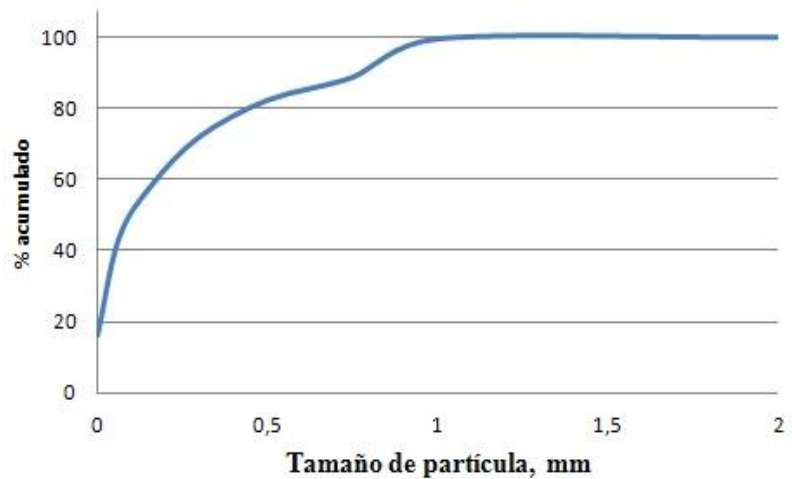


Figura 7. Caracterización física de la arcilla A2 mediante tamizado.

Tamiz	% Retenido
>2	0.000
2,0-1,0	0.000
1-0,75	2.740
0,75-0,5	19.340
0,5-0,3	21.340
0,3-0,16	15.666
0,16-0,063	22.180
<0,063	18.500

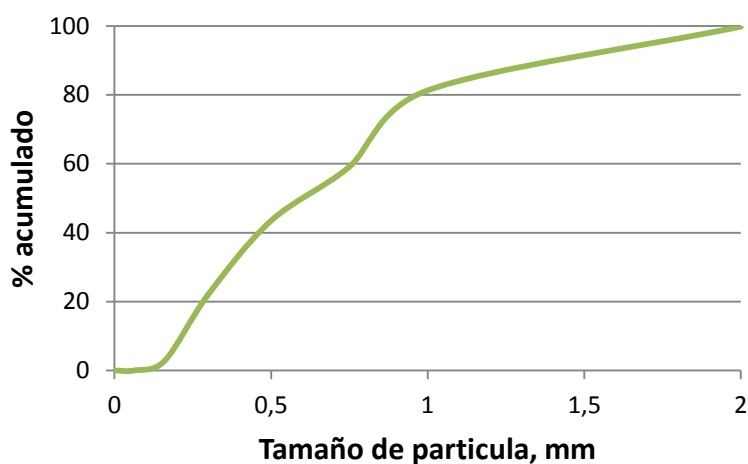


Figura 8. Caracterización física de la arcilla A3 mediante tamizado.

Se observa en las figuras que la distribución de partículas de las tres arcillas A1 (ladrillo caravista), A2 (ladrillos tabiquero) y A3 (tejas), está constituida principalmente por partículas comprendidas entre 0.16 mm y 0.063 mm, presentando, no obstante, las arcillas A1 y A2 porcentajes significativos de partículas con tamaño inferior a 0.063 mm, así como la arcilla A3 presenta porcentajes significativos en todos los rangos a partir de 0.75 mm y 0.5 mm.

Caracterización química

- Composición química en óxidos: La composición en óxidos de las tres arcillas illíticas A1, A2 y A3 se muestra en la tabla 1.

Tabla 2. Caracterización química de las arcillas A1, A2 y A3, mediante análisis de fluorescencia de rayos X (XFX)

OXIDOS	A1 (%)	A2(%)	A3(%)
SiO₂	64.22	46.55	53.35
Al₂O₃	16.93	15.28	16.92
Fe₂O₃	5.91	5.21	5.94
MnO	0.06	0.07	0.07
MgO	0.89	2.14	4.15
CaO	0.52	10.04	0.62
Na₂O	0.58	0.59	1.11
K₂O	3.03	3.25	3.75
TiO₂	0.833	0.634	0.82
P₂O₅	0.08	0.11	0.18
LOI	5.78	14.5	9.77
TRAZAS	A1 (ppm)	A2(ppm)	A3(ppm)
As	40	31	30
Ba	704	476	483
Cd	<0.5	<0.5	<0.5
Cr	68	95	46
Cu	33	19	27
Mo	<2	<2	<2
Ni	42	37	14
Zn	129	71	139
Pb	36	19	28
F	0.02	0.04	0.05
Cl	0.03	0.04	0.03

De acuerdo con la tabla 2, se observa que las tres arcillas A1 (caravista), A2 (tabiquero) y A3 (teja) están compuestos principalmente por sílice(SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3). Los porcentajes de los demás óxidos varia según la arcilla analizada, siendo mayoritaria la presencia en A1 del óxido de potasio(K_2O), en A2 del óxido de calcio (CaO) y en A3 del óxido de magnesio (MgO). En lo referente a la pérdida peso en cocción (LOI, *loss son ignition*), debida tanto a la volatilización de compuestos orgánicos como a la humedad, se observa al comparar las tres arcillas, que el ladrillo caravista (5.78%) presenta la menor perdida de peso, frente a la del tabiquero (14.5%) que posee la mayor perdida de peso.

Es notable destacar el alto contenido en cromo presente en la arcilla A2, lo cual podría generar problemas en la lixiviación de este elemento.

Caracterización ambiental:

La caracterización ambiental mediante el análisis del lixiviado de las arcillas (A1,A2,A3) se ha realizado por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) descrita en el apartado 2.4.1, obteniéndose los resultados de la tabla 3.

Se puede observar en la tabla 3 que la arcilla A2 presenta las lixivitaciones mas altas para los cationes Cr, Mo, Ni, Cu y Zn.

Tabla 3. Caracterización ambiental de las materias primas, arcillas A1, A2, y A3 mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

ELEMENTO	A1	A2	A3
Cr	3,1	5,9	5,2
Mo	1,5	7	2
Ni	2	8,4	3,1
Cu	8,1	10,2	5,7
Zn	25,5	47	17,3
As	5,5	1,3	33,9
Cd	<L.D	<L.D	<L.D
Ba	69,8	41,3	7,6
Pb	<L.D	<L.D	<L.D

- **Residuos: Arena de fundición y ferrosita**

Caracterización física

- Distribución del tamaño de partícula: La distribuciones de tamaños de partícula de los residuos arenas de fundición y escoria férrica son mostrados en las Figura 9 y 10

Tamiz	% Retenido
>2	0.000
2,0-1,0	0.030
1-0,75	0.041
0,75-0,5	0.010
0,5-0,3	0.333
0,3-0,16	1.011
0,16-0,063	53.320
<0,063	44.120

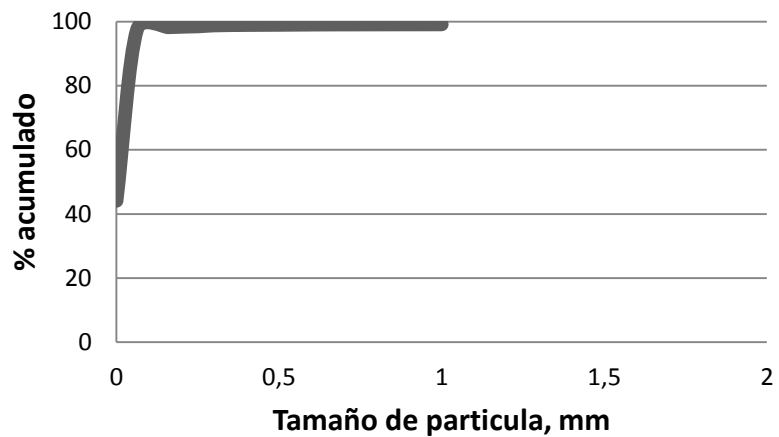


Figura 9. Distribución del tamaño de partícula de la arena de fundición.

Tamiz	% Retenido
>2	0.070
2,0-1,0	0.090
1-0,75	0.070
0,75-0,5	0.180
0,5-0,3	0.180
0,3-0,16	3.470
0,16-0,063	62.970
<0,063	32.870

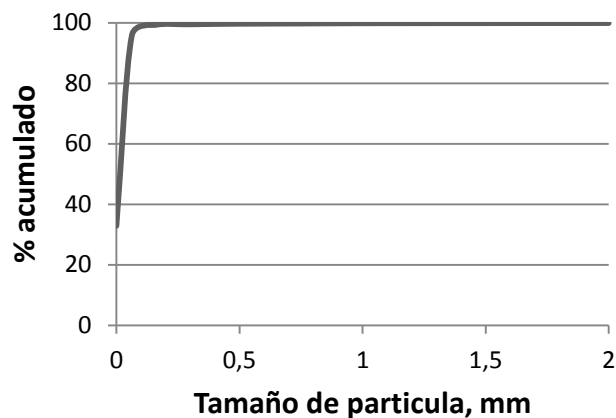


Figura 10. Distribución del tamaño de partícula de la ferrosita

De acuerdo a las figuras 9 y 10, se observa que tanto la distribución de partículas para la arena de fundición, como para la ferrosita, se engloba, mayoritariamente, en un rango de partículas con tamaños comprendidos entre los 0.16 mm y los 0.063mm, con presencia en ambos residuos de porcentajes significativos en rangos inferiores a 0.063mm de diámetro de partícula

Caracterización química

- Composición química en óxidos:

La composición química en óxidos de ambos residuos se presenta en la tabla 4. De la tabla 4, se deduce que la arena de fundición está constituida en un 50% aproximadamente por sílice (SiO_2 51,02%) por lo que su comportamiento se asumirá como inerte al someterse a diferentes temperaturas, comportamiento, que se verá potenciado por el bajo contenidos de óxidos alcalinos fundentes. En la ferrosita no se observan cantidades elevadas de cuarzo, lo que hará a esta materia prima muy reactiva en procesos térmicos. Mayoritariamente, la escoria está constituida por óxido de hierro (Fe_2O_3 , 36.02%), óxido de sílice (SiO_2 , 27.15%) y óxido de calcio (CaO , 15,92%).

En cuanto al contenido de metales pesados cabe destacar el mayor contenido en F (0,28 ppm.) de la arena de fundición, frente a los altos contenidos en el resto de metales que presenta la ferrosita, siendo los mas significativos sus altos contenidos en Cr, Cu, Zn y Pb. Adicionalmente, la ferrosita también posee cantidades significativas en Mo (74 ppm), Ni (275ppm) y Ba (688ppm)

Tabla 4. Caracterización química de los residuos: Arena de fundición y ferrosita mediante análisis de fluorescencia de rayos X

OXIDOS	Arena de fundición (%)	Escoria(%)
SiO₂	51.02	27.15
Al₂O₃	12.36	3.47
Fe₂O₃	3.47	36.02
MnO	0.09	2.6
MgO	2.31	3.24
CaO	2.07	15.92
Na₂O	1.93	0.78
K₂O	0.47	0.2
TiO₂	0.3991	0.178
P₂O₅	0.06	0.3
LOI	25.61	-1.77
TRAZAS	Arena de fundición (ppm)	Escoria (ppm)
As	16	54
Ba	442	688
Cd	<0.5	2
Cr	18	3220
Cu	30	2300
Mo	<2	74
Ni	14	275
Zn	135	>10000
Pb	20	>5000
F	0.28	0.01
Cl	0.11	0.22

Las arenas de fundición muestran una pérdida de peso, superior a la de cualquiera de las tres arcillas, debido a la mayor presencia de compuestos orgánicos volátiles. En cuanto a la pérdida de peso asociada a la ferrosita, se observa un comportamiento inverso, una ganancia de peso, debida probablemente a un cambio de fase producido durante el proceso térmico.

Caracterización ambiental:

La caracterización ambiental mediante el análisis del lixiviado (L/S=10) de los residuos (arena de fundición, escoria waelz) se ha realizado mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) descrita en el apartado 2.4.1, obteniéndose los resultados de la tabla 5.

Tabla 5. Caracterización ambiental de los residuos, arena de fundición, escoria Waelz mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

ELEMENTO	Arena de fundición	Escoria
Cr	37	2,4
Mo	23,8	622,3
Ni	234,8	1,8
Cu	136,1	3,6
Zn	1007,3	255,7
As	39,4	-
Cd	5,1	-
Ba	121,4	17.040,50

La tabla 5 revela que en líneas generales, las mayores lixiviaciones en todos los metales excepto en el Mo, se presentan en la arena de fundición, a pesar de que los contenidos iniciales en metales pesados eran mayores en la escoria férrea.

2.2. OBTENCIÓN DE MODELOS EN BASE AL DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.

La predicción del comportamiento tecnológico de las mezclas arcilla/ ferrosita/ arena de fundición, se realizo mediante el software Minitab versión 15 que establece los distintos puntos de mezcla en función de las materias primas a analizar y del modelo elegido. Se ha realizado una revisión bibliográfica, con el objeto de obtener el modelo matemático mas adecuado a utilizar, escogiéndose como método mas adecuado para este proyecto el *simplex-centroid lattice design {3,2} augmented with interior points* (Menezes, R.R. et al, 2008; Menezes, R.R. et al, 2009; Gozálvéz, J.M. y García-Díaz, J.C., 2006; Fatemi, S. et al, 2006). Este método nos define diez puntos de mezcla diferentes, mostrados en el diagrama triangular (Arcilla- ferrosita- arena de fundición) (figura 11), en la tabla 6 se muestran las composiciones de los diez puntos nombrados con las siglas M1 a M10.

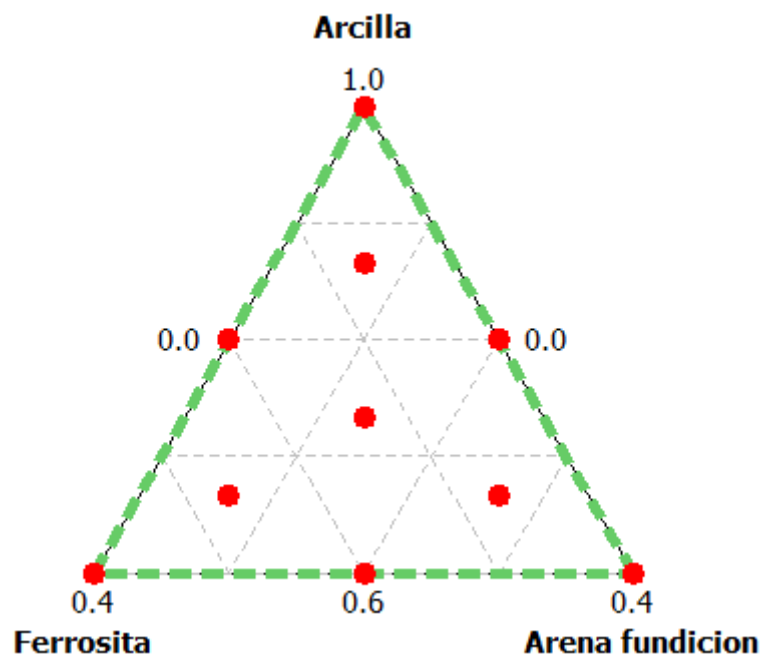


Figura11. Puntos de mezcla proporcionados por el software Minitab 15 (; método simplex-centroid lattice design {3,2} augmented with interior points

Tabla 6. Puntos de mezcla proporcionados por el software Minitab 15 (; método simplex-centroid lattice design {3,2} augmented with interior points)

Mezcla	Arcilla	Arena de fundición	Ferrosita	Tipo mezcla
M1	0.600	0.400	0.000	Binaria
M2	0.800	0.200	0.000	Binaria
M3	1.000	0.000	0.000	Pura
M4	0.800	0.000	0.200	Binaria
M5	0.600	0.000	0.400	Binaria
M6	0.600	0.200	0.200	Axial
M7	0.667	0.267	0.066	Axial
M8	0.866	0.067	0.066	Axial
M9	0.667	0.067	0.266	Axial
M10	0.733	0.133	0.133	Axial

Una vez obtenidos los distintos puntos a mezclar, como continuación del proceso cerámico, se llevan a cabo las etapas de mezclado, moldeo y cocción de las piezas.

2.3. OBTENCIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS ARCILLA/ FERROSITA/ ARENA DE FUNDICIÓN.

- **Moldeo**

Una vez preparadas las mezclas según las cantidades descritas por el programa (tabla 6), son homogeneizadas, prensadas y cocidas siguiendo un proceso similar al empleado en industria cerámica. En primer lugar, se realiza el proceso de mezcla utilizando una mezcladora (figura 12a). Las materias primas se adicionan a la mezcladora junto con un 4% de agua ultrapura con objeto de facilitar el proceso de moldeo posterior. El tiempo de mezcla se ha fijado en diez minutos, en base a estudios previos, para cada una de las mezclas realizadas. Una vez transcurrido este tiempo se considera que las mezclas están adecuadamente homogeneizadas y se lleva a cabo el proceso de moldeo de la pieza en una prensa hidráulica (figura 12b), cuya presión de prensado se ha fijado en cien bares obteniéndose finalmente piezas con dimensiones aproximadas de 80x30x13 mm (figura13b).



Figura 12. (a) Mezcladora utilizada y (b) Prensa hidráulica utilizada

- **Secado y cocción**

Las muestras obtenidas en la prensa se someten a un proceso de secado durante una hora a una temperatura de 100 °C (según bibliografía), y posteriormente cocidas, en función del ciclo de cocción industrial establecido para cada materia prima, según el producto final deseado. El equipo utilizado es una mufla MF12-124 “PAD” (fig. 13(a)) con puerta vertical, programador de temperatura de rampas 4 programas de 15 segmentos y cuya temperatura máxima de trabajo es de 1200°C. Parámetros PID. Alarma. Microprocesador. Chimenea forzada de aire. Seguridad clase II. Regulador temperatura digital. Parámetros PID.

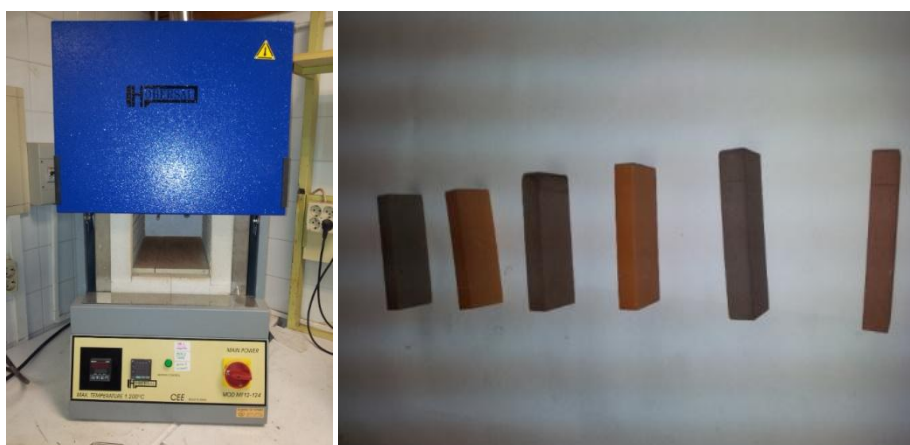


Figura 13. (a) Mufla modelo MF 12-124 “PAD”(b) Piezas obtenida

A continuación se muestran los distintos ciclos de cocción industriales, utilizados por las empresas que aportan cada una de las arcillas sometidas a estudio, que son los tradicionalmente seguidos para la obtención de los cuerpos cerámicos, dentro de

su proceso de fabricación. Produciendo en cada caso, para el primer ciclo, arcilla A1 ladrillo cara vista (fig.14), ladrillo tabiquero para la arcilla A2 (fig.15), y por último, tejas para la arcilla A3 (figura 16)

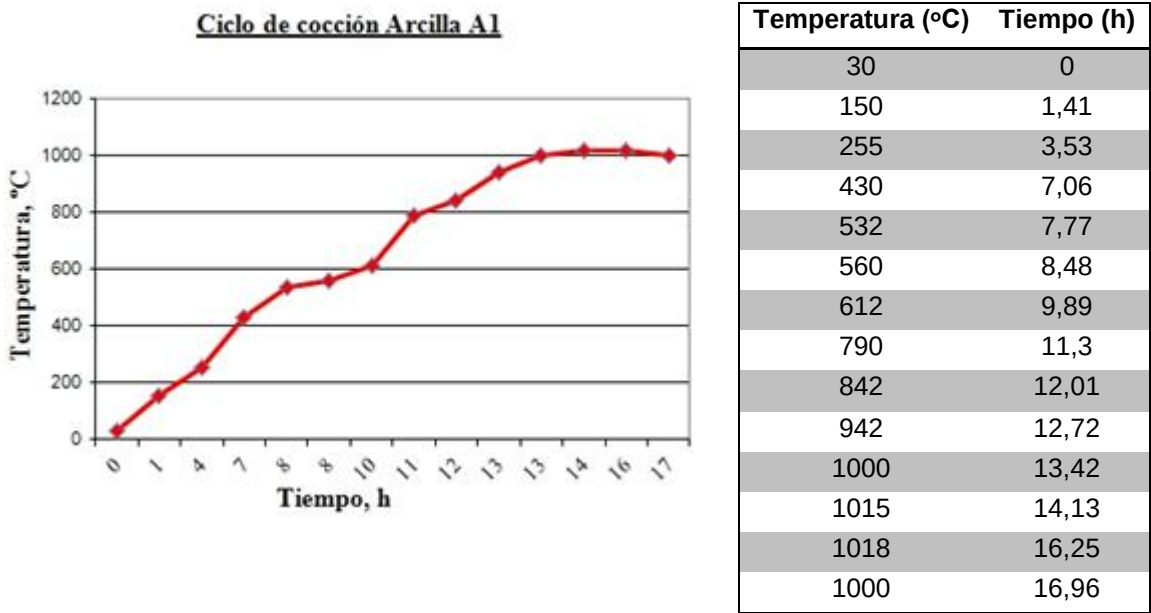


Figura 14. Ciclo de cocción de la Arcilla A1

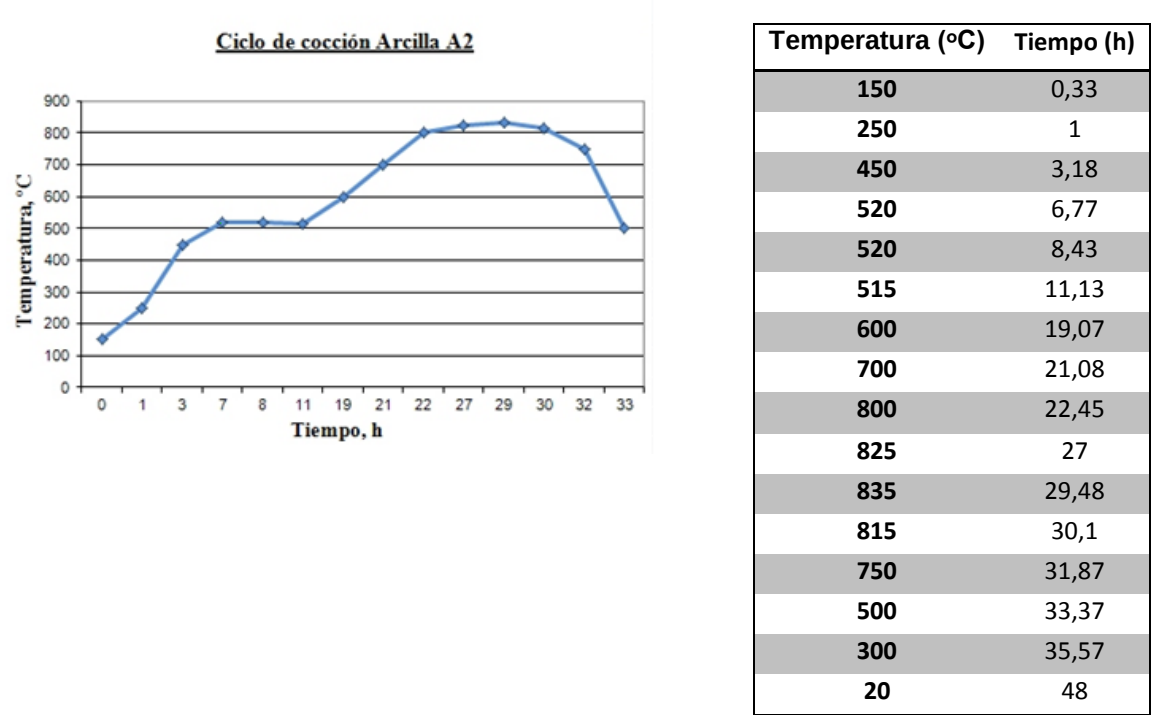


Figura 15.Ciclo de cocción de la Arcilla A2

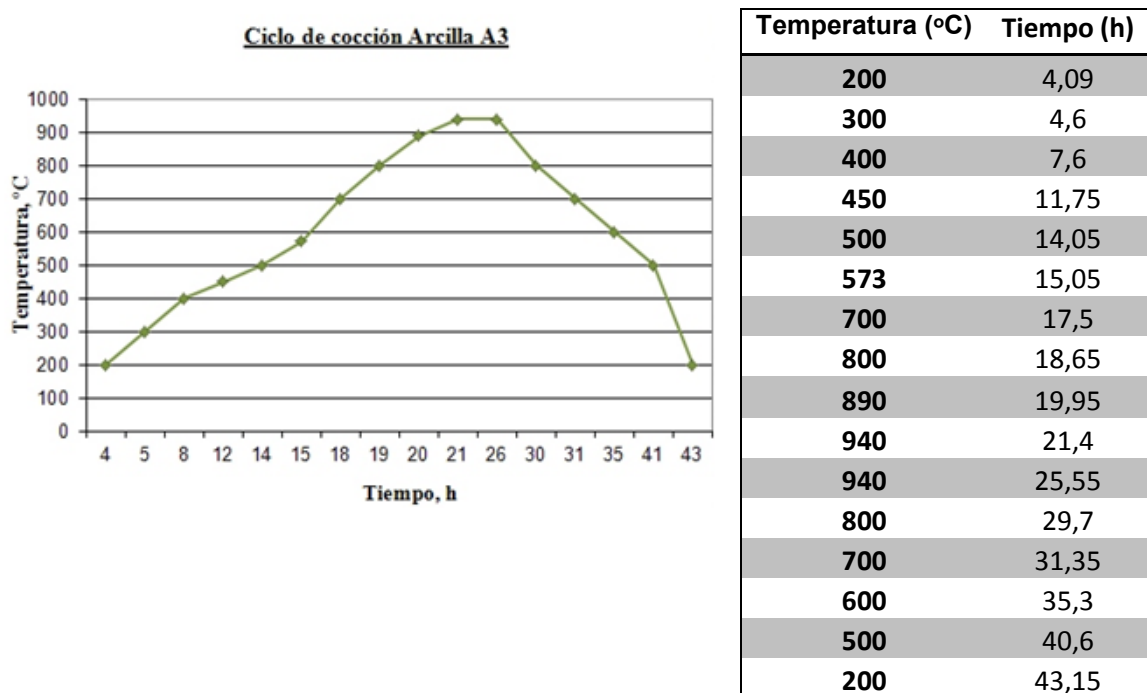


Figura 16. Ciclo de cocción de la Arcilla A3

Los parámetros más representativos que diferencian los ciclos de cocción en la industria cerámica son: tiempos de cocción, temperatura de cocción y la velocidad de calentamiento.

El ciclo de cocción de los ladrillos carvista (arcilla A1) tiene una duración de 24 horas, frente a las 48 horas que presentan los ciclos de cocción empleados para la fabricación de ladrillos tabiqueros (arcilla A2) y tejas (arcilla A3).

Por otro lado la temperatura máxima de cocción de los ladrillos caravista (A1) es la mayor de todas, alcanzando los 1018 °C frente a los 940° C utilizados en la fabricación de teja y los 835°C empleados en la producción de ladrillos tabiqueros.

En cuanto a la velocidad de calentamiento, el ciclo de cocción utilizado en las tejas (A3) presenta una mayor velocidad de calentamiento, una pendiente mas acusada frente a los otros dos ciclos.

2.4 DETERMINACION DE PROPIEDADES AMBIENTALES

2.4.1 MATERIAL GRANULAR. ENSAYO DE EQUILIBRIO (UNE EN 12457-2)

Este ensayo forma parte de cuatro procedimientos descritos en las cuatro normas europeas, que se basan en diferentes relaciones líquido/sólido (L/S) y diferentes tamaños de partículas, dado el importante papel que estos parámetros juegan en el procedimiento de lixiviación.

En esta parte de las cuatro que consta la norma europea, se describe un ensayo de conformidad que proporciona información sobre la lixiviación de residuos granulares y lodos a una relación L/S de 10 l/kg. Esta norma europea se ha desarrollado para investigar principalmente componentes inorgánicos de los residuos. Este procedimiento sólo es aplicable a residuos y lodos que tengan un alto contenido en sólidos: el contenido en materia seca debe ser al menos superior al 33%.

- **Fundamento del ensayo de conformidad**

El material de muestra, que originalmente o después del pretratamiento tiene un tamaño de partícula inferior a 4 mm, se pone en contacto con agua. Esta norma europea se basa en la suposición de que se consigue el equilibrio o se está cerca del equilibrio entre la fase líquida y sólida durante la duración del ensayo (24 horas). El residuo sólido se separa por filtración. Las propiedades del eluato se miden empleando métodos desarrollados para el análisis de agua. Después del ensayo se anotan las condiciones de lixiviación en términos de pH, conductividad y potencial.

- **Reducción de tamaño de partícula**

Los ensayos deben realizarse sobre materiales con un tamaño de partículas de al menos el 95 % en masa menor que 4 mm. La muestra de laboratorio debe tamizarse. Si la fracción de material demasiado grueso excede el 5% en masa, dicha fracción en su totalidad debe triturarse con un equipo de trituración. El material no triturable debe separarse y anotarse su peso y la naturaleza del material. La temperatura de secado no debe ser superior a 40°C.

- **Determinación del contenido en materia seca y de la humedad.**

La masa del residuo seco debe determinarse a $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}$ de acuerdo a la norma ISO 114565. Esta determinación debe realizarse en paralelo asobre una porción de ensayo diferente de la porción de ensayo de la lixiviación. El contenido en materia seca se calcula según la expresión 1 indicada a continuación.

$$DR = \frac{M_D}{M_W} \times 100 \quad (1)$$

Siendo:

- DR tasa de contenido en materia seca (%)
- MD la masa de la porción de ensayo una vez secada (kg)
- MW la masa de porción de ensayo antes del secado (kg)

La tasa de contenido de humedad (MC en %) se calcula con la expresión 2:

$$M_C = \frac{M_W - M_D}{M_D} \times 100 \quad (2)$$

- Preparación de la porción de ensayo

Se prepara una porción de ensayo con una masa total MW que contenga 0,090 kg $\pm$ 0,005 kg, según la relación mostrada en la expresión 3:

$$M_W = \frac{M_D}{DR} \times 100 \quad (3)$$

Siendo:

- DR tasa de contenido en materia seca (%)
 - MD la masa de la porción de ensayo una vez secada (kg)
 - Mw la masa de porción de ensayo antes del secado (kg)
- Descripción del procedimiento

Se coloca la porción de ensayo en la botella con la masa total M_w correspondiente a $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ de materia seca M_D .

Se añade una cantidad de lixiviante (L) que establezca una relación líquido/sólido (L/S) $= 10 \text{ l/kg} \pm 2\%$ durante la extracción. La cantidad de lixiviante se calcula con la expresión 4:

$$L = \left(10 - \frac{M_c}{100}\right) \times M_D \quad (4)$$

Siendo:

- L el volumen de lixiviante empleado (l)
- M_D la masa seca de la porción de ensayo (kg)
- M_c la tasa de contenido de humedad (%)

Posteriormente, se coloca la botella en un dispositivo de agitación manteniéndola durante $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$.

Se filtra el eluato casi completamente sobre filtros de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ empleando dispositivos de filtración de presión o de vacío.

Se mide inmediatamente la conductividad (mS/m) y el pH del eluato. Se divide el eluato en un número adecuado de sub-muestras para los diferentes análisis químicos y se almacenan de acuerdo con los requisitos de la Norma EN ISO 5667-3, acidificando a pH menor que dos las utilizadas en la determinación de cationes.

Se determinan las concentraciones de los constituyentes de interés empleando métodos de análisis de eluatos (UNE-EN 12506).

• Cálculos

El análisis del eluato producido por el ensayo de lixiviación proporciona la concentración de los constituyentes en el eluato, 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 calcula la cantidad del constituyente lixiviado del material, basándose en la masa seca del material original, a partir de la expresión 5 mostrada a continuación:

$$A = C \times \left[\left(\frac{L}{M_D} \right) + \left(\frac{M_C}{100} \right) \right] \quad (5)$$

Siendo:

- A la liberación de un constituyente (mg/kg materia seca).
- C el contenido de un constituyente particular en el eluato (mg/l).
- L volumen de lixiviante empleado (l)
- MC la tasa de contenido de humedad expresado como porcentaje de materia seca.
- MD la masa seca de la porción de ensayo (kg)

A modo de resumen en la figura 19, se muestra el diagrama de bloques del ensayo de equilibrio con los pasos necesarios para la realización de este test según la norma UNE-EN 12457-2

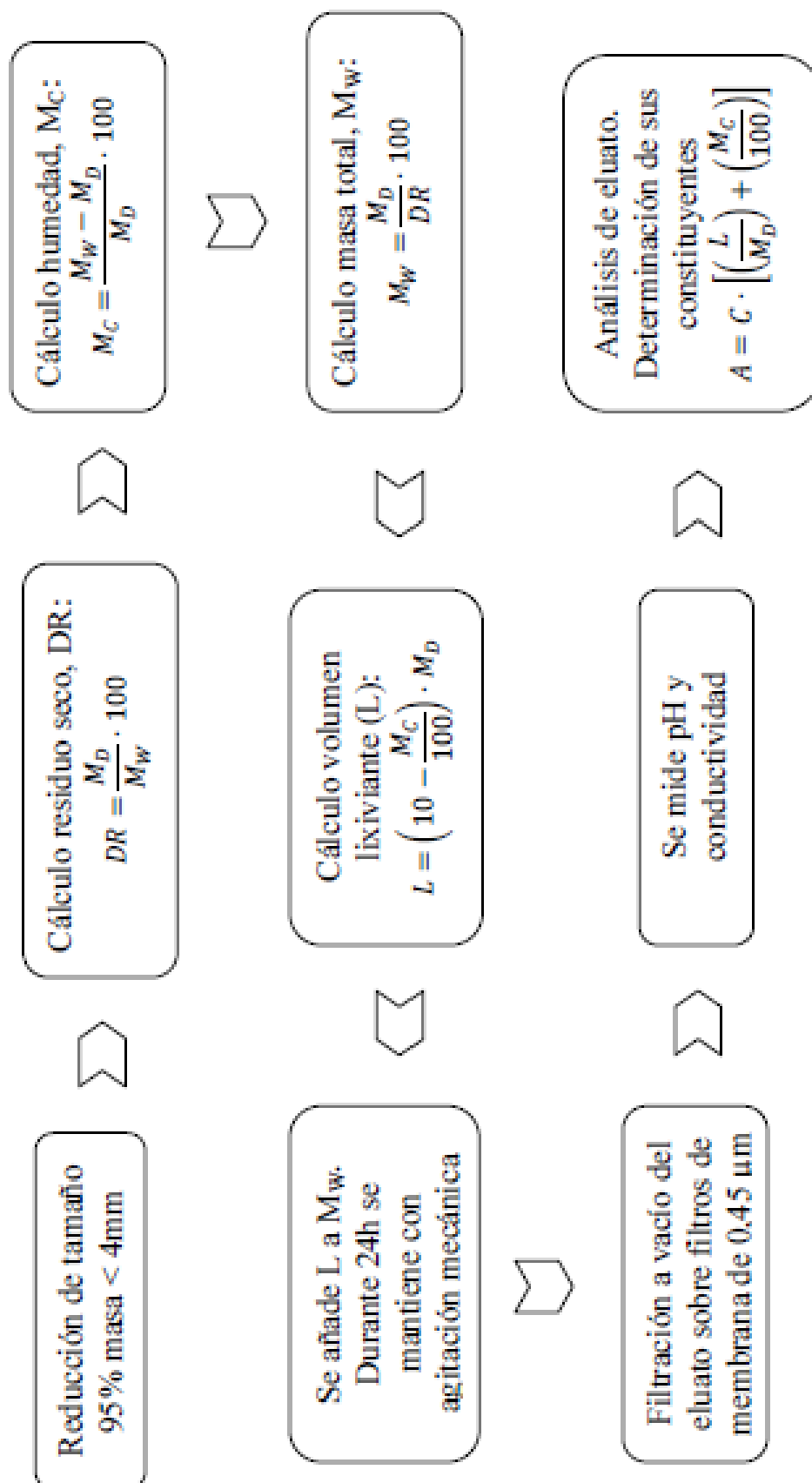


Figura 19. Ensayo de lixiviación UNE EN 12457-2

2.4.2 DETERMINACIÓN DE CATIONES

Los métodos espectroscópicos se basan en la medida de la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante. La característica común a todos los métodos espectroscópicos es que miden espectros y que además, estos espectros son debidos a transiciones entre estados de energía característicos. Todos los espectros pueden dividirse en tres tipos fundamentales: espectros de emisión, de absorción y Raman.

En este caso se han utilizado dos tipos de espectrofotómetros para el análisis de la concentración de cationes:

- Espectrofotometría de emisión para la determinación de los siguientes metales: Cr, Mo, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Ba
- Espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de Pb.

- **Determinación por Plasma de Inducción Acoplado (ICP-MS) con celda de colisión Procedimiento analítico**

a) Fundamento

En espectrofotometría de emisión se mide la radiación emitida por la muestra excitada y se utiliza esta medida para el análisis cualitativo (identificación de longitudes de onda) y cuantitativo (medida de intensidad).

El espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Dispone de la innovadora tecnología de la celda de colisión. Con este sistema de medida el haz iónico se inyecta en una celda de colisión presurizada que contiene una gas de reacción/colisión (He/H₂). Cuando los iones poliatómicos, causantes de interferencias, colisionan con el gas de reacción de la celda, estos se disocian en sus átomos o iones. El resultado es una atenuación significativa de las interferencias causadas por iones poliatómicos mientras la transmisión de los iones del analito no se ve afectada.

b) Instrumentación:

Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). "Perkin Elmer ELAN 6000", en condiciones estándar. Calibrado con cinco patrones preparados con HNO₃ 1%, utilizando rodio como patrón interno. Patrones de 1g/l trazables a NIST.

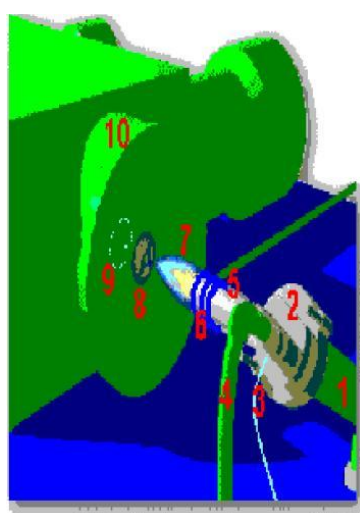
c) Procedimiento analítico:

Para el análisis de metales, a todas las muestras se les añade 1 ml de ácido nítrico al 65% que sirve para evitar las interferencias por deposición de sales a lo largo del sistema al reducir el pH por debajo de 2. Calibrado con cinco patrones preparados con HNO₃ 1%, utilizando rodio como patrón interno. Patrones de 1g/L trazables a NIST.

Las etapas de que consta la realización de esta técnica son las siguientes:

1. Introducción de la muestra:

En primer lugar hay que introducir la muestra en el interior del plasma. El método más empleado es el de nebulización, en donde parte de la muestra líquida se transforma en un aerosol y es conducida al interior del plasma por un flujo de gas.



1. Cámara de nebulización.
2. Nebulizador de flujo cruzado.
3. Entrada de muestra.
4. Entrada de argón de nebulización.
5. Antorcha de cuarzo.
6. Bobina de inducción de RF.
7. Plasma.
8. Primer cono de la interficie. "Sampler".
9. Segundo cono de la interficie. "Skimmer".
10. Bloque de la interficie.

Fig 15. "Detalle de la zona de introducción de la muestra, plasma e interficie del instrumento Perkin-Elmer modelo Elan-6000" (obtenido de la página web de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona).

- Plasma acoplado inductivamente (ICP):

Podríamos definir un plasma como un gas neutro, parcialmente ionizado. En el caso del plasma acoplado inductivamente el gas empleado es argón a presión atmosférica y la energía que lo mantiene en funcionamiento es transferida inductivamente mediante una bobina por la que circula radiofrecuencia. El argón es conducido mediante una antorcha de cuarzo. Normalmente se trabaja con radiofrecuencias de 27 o 40 MHz y con unas potencias entre 1 y 2 kW. Las temperaturas que se consiguen en el interior del plasma en estas condiciones son del orden de 8000 ° K y dependen de la zona. El aerosol de muestra es introducido por la parte central del plasma mediante un inyector. Debido a las altas temperaturas del plasma, la muestra se vaporiza y se ioniza parcialmente, generando parte de iones positivos de la mayoría de los elementos presentes en la muestra.

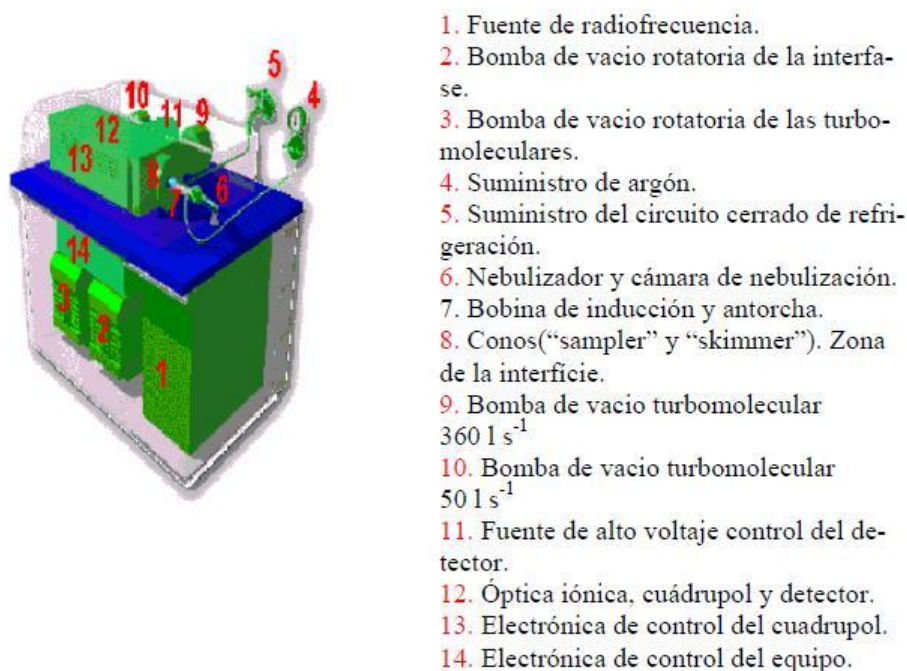


Fig 18. "Configuración del instrumento del ICP-MS de cuádrupol, Perkin-Elmer modelo Elan-6000"

1. Interficie:

Este es uno de los puntos más críticos del equipo ya que nos ha de permitir pasar parte de los iones positivos obtenidos en la zona del plasma hasta el analizador de masas. Esto implica un paso de presión atmosférica (760 torr) y 8000 °K hasta 10⁻⁵ torr y temperatura ambiente. Este paso se produce en dos etapas. En la primera, un cono metálico (normalmente de Ni, Pt o Cu) con un pequeño orificio central muestrea la parte central del plasma. Este cono se llama “sampler” y da paso a una zona intermedia con una presión del orden de 1 torr. Posteriormente, un segundo cono, llamado “skimer”, vuelve a muestrear la parte central del “jet” de expansión de los gases que han pasado por el sampler, dando paso a la zona de alto vacío con una presión en torno a los 10⁻⁵ torr.

2. Óptica iónica y discriminador de masas:

Una vez los iones han entrado en la zona de alto vacío, son focalizados empleando una serie de lentes iónica que pueden ser mas o menos complejas. En esta zona del aparato hay también un sistema para parar los fotones, debido a que el detector que emplearemos finalmente para detectar los iones, también es sensible a los fotones. Normalmente es un pequeño disco metálico puesto en el centro de la trayectoria de los fotones.

3. Detector:

La detección se lleva a cabo empleando un multiplicador de electrones. Este tipo de detector proporciona una gran sensibilidad ya que permite detectar los iones individualmente. La técnica proporciona unos límites de detección muy bajos para muchos de los metales de la tabla periódica, sobre todo para los pesados.

• **Determinación por Espectrofotometría de absorción atómica**

a) Fundamento

El análisis mediante absorción atómica implica convertir la muestra en vapor atómico. Existe una fuente de luz monocromática, específica para cada Elemento a analizar que se hace pasar a través del vapor de átomos, midiéndose posteriormente la radiación absorbida.

Aunque el fundamento y el equipo son comunes para todos los metales analizados mediante absorción atómica, el método de trabajo difiere de unos a otros.

- Absorción atómica: Na, K y Pb, se atomiza la muestra que se somete a radiación y se relaciona la cantidad que absorbe la muestra con la concentración del metal en la misma.

b) Instrumentación

El equipo de trabajo es un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer HGA 700, que se puede ver en la figura 18. Se utiliza una llama de Aire acetileno como fuente de excitación (salvo para Hg) y un fotodetector eléctrico como dispositivo de medida.

- Fuente de radiación: es una lámpara de cátodo hueco fabricada del metal que se va a analizar. El gas que llena el tubo es neón o argón a baja presión. Esta lámpara manda una radiación igual a la que el elemento absorbe.

- Quemador-Atomizador: se utiliza una llama para evaporar el agua o los otros disolventes dejando partículas de sal seca que se vaporizan convirtiéndose en especies absorbentes. Para crear la llama es necesario: un combustible, acetileno, y un oxidante, aire.

- Monocromador: para aislar la longitud de onda de interés

- Detector: convierte la señal en eléctrica y permite la lectura de absorbancia o concentración de la muestra.

c) Procedimiento analítico

El equipo registra valores de concentración a partir de las curvas de calibrado, construidas a partir de los patrones.

2.5. APLICACION DEL SOFTWARE MINITAB 15

Determinadas las distintas propiedades tecnológicas de las piezas cerámicas Arcilla/Ferrosita/Arena de fundición, se introducen los valores de lixiviación de cationes en las muestras cocidas obtenidas respectivamente para cada uno de los puntos de mezcla (M1 a M10), establecidos en el software Minitab 15, requeridos por el método simplex-centroid lattice design $\{3,2\}$ *augmented with interior points* para su predicción (props ambientales) (figura 20).

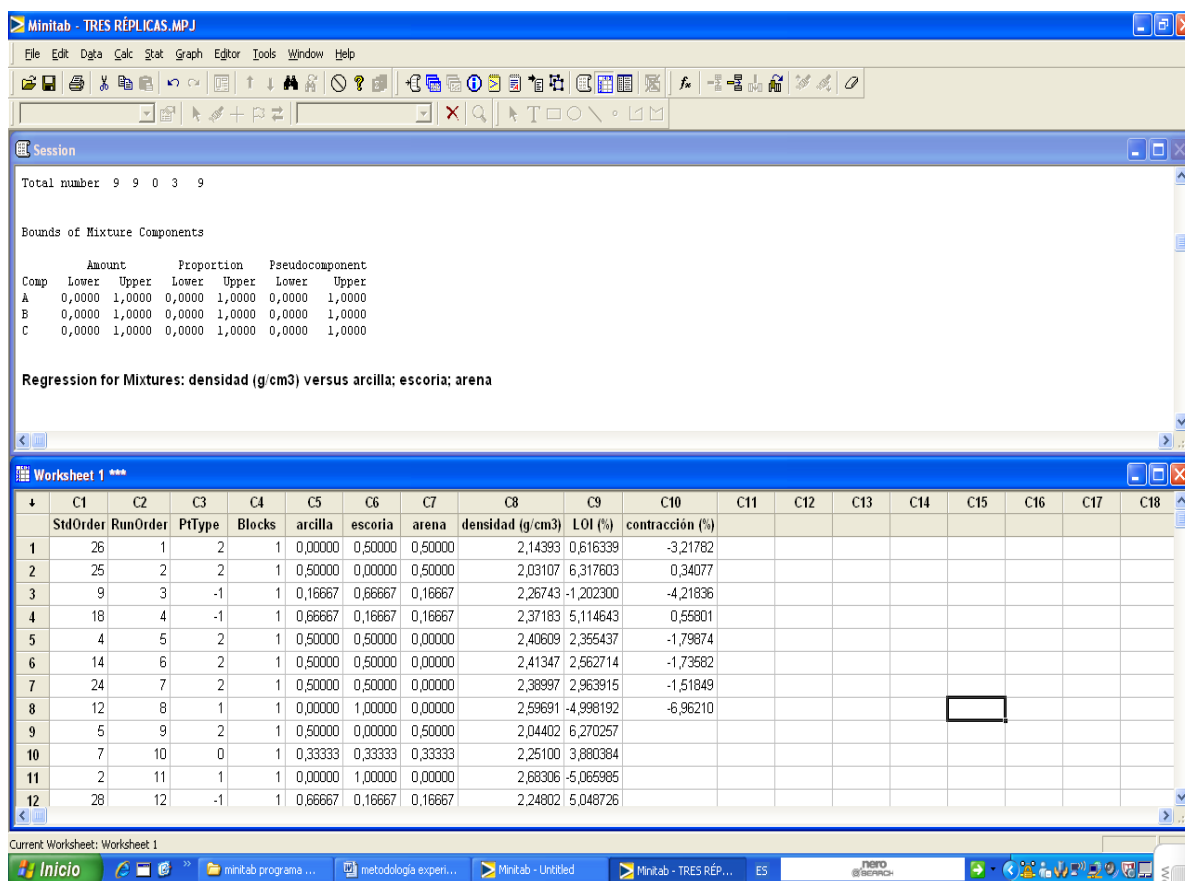


Figura 20. Introducción de datos del Minitab 15.

Los datos son ajustados a ecuaciones polinómicas matemáticas de primero, segundo y tercer orden. Estas ecuaciones correlacionan cada variable ambiental (lixiviación de metales) con las composiciones de las mezclas de las materias primas empleadas. Adicionalmente se lleva a cabo una análisis estadístico ANOVA que muestra dos coeficientes de regresión: el R-Sq(adj) correspondiente al ajuste de los

valores introducidos a la ecuación proporcionada y el R-Sq (pred) factor que indica la fiabilidad en cuanto a la predicción de propiedades para otras piezas con diferente composición así como el test de significación de la regresión (p-valor <0.05) que ayuda a determinar con un 95% de confianza la ecuación más apropiada para el comportamiento de la propiedad para cada una de las tres arcillas.

Estos parámetros, junto a las gráficas de evaluación de los valores residuales del modelo y del ajuste, permiten valorar si el modelo establecido se ajusta a los datos experimentales empleados.

Asimismo, el software utilizado permite obtener unas gráficas, en dos y en tres dimensiones (figura 21), en las que se aprecia la evolución de las propiedades para mezclas de tres componentes en la que la proporción de éstos varía entre 0 y 100%.

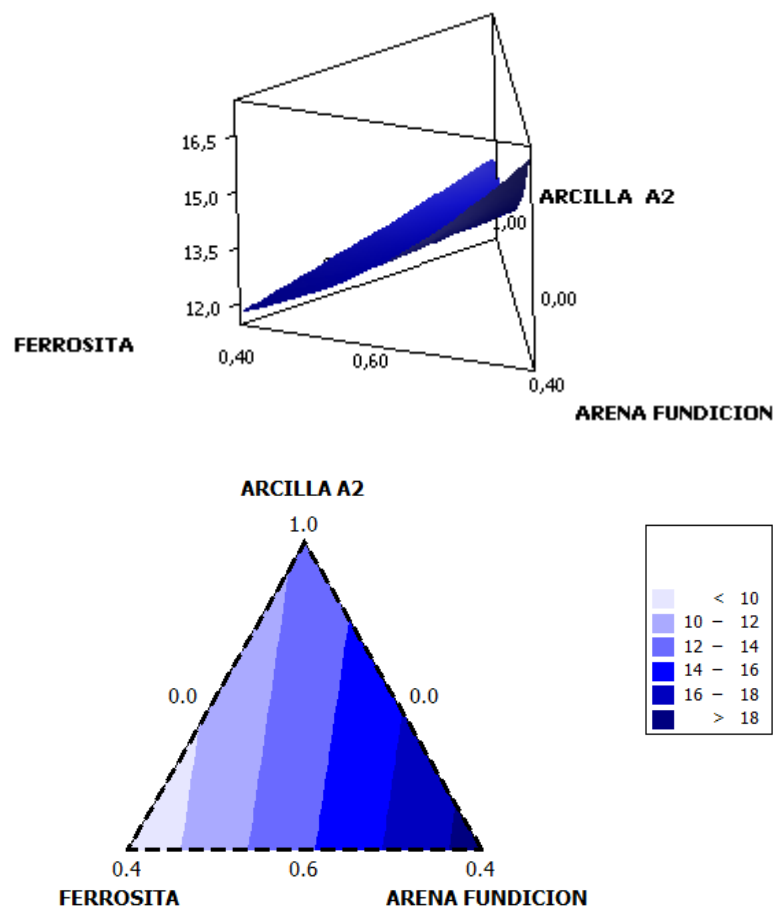


Figura21. Gráficas representativas de la variación de cada una de las propiedades con las composiciones de las mezclas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo de resultados se exponen los resultados obtenidos para el modelado de las características ambientales de las piezas cerámicas arcilla/Ferrosita/Arena de fundición a través del diseño de experimentos de mezcla (M-DOe) para cada uno de los cationes estudiados.

Para cada uno de los productos (ladrillo caravista, tabiquero y teja) se han desarrollado las diez formulaciones representadas en la figura 22, proporcionadas, como ya se ha comentado, por el software Minitab 15, mediante el empleo de un diseño simplex-centroid lattice aumentado, que establece necesarias la evaluación tanto de mezclas axiales (tres componentes en diferentes proporciones), como de mezclas binarias y la mezcla pura de arcilla. En la tabla 7 se detallan las composiciones de los diez puntos de mezcla de la figura 22.

Una vez obtenidos los puntos de mezcla se llevaron a cabo las etapas de mezcla, moldeo, prensado, secado y cocción, siguiendo para cada familia de producto su ciclo industrial tradicional de cocción, que permitió la obtención de los diferentes productos a estudiar: ladrillo caravista, tabiquero y teja. Se partió de tres arcillas illíticas representativas de la Península Ibérica (A1 para ladrillos caravista, A2 para ladrillos tabiqueros y A3 para tejas) usadas comercialmente para la obtención de cada uno de los productos anteriormente citados.

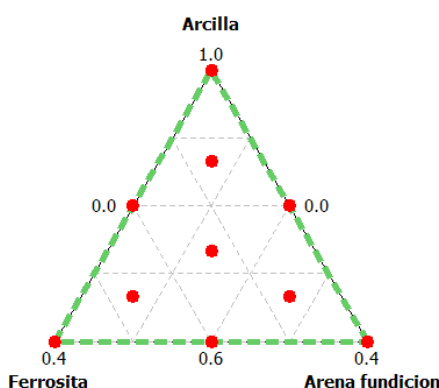


Figura 22. Puntos de mezcla proporcionados por el software Minitab 15 (; método simplex-centroid lattice design {3,2} augmented with interior points

Mezcla	Arcilla	ferrosita	Arena fundición	Tipo mezcla
M1	0.600	0.400	0.000	Binaria
M2	0.800	0.200	0.000	Binaria
M3	1.000	0.000	0.000	Pura
M4	0.800	0.000	0.200	Binaria
M5	0.600	0.000	0.400	Binaria
M6	0.600	0.200	0.200	Axial
M7	0.667	0.267	0.066	Axial
M8	0.866	0.067	0.066	Axial
M9	0.667	0.067	0.266	Axial
M10	0.733	0.133	0.133	Axial

Tabla 7. Puntos de mezcla proporcionados por el software Minitab 15 (; método simplex-centroid lattice design {3,2} augmented with interior points)

En la figura 23 se muestra un diagrama de bloques que indica las etapas seguidas para la discusión de los resultados obtenidos.

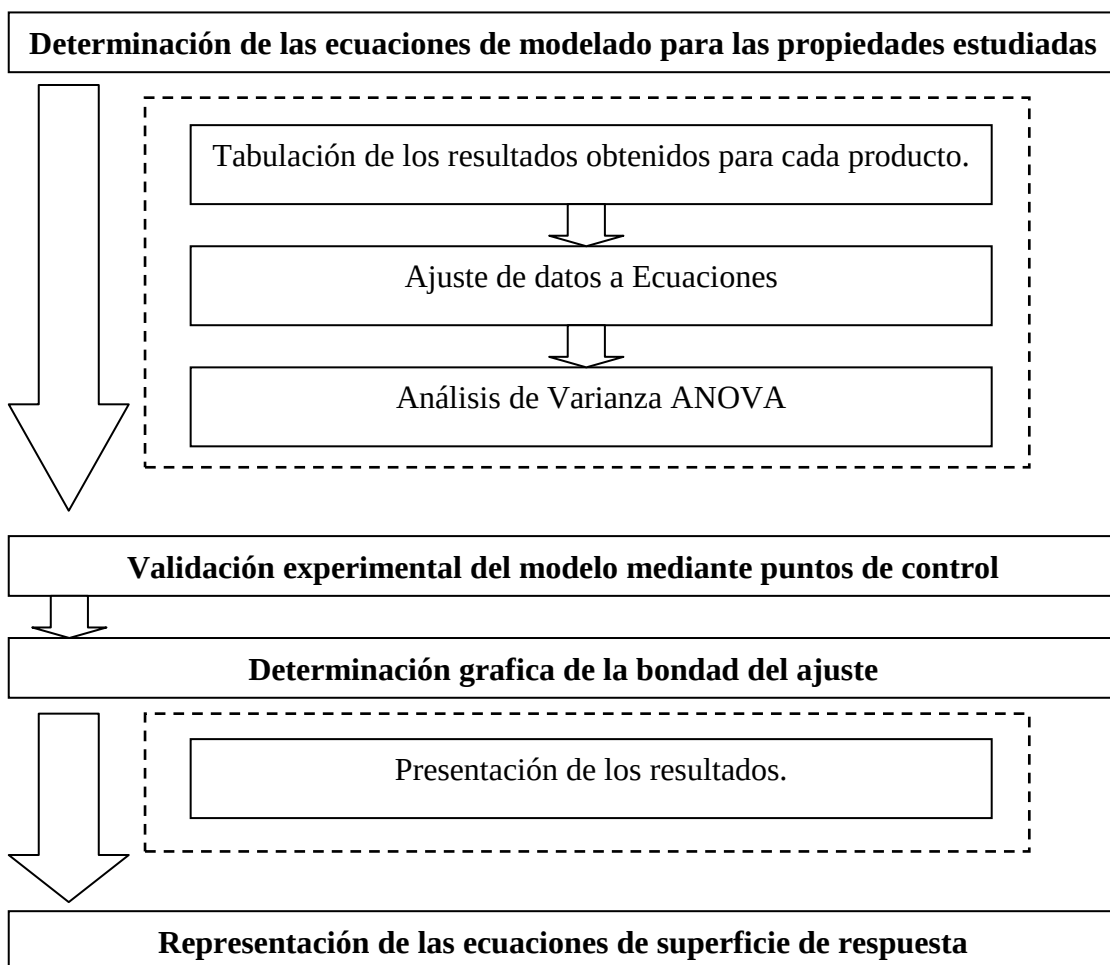


Figura 23. Etapas seguidas para la discusión de los resultados obtenidos.

3.1. DETERMINACION DE LAS ECUACIONES DE MODELADO

Obtenidos los cuerpos cerámicos, se realizaron los diferentes ensayos según normativa para evaluar el comportamiento ambiental de las piezas en cuanto a presencia de cationes en los lixiviados. Los valores de las propiedades para cada arcilla fueron medidos por triplicado (en tres réplicas distintas), con el objetivo de minimizar los errores experimentales.

Una vez determinados los valores de las propiedades, por replica, para cada uno de los productos cerámicos estudiados (ladrillos caravista, tabiqueros y teja), estos fueron introducidos en el software Minitab 15. Este software ajusta los valores experimentales a diferentes tipos de ecuaciones: (i) linear, (ii) cuadrática, (iii) cúbica y (iv) full cúbica. A continuación, se obtuvieron los estadísticos de bondad de ajuste y mediante un análisis de varianza ANOVA, se determinan las ecuación que mejor se ajusta a los valores experimentales (R-sq (adj)), y que mejor predice los valores del comportamiento (R-sq (pred)). El test de significación de la regresión (p-valor <0.05) ayuda a determinar con un 95% de confianza la ecuación más apropiada para el comportamiento de la propiedad para cada una de las tres arcillas.

Las ecuaciones matemáticas obtenidas modelarán el comportamiento ambiental de las piezas cerámicas ya cocidas y deberán ser capaces de predecir el comportamiento de cualquier composición arcilla-ferrosita-arena de fundición dentro del rango de composiciones estudiado. Estas ecuaciones tienen como variable independiente la respuesta a la propiedad y como variables dependientes las cantidades de arcilla (A1, A2, A3, dependiendo la arcilla que se utilice), ferrosita (E) y arena de fundición (AF) expresadas en tanto por uno. Los datos experimentales suelen ajustarse a ecuaciones polinómicas simples, lineales o cuadráticas, aunque excepcionalmente en algún caso podrían ajustarse a ecuaciones cúbicas.

$$Y = a_1 \cdot A + a_2 \cdot E + a_3 \cdot AF + a_{12} \cdot (A \cdot E) + a_{13} \cdot (A \cdot AF) + a_{23} \cdot (E \cdot AF)$$

Donde:

- Y: variable independiente, la propiedad tecnológica.
- A1, A2, A3, E, AF: variables dependientes, las distintas cantidades de los componentes
- a_1 , a_2 , a_3 : coeficientes proporcionados por el software, indican la influencia de las mezclas puras en el modelo.

- a_{12} , a_{13} , a_{23} : coeficientes proporcionados por el software, indican la influencia de las mezclas binarias en el modelo.

Además el programa proporciona un coeficiente de regresión que indica el grado de ajuste de los valores introducidos a la ecuación del modelado $R-Sq(adj)$ y otro factor, denominado $R-Sq(pred)$, que muestra la fiabilidad en la predicción de propiedades para cuerpos cerámicos con diferentes composiciones. Ambos parámetros oscilan en un rango 0-100%, siendo los valores mas cercanos al 100% los que indican mejores ajustes y fiabilidad en las predicciones de las respuestas. Adicionalmente, se lleva a cabo el test de significación de la regresión (p -valor <0.05) que ayuda a determinar con un 95% de confianza la ecuación más apropiada para el comportamiento de la propiedad para cada una de las tres arcillas.

- **Cationes.**

Los resultados experimentales obtenidos del análisis de lixiviados, para cada mezcla arcilla/ ferrosita/ arena de fundición, obtenidas tras sus respectivos ciclos de cocción, realizados, para los cationes, mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) están tabulados a continuación. (Tablas 8-15)

Tabla 8 . Concentración de Cromo en Ppb, presente en los lixiviados del producto final

Cr (ppb)					
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ
m001	113,63	112,32	97,65	107,87	8,87
m002	130,35	144,12	138,93	137,8	6,96
m003	5,3	3,85	4,53	4,56	0,73
m004	3,89	3,43	3,35	3,56	0,29
m005	3,6	4,06	2,2	3,29	0,97
m006	100,84	96,84	86,76	94,81	7,26
m007	110,58	121,08	90,8	107,49	15,37
A1 m008	60,51	66,92	59,51	62,31	4,02
m009	44,35	51,3	51,7	49,11	4,13
m010	63,06	67,01	64,41	64,83	2,01
m011	114,08	112,63	94,39	107,03	10,98
m012	35,11	50,79	35,57	40,49	8,92
m001	1149,00	1039,65	1067,17	1085,27	56,88
m002	666,39	827,77	815,55	769,9	89,85
m003	310,36	320,1	327,04	319,17	8,38
m004	240,28	224,12	206,76	223,72	16,76
m005	169,54	152,53	150,32	157,46	10,52
m006	602,9	610,4	622,95	612,09	10,13
m007	727,83	734,59	658,46	706,96	42,14
A2 m008	409,76	428,78	417,94	418,82	9,54
m009	367,06	389,41	335,32	363,93	27,18
m010	506,02	478,48	480,99	488,5	15,22
m011	509,21	511,13	498,9	506,41	6,58
m012	460	511,13	498,9	490,01	26,7
m001	898	991,36	903,93	931,1	52,28
m002	195,03	190,13	190,98	192,05	2,62
m003	2,24	2,67	5,49	3,47	1,77
m004	5,9	2,86	2,69	3,81	1,81
m005	3	1,88	1,84	2,24	0,66
m006	113,37	107,39	119,59	113,45	6,1
m007	397,78	375,79	359,43	377,67	19,24
A3 m008	28,22	32,66	42,81	34,56	7,48
m009	78,41	69,85	68,28	72,18	5,45
m010	185,8	169,96	168,71	174,82	9,53
m011	200,18	171,31	194,39	188,63	15,28
m012	89,85	76,41	73,33	79,86	8,79

Tabla 9. Concentración de molibdeno en Ppb, presente en los lixiviados del producto final

Mo (ppb)						
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ	
m001	1.816,50	1.889,20	1433,9	1713,2	244,6	
m002	1.379,40	1.466,10	1325,7	1390,4	70,9	
m003	40	37,9	52,5	43,5	7,9	
m004	27,9	25,4	26,9	26,7	1,2	
m005	30,5	39,5	26	32	6,8	
m006	1.526,80	1.524,50	1227,6	1426,3	172	
m007	1.626,20	1.666,40	1284,2	1525,6	210	
A1 m008	415	443,7	389,8	416,2	27	
m009	412,7	456,4	392,8	420,6	32,6	
m010	954	969,6	801,5	908,3	92,9	
m011	1.225,50	1.195,60	1025	1148,7	108,2	
m012	596,1	668,7	537,1	600,6	66	
m001	1.312,10	1.374,50	1053	1246,5	170,5	
m002	875,1	881,1	761	839,1	67,7	
m003	51,7	69	47,9	56,2	11,2	
m004	44,7	47,3	39,2	43,7	4,1	
m005	33,5	42,1	35,6	37,1	4,5	
m006	821,6	831,9	716	789,9	64,1	
m007	872,1	889	713,2	824,8	97	
A2 m008	308,8	322,2	278,3	303,1	22,5	
m009	269,8	282	257,9	269,9	12	
m010	453,2	504,7	450,3	469,4	30,6	
m011	540	430,8	454,8	475,2	57,4	
m012	460,5	465,8	400,6	442,3	36,2	
m001	2.001,60	1.870,30	1491,9	1787,9	264,6	
m002	1903,3	1.385,00	1174,9	1487,7	374,9	
m003	7,1	27,4	39,2	24,6	16,3	
m004	40,9	20,2	19,3	26,8	12,2	
m005	24,7	21,7	21,4	22,6	1,8	
m006	1.328,10	1.351,10	1250,7	1310	52,6	
m007	1.574,20	1.535,20	1292,4	1467,3	152,7	
A3 m008	424,2	401,1	351,8	392,4	37	
m009	481	450	380,1	437,1	51,7	
m010	863,3	843,6	721,3	809,4	76,9	
m011	919	923,8	722,8	855,2	114,7	
m012	662	635,5	522,9	606,8	73,9	

Tabla 10. Concentración de níquel en ppb, presente en los lixiviados del producto final.

Ni (ppb)						
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ	
m001	1,6	1,8	2,6	2	0,6	
m002	1,5	1,5	2,1	1,7	0,4	
m003	1	1,2	1,9	1,4	0,4	
m004	1,2	3,5	1,9	2,2	1,2	
m005	1,5	1,6	1,8	1,6	0,2	
m006	1,3	1,1	3,9	2,1	1,5	
m007	1,6	1,5	2,2	1,8	0,4	
A1 m008	1,2	3,6	2,8	2,5	1,2	
m009	1,7	1,3	1,8	1,6	0,2	
m010	1,6	1,6	2,8	2	0,7	
m011	1,3	2,5	2,3	2	0,6	
m012	1,2	1,1	3,5	1,9	1,4	
m001	1,2	1,1	1,7	1,3	0,3	
m002	1	1	1,9	1,3	0,5	
m003	1,9	1,4	1,5	1,6	0,3	
m004	1,4	1,7	1,8	1,6	0,2	
m005	2,8	1,3	1,5	1,9	0,8	
m006	nd	nd	1,8	1,8	-	
m007	4,1	1,9	2,2	2,8	1,2	
A2 m008	1,1	3,1	2,5	2,2	1	
m009	1,2	1	3,2	1,8	1,2	
m010	1,6	1,1	2,4	1,7	0,6	
m011	0	1,5	1,9	1,1	1	
m012	1	1,1	2,5	1,5	0,8	
m001	1,9	1,3	7,3	3,5	3,3	
m002	1,3	1,5	5,3	2,7	2,3	
m003	1,4	1,6	3,2	2,1	1	
m004	1,5	1,5	3,3	2,1	1	
m005	2	1,8	1,5	1,8	0,2	
m006	1,3	2,8	2	2	0,7	
m007	1,5	2	2	1,8	0,2	
A3 m008	1,3	1,7	2,8	1,9	0,8	
m009	2,3	nd	3,2	2,8	0,6	
m010	4	1,6	3,5	3,1	1,3	
m011	6,7	2,1	2,9	3,9	2,5	
m012	1,3	1,7	3,2	2,1	1	

Tabla 11. Concentración de cobre en ppb en los lixiviados del producto final

Cu (ppb)						
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ	
m001	2,1	1,8	3,6	2,5	1	
m002	3,3	3,5	2,8	3,2	0,3	
m003	2,5	1,4	2,6	2,2	0,7	
m004	2,7	2,7	3,1	2,8	0,2	
m005	1,4	2,8	2,8	2,3	0,8	
m006	1,7	2,3	4,2	2,7	1,4	
m007	3	1,6	3	2,6	0,8	
A1 m008	1,5	6	2,5	3,3	2,4	
m009	1,7	2,6	2,6	2,3	0,5	
m010	2	3,2	4,2	3,2	1,1	
m011	2,1	3,1	2,1	2,4	0,6	
m012	1,4	1,3	2,3	1,7	0,5	
m001	1,4	1,5	1,2	1,4	0,1	
m002	2,5	1,3	2,8	2,2	0,8	
m003	2,4	2,1	1,3	2	0,6	
m004	2	2,7	1,5	2,1	0,6	
m005	1,4	4,3	1,6	2,4	1,6	
m006	1,4	1,9	1,4	1,6	0,3	
m007	3,6	2,1	1,9	2,5	0,9	
A2 m008	1,1	4,3	1,8	2,4	1,7	
m009	1,8	0	1,6	1,1	1	
m010	4	1,5	1,8	2,4	1,4	
m011	0	1,5	1,4	1	0,8	
m012	1	3	1,3	1,8	1,1	
m001	2,1	1,8	2,2	2	0,2	
m002	2,1	1,4	18,7	7,4	9,8	
m003	1,7	1,5	9,1	4,1	4,3	
m004	9,6	1,6	7,3	6,2	4,1	
m005	3,6	2	2,2	2,6	0,9	
m006	1,7	1,9	2	1,9	0,1	
m007	3,4	1,9	1,7	2,3	0,9	
A3 m008	2,2	2,1	1,7	2	0,3	
m009	1,7	1,4	3	2	0,8	
m010	1,5	1,6	2,6	1,9	0,6	
m011	2,4	2,4	2,8	2,5	0,2	
m012	3,1	3,2	2,9	3,1	0,2	

Tabla 12. Concentración de Zn en ppb en los lixiviados del producto final

Zn (ppb)					
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ
m001	21	17,8	29,2	22,7	5,9
m002	9	31,9	23,4	21,4	11,6
m003	12,3	21,1	28,9	20,8	8,3
m004	13,7	25,2	23,1	20,7	6,1
m005	12,9	44	26,2	27,7	15,6
m006	14,1	12,6	31,2	19,3	10,4
m007	18,2	13,3	27	19,5	6,9
A1 m008	14,2	20,6	27,2	20,7	6,5
m009	36,4	12,6	25,4	24,8	11,9
m010	26,3	19	56,7	34	20
m011	13,3	14,2	27,9	18,5	8,1
m012	10,8	12,6	20,2	14,5	5
m001	9,9	9,3	9,7	9,6	0,3
m002	14,4	6,4	12,5	11,1	4,2
m003	18	12,6	8,9	13,2	4,5
m004	11,9	34,9	12,8	19,9	13
m005	20	25,3	11,6	19	6,9
m006	10,4	7	14,1	10,5	3,5
m007	16	15,9	12,5	14,8	2
A2 m008	8	13,7	11,9	11,2	2,9
m009	9,9	7,3	14,7	10,6	3,8
m010	15,2	10,8	13,1	13	2,2
m011	16,1	11,9	10,5	12,8	2,9
m012	5,6	12,6	13,5	10,5	4,3
m001	27,6	10,1	20	19,2	8,8
m002	12,6	21	15	16,2	4,4
m003	11,1	14,8	13	13	1,8
m004	77,3	20,6	40,6	46,2	28,8
m005	43,3	10,3	15,4	23	17,8
m006	13,6	14,2	12,8	13,5	0,7
m007	43,2	21,4	13,8	26,2	15,3
A3 m008	12,6	13	16	13,9	1,9
m009	16,4	12	15,3	14,6	2,3
m010	15,3	10,5	17,6	14,5	3,6
m011	21	26,2	22,4	23,2	2,7
m012	10	9,7	16,4	12	3,8

Tabla 13. Concentración de arsénico en ppb en los lixiviados del producto final

As (ppb)					
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ
m001	4,3	7,5	7,1	6,3	1,7
m002	17,3	15,9	13,6	15,6	1,9
m003	46,7	32,6	38,4	39,2	7,1
m004	33,4	35,5	31	33,3	2,3
m005	33,8	30,9	23,5	29,4	5,3
m006	13,1	15	13,2	13,7	1,1
m007	9,5	10,3	10,5	10,1	0,5
A1 m008	23,5	25,9	21	23,5	2,4
m009	23,3	25,1	24,5	24,3	0,9
m010	15,1	14,9	15,6	15,2	0,4
m011	21,2	21,6	19,2	20,6	1,3
m012	13,6	16,3	12,7	14,2	1,9
m001	2,7	3,1	2,2	2,7	0,4
m002	2,1	2,4	2,5	2,3	0,2
m003	0	0	0,4	0,1	0,2
m004	0	0	1,6	0,5	0,9
m005	1,8	10,4	1,9	4,7	5
m006	2,2	1,9	2,2	2,1	0,2
m007	1,4	2,6	2,1	2	0,6
A2 m008	0	0	1	0,3	0,6
m009	0	0	0,9	0,3	0,5
m010	0	1,4	1,2	0,9	0,8
m011	0	4	5,8	3,3	3
m012	1,5	1,7	1,3	1,5	0,2
m001	3	2,2	5,5	3,6	1,7
m002	12,4	8,2	9	9,9	2,3
m003	10,8	14,2	13,9	13	1,8
m004	32,1	29,3	29,5	30,3	1,6
m005	47,2	45,9	42,3	45,1	2,6
m006	16	11,9	12,3	13,4	2,2
m007	8,3	7	6,8	7,4	0,8
A3 m008	20,4	18,9	17,9	19,1	1,3
m009	21,9	8,3	19,3	16,5	7,3
m010	14,2	14,7	13	14	0,8
m011	13,8	13	12,7	13,2	0,6
m012	18	14,7	14,4	15,7	2

Tabla 14. Concentración de cadmio en ppb en los lixiviados del producto final

Cd (ppb)						
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ	
m001	1,5	2,7	1,7	2	0,7	
m002	2,8	2,7	1,9	2,5	0,5	
m003	3,7	3,7	0,7	2,7	1,7	
m004	0,9	4,4	0,7	2	2,1	
m005	3,5	3,3	0,9	2,6	1,4	
m006	1,3	3,2	1,4	2	1,1	
m007	1,6	2,1	2,2	2	0,3	
A1 m008	5,6	5,8	2	4,5	2,1	
m009	1,6	2,3	2,4	2,1	0,5	
m010	1,4	2,2	1,2	1,6	0,6	
m011	1,8	4,5	4,1	3,5	1,4	
m012	3,2	1,5	5,7	3,4	2,1	
m001	0,9	0,7	1,9	1,2	0,6	
m002	3,2	0,8	1,3	1,8	1,3	
m003	1	nd	3,1	2	1,5	
m004	0,5	0,8	4,5	1,9	2,2	
m005	0,8	0,6	0,9	0,8	0,1	
m006	nd	nd	0,7	0,7	-	
m007	0,7	0,6	1	0,8	0,2	
A2 m008	nd	nd	0,4	0,4	-	
m009	nd	nd	0,7	0,7	-	
m010	1,6	nd	1,3	1,4	0,2	
m011	nd	nd	0,6	0,6	-	
m012	nd	nd	1,8	1,8	-	
m001	1,3	1	2,7	1,6	0,9	
m002	nd	0,8	1,4	1,1	0,4	
m003	1	nd	1,2	1,1	0,2	
m004	nd	nd	0,5	0,5	-	
m005	nd	nd	0,1	0,1	-	
m006	0,9	0,9	1,1	0,9	0,1	
m007	0,8	0,9	1,1	0,9	0,2	
A3 m008	nd	nd	0,5	0,5	-	
m009	1,8	nd	2	1,9	0,1	
m010	0,5	nd	0,7	0,6	0,1	
m011	0,5	0,8	0,9	0,8	0,2	
m012	nd	nd	0,7	0,7	-	

Tabla 15. Concentración de Bario en ppb en los lixiviados del producto final

Ba (ppb)						
MUESTRAS	a	b	c	Valor medio	σ	
m001	136,7	127,5	108,2	124,2	14,6	
m002	167	175,6	157,7	166,8	8,9	
m003	12,8	12,7	16,5	14	2,1	
m004	9,3	13,3	12,3	11,6	2,1	
m005	12	13,5	11,8	12,4	0,9	
m006	145,2	169,6	144,6	153,2	14,2	
m007	147,4	150,4	117,4	138,4	18,3	
A1 m008	70,8	72,7	66	69,9	3,4	
m009	78	77,6	74,2	76,6	2,1	
m010	128,4	142,8	134,1	135,1	7,3	
m011	176,2	167,2	177,4	173,6	5,6	
m012	91,8	110,3	120	107,4	14,3	
m001	123,2	132,9	129,2	128,4	4,9	
m002	128,4	126,1	121,6	125,3	3,5	
m003	111,4	116,8	112	113,4	2,9	
m004	76,5	78,9	69,1	74,9	5,1	
m005	69,6	60	72,2	67,3	6,4	
m006	122,3	122,1	108,9	117,8	7,7	
m007	212,3	161,2	140,4	171,3	37	
A2 m008	109	118,5	97,2	108,2	10,7	
m009	125,6	135,9	102,1	121,2	17,3	
m010	156,1	122,2	103	127,1	26,9	
m011	100	82,5	95,1	92,5	9,1	
m012	108,3	121,6	110	113,3	7,2	
m001	140	142,1	150	144	5,3	
m002	148	145,2	172,8	155,3	15,2	
m003	153,1	77	86,4	105,5	41,5	
m004	11,6	10,3	80	34	39,8	
m005	8,2	9	22,2	13,1	7,9	
m006	136,7	139,8	142,5	139,7	2,9	
m007	140,3	144,5	128,5	137,8	8,3	
A3 m008	70	70,9	64,3	68,4	3,6	
m009	79,6	75,1	70,3	75	4,6	
m010	113,5	123,9	112,3	116,6	6,4	
m011	132,8	139,6	119,1	130,5	10,4	
m012	116,5	111,2	100,8	109,5	8	

Los valores de lixiviación obtenidos para el catión plomo a través de absorción atómica por llama, se encuentran por debajo del límite de detección del equipo.

A continuación en la tabla 16 se muestran los valores límite de lixiviación para los metales estudiados contemplados en la normativa de vertido Europea 2003/33/CE

Tabla 16. Límites de vertido de inertes en vertedero abierto para los metales estudiados.

ELEMENTO	Límite de vertido (ppb)
As	50
Ba	2000
Cd	4
Cr	50
Cu	200
Mo	50
Ni	40
Pb	50
Zn	400

Teniendo en cuenta los valores de lixiviación previamente tabulados (Tablas 8-15) se puede determinar que tan solo cromo y molibdeno suponen en todos los casos, es decir, para todas las arcillas los límites de vertido para vertederos de inertes (Tabla 16) y por tanto son considerados como elementos críticos y su comportamiento será modelado estadísticamente mediante análisis ANOVA de las ecuaciones de modelado.

El resto de los cationes analizados, no permiten una predicción y ajuste, debido a su baja lixiviación, esto junto con el hecho de que sus concentraciones se encuentren por debajo de los límites de vertido, datos adjuntos en anexos, hace que no se considere necesario su estudio en este proyecto.

Tras la obtención de los resultados, estos fueron introducidos en el software Minitab 15 para determinar las ecuaciones de modelado respectivas a las características ambientales para los tres productos finales a los que denotaremos por el nombre de las arcillas (A1, A2 y A3), obteniendo también un análisis de varianza ANOVA para la predicción del mejor ajuste de las ecuaciones.

Las tablas 17 y 18 contienen el análisis de varianza ANOVA para cromo y molibdeno de los tres productos (A1, A2 y A3).

Tabla 17. Análisis de varianza ANOVA para el cromo

Cr						
Arcilla	A1* (1018°C)		A2* (835°C)		A3* (940 °C)	
Ecuación	R ² (pred)	R ² (adj)	R ² (pred)	R ² (adj)	R ² (pred)	R ² (adj)
Linear	64.89	70.77	95.99	96.39	76.38	80.68
Quadratic	93.51	94.41	95.42	96.39	96.37	97.11
Spec cubic	96.24	97.37	97.05	98.10	99.28	99.54
Full cubic	95.63	96.28	95.62	96.66	98.92	99.18
Spec quartic	96.24	97.37	97.05	98.10	99.32	99.56
Full quartic	96.73	97.89	96.98	98.05	99.28	99.54

Tabla 18. Análisis de varianza ANOVA para el Molibdeno

Mo						
Arcilla	A1* (1018°C)		A2* (835°C)		A3* (940 °C)	
Ecuación	R ² (pred)	R ² (adj)	R ² (pred)	R ² (adj)	R ² (pred)	R ² (adj)
Linear	85.59	88.07	94.03	94.95	86.32	88.43
Quadratic	94.49	95.92	94.13	95.78	91.21	93.78
Spec cubic	94.68	96.43	95.48	97.08	91.72	94.70
Full cubic	95.32	96.62	95.34	96.73	92.32	95.03
Spec quartic	94.68	96.43	95.48	97.07	91.72	94.70
Full quartic	97.75	96.62	95.43	97.05	91.61	94.59

3.2. VALIDACION EXPERIMENTAL DEL MODELO MEDIANTE PUNTO DE CONTROL.

Para la validación experimental de las ecuaciones de modelado, se preparan dos puntos de composiciones diferentes (tabla 19), los cuales se han obtenidos siguiendo el ciclo de cocción para cada producto y el mismo proceso de medición para cada propiedad ambiental que se utilizó para la realización de las medidas experimentales previas. Una vez obtenidos para los puntos de validación los datos experimentales que son comparados con los valores predichos por las distintas ecuaciones para cada lixiviado y se calcula el error relativo en tanto por ciento y valor absoluto mediante la ecuación 6:

$$Error(\%) = Abs \times \left(\frac{V.predicho - V.experimental}{V.predicho} \times 100 \right)$$

(6)

Tabla 19. Composición de los puntos de validación

Mezcla	Arcilla	Arena de fundición	Ferrosita	Tipo mezcla
M11	0.700	0.150	0.150	Axial
M12	0.800	0.100	0.100	Axial

- **Cromo**

Las tablas siguientes comparan los valores tanto experimentales como los valores estimados para las distintas ecuaciones de modelado.

Tabla 20. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de cromo en la arcilla A1

A1 Cr				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	94,4	72,92	-22,75%	full qartic
12	51	62,9116	23,36%	
11	94,4	75,41	-20,12%	spec quartic
12	51	70	37,25%	
11	94,4	77,92	-17,46%	spec cubic
12	51	65,73	28,88%	
11	94,4	77,14	-18,28%	full cubic
12	51	68,58	34,47%	
11	94,4	85,93	-8,97%	quadratic
12	51	72,37	41,90%	
11	94,4	78,15	-17,21%	linear
12	51	56,018	9,84%	

Tabla 21. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de cromo en la arcilla A2

A2 Cr				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	513,08	531,6429	3,62%	full qartic
12	450,754215	405,8244	-9,97%	
11	513,08	503,073025	-1,95%	spec quartic
12	450,754215	402,3844	-10,73%	
11	513,08	514,400293	0,26%	spec cubic
12	450,754215	389,34592	-13,62%	
11	513,08	524,83216	2,29%	full cubic
12	450,754215	371,18541	-17,65%	
11	513,08	592,638	15,51%	quadratic
12	450,754215	426,895	-5,29%	
11	513,08	566	10,31%	linear
12	450,754215	409	-9,26%	

Tabla 22. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de cromo en la arcilla A3

A3 Cr				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	188,6	184,9	-1,96%	full qartic
12	80	103,93	29,91%	
11	188,6	184,21	-2,33%	spec quartic
12	80	119,39	49,24%	
11	188,6	175	-7,21%	spec cubic
12	80	109,67	37,09%	
11	188,6	179,43	-4,86%	full cubic
12	80	109,67	37,09%	
11	188,6	111,09	-41,10%	quadratic
12	80	65,82	-17,73%	
11	188,6	204,37	8,36%	linear
12	80	116,22	45,28%	

Teniendo en cuenta la validación experimental mostrada en las tablas anteriores y considerando como errores asumibles aquellos inferiores al 18% (desviaciones media de los datos experimentales), se han seleccionado las ecuaciones de modelado más adecuadas para cada una de las arcillas, de entre las posibles ecuaciones que el análisis ANOVA nos mostraba como viables para el modelado del comportamiento ambiental del Cromo y Molibdeno. Para el caso de la A1 (cara vista), el modelo que se ajustaría es el modelo lineal. En la A2 (tabiquero) para la lixiviación de cromo, cualquiera de los modelados entraría dentro de los rangos de error permitidos, no cumpliéndose estos rangos para la tercera arcilla (teja) en el punto 12 de validación, atribuible a errores experimentales. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el punto de validación 11 asumiremos un comportamiento lineal de esta.

Por tanto las ecuaciones que asumiremos más próximas a una predicción real serán:

Tabla 23. Ecuaciones de modelado con mejor ajuste para la Lixiviación de cromo para los productos

Producto	Ecuaciones de modelado	
A1	Lineal	$Y=32.88 * A2+315.98 * E+ (-18.84)AF$
A2	Lineal	$Y=328.7 * A2+2169.3 * E+ (-118)AF$
A3	Lineal	$Y=(-61,08) * A2+1862.25 * E+(-97.28)AF$

- **Molibdeno**

Tabla 24. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de molibdeno en la arcilla A1

A1 Mo				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	1148,7	1016	-11,55%	full qartic
12	600,6	699,65	16,49%	
11	1148,7	977	-14,95%	spec quartic
12	600,6	642	6,89%	
11	1148,7	964	-16,08%	spec cubic
12	600,6	661,84	10,20%	
11	1148,7	970	-15,56%	full cubic
12	600,6	650	8,23%	
11	1148,7	1061	-7,63%	quadratic
12	600,6	741	23,38%	
11	1148,7	914	-20,43%	linear
12	600,6	655,84	9,20%	

Tabla 25. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de cromo en la arcilla A2.

A2 Mo				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	485,2	531	9,44%	full qartic
12	442	405	-8,37%	
11	485,2	503	3,67%	spec quartic
12	442	402	-9,05%	
11	485,2	524,4	8,08%	spec cubic
12	442	389	-11,99%	
11	485,2	514	5,94%	full cubic
12	442	389	-11,99%	
11	485,2	592	22,01%	quadratic
12	442	426,59	-3,49%	
11	485,2	566	16,65%	linear
12	442	409,96	-7,25%	

Tabla 26. Comparación entre los valores experimentales y los valores de la ecuación para lixiviación de molibdeno en la arcilla A3.

A3 Mo				
PUNTOS	REAL	ESTIMADO	DESVIACIÓN	ECUACION
11	855	912,101975	6,68%	full qartic
12	606,8	621,9856	2,50%	
11	855	893	4,44%	spec quartic
12	606,8	577	-4,91%	
11	855	865,94025	1,28%	spec cubic
12	606,8	612,396	0,92%	
11	855	878,69	2,77%	full cubic
12	606,8	590	-2,77%	
11	855	995,97	16,49%	quadratic
12	606,8	645	6,30%	
11	855	898,46	5,08%	linear
12	606,8	409,96	-32,44%	

Asumiendo como buenos aquellos errores menores del 18% (desviaciones media de los datos experimentales), para la primera arcilla comprobamos que las ecuaciones de modelado que mejor se ajustan a las realidad son todas menos la cuadrática y la lineal. Por tanto deberíamos de trabajar con la ecuación full cubica.

Para la segunda arcilla, con los mismos criterios comprobamos que todas las ecuaciones de modelado se ajustan a las realidad menos la cuadrática. Por tanto deberíamos de trabajar con la ecuación mas sencilla que en este caso es la lineal, de acuerdo a los resultado obtenidos en las tablas ANOVA.

En la tercera arcilla, todos los modelos estarían dentro del rango de error asumido, excepto el modelo lineal, por tanto podemos usar el cuadrático, de acuerdo a los resultado obtenidos en las tablas ANOVA.

Se podía haber optado por un mismo ajuste para las tres tablas, ajustándolas a una ecuación full cubica, se obtendrá un mejor ajuste, pero la simplicidad de las ecuaciones se vería afectada.

Tabla 27. Ecuaciones de modelado con mejor ajuste para la Lixiviación de Molibdeno para los productos

Producto		Ecuaciones de modelado
A1	Full cubica	$Y=36*A1+(-19233)*E+8713*AF+42379*A1*E+(-16266)*A1*AF+70180*E*AF+(-86449)*A1*E*AF+(-1653.3)A1*E*(A1-E)+8783*A1*AF*(A1-AF)$
A2	Lineal	$Y=95.98 *A2+3136.41*E+ (-4.55287)AF$
A3	Cuadrática	$Y=20.0646*A3+(2363.69)*E+1835.27*AF+11387.7*A2*E+(2914.73)*A3*AF+7325*E*AF$

3.3. BONDAD DE AJUSTES

Una vez obtenidas las ecuaciones polinómicas más sencillas que se ajustan a los datos experimentales y predicen con fiabilidad las propiedades estudiadas, se determina estadísticamente la bondad de los ajustes. Para ello se determina el valor de los residuos, son la estimación de los verdaderos errores. La distribución de la variable formada por los residuos debe ser Normal, esto es, los residuos observados y los esperados bajo hipótesis de distribución normal deben ser parecidos..

Para contrastar la supuesta normalidad de los residuales podemos recurrir, fundamentalmente, a la representación de el gráfico de probabilidad normal. El gráfico de residuales tipificados nos da idea de cómo se distribuyen los residuos en relación a la distribución normal (que sería la que cabría esperar de los mismos). Si a distribución de los residuos es normal los puntos se sitúan de forma aproximada sobre la diagonal del gráfico. Por lo contrario, en la medida que aparecen dispersos y formando líneas horizontales respecto a la diagonal, habrá más residuos y el ajuste será peor.

A continuación se presentan los gráficos de distribución normal obtenidos para el modelado de lixiviación de Cromo y Molibdeno en cada arcilla.

- **Cromo.**

Se muestra en la figura 24, el gráfico de probabilidad normal para la lixiviación de Cromo para los tres productos. Atendiendo a los resultados obtenidos, los errores cometidos en los datos experimentales siguen una distribución normal, y por tanto, se toman como medidas experimentales con errores asumibles.

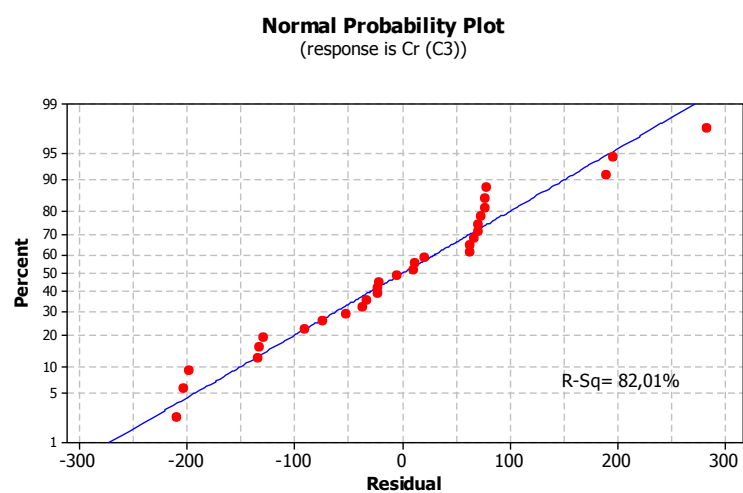
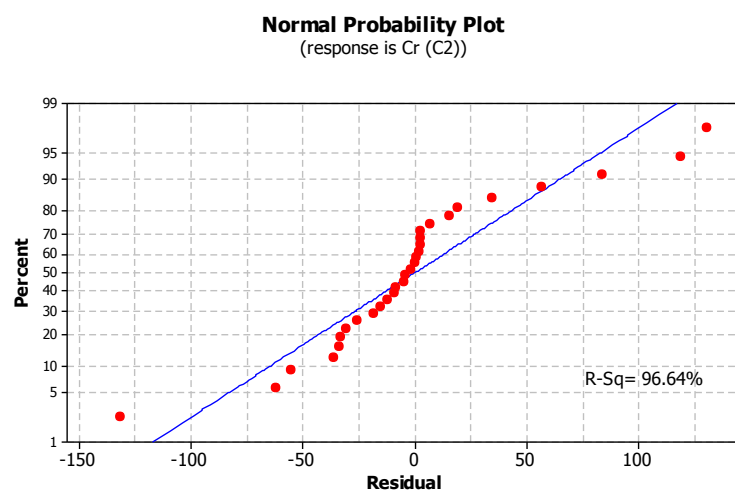
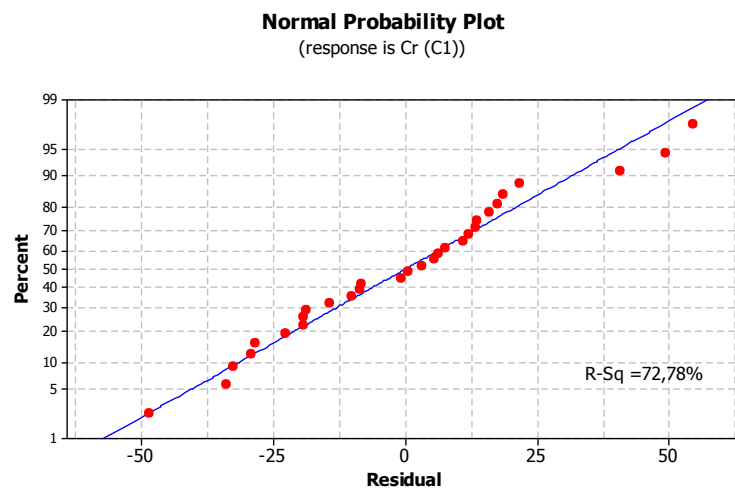


Figura 24. Valor normal esperado vs. valor residual para la lixiviación de Cr de los tres productos

- **Molibdeno.**

Se muestra en la figura 25, el gráfico de probabilidad normal para la lixiviación de Molibdeno para los tres productos. Atendiendo a los resultados obtenidos, los errores cometidos en los datos experimentales siguen una distribución normal, y por tanto, se toman como medidas experimentales con errores asumibles.

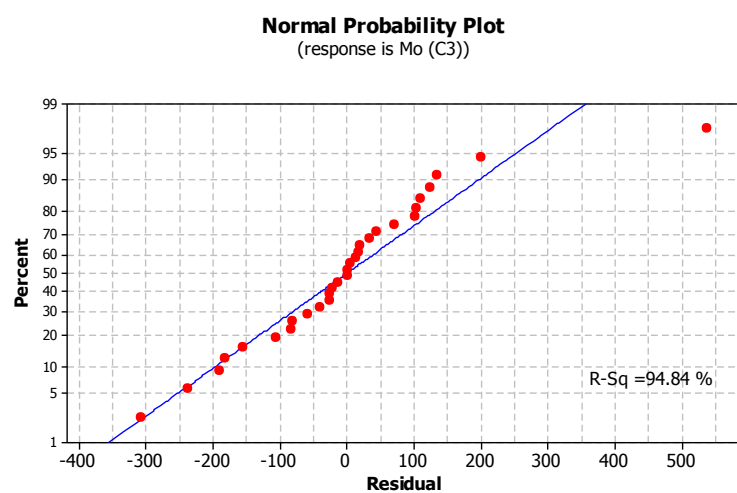
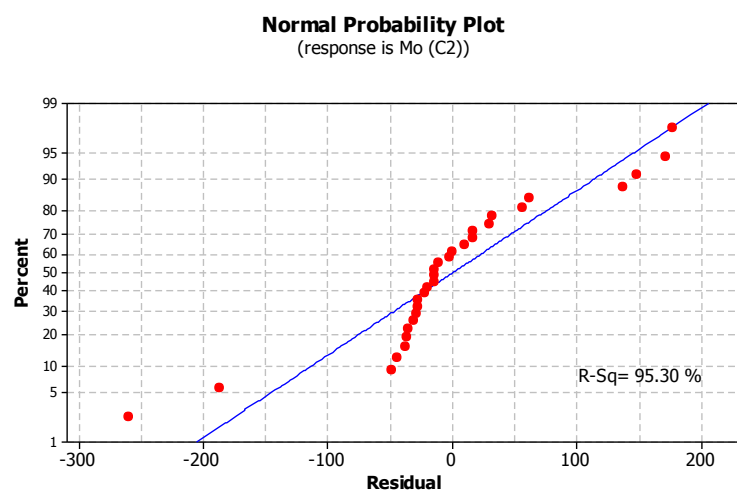
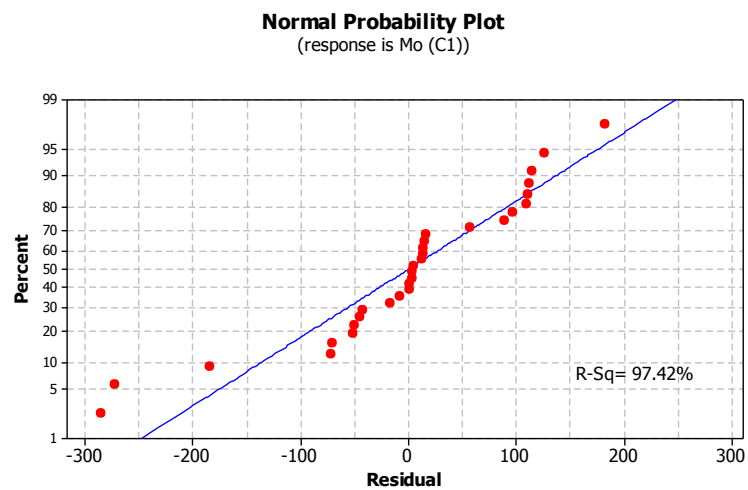


Figura 25. Valor normal esperado vs. valor residual para la lixiviación de Mo de los tres productos

3.4. ECUACIONES DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.

Mediante el software Minitab 15 es posible obtener superficies de respuesta. Estas superficies de respuesta consisten en la representación gráfica del comportamiento de la propiedad mediante líneas y colores que indican los valores de la respuesta predicha. Las líneas de contornos son dibujadas en los niveles seleccionados de la variable respuesta, como un mapa topográfico que representa gráficamente los valores de la propiedad en función de cualquiera de los tres componentes experimentales. Las superficies de respuesta pueden ser representadas en dos y tres dimensiones, pudiendo de este modo observar de forma sencilla la evolución de cada una de las propiedades para el rango de composición, y que permiten predecir tanto de modo cualitativo como cuantitativo los rangos de variación de las respuestas.

- **Cromo.**

En las figuras 26 y 27, se muestra el comportamiento, en dos y tres dimensiones respectivamente, de la lixiviación de Cromo para los cuerpos cerámicos arcilla-ferrosita- arena de fundición. En la figura 26 se observan líneas de superficie con tendencia a la verticalidad. Teniendo esto en cuenta, se deduce que independientemente del tipo de arcilla la variable que más influye en la lixiviación de cromo es la mayor presencia en la mezcla de escoria férrea.

Del mismo modo, se observa una tendencia inversa, siendo las variables cuyo aumento implica una menor lixiviación de cromo la arcilla y la arena de fundición.

- **Molibdeno.**

En las figuras 28 y 29, se muestra el comportamiento, en dos y tres dimensiones respectivamente, de la lixiviación de Molibdeno para los cuerpos cerámicos arcilla-ferrosita- arena de fundición. En la figura 37 se observan líneas de superficie con tendencia a la verticalidad. Teniendo esto en cuenta, se deduce que independientemente del tipo de arcilla la variable que más influye en la lixiviación de Molibdeno es la mayor presencia en la mezcla de escoria férrea.

Del mismo modo, se observa una tendencia inversa, siendo las variables cuyo aumento implica una menor lixiviación de cromo la arcilla y la arena de fundición

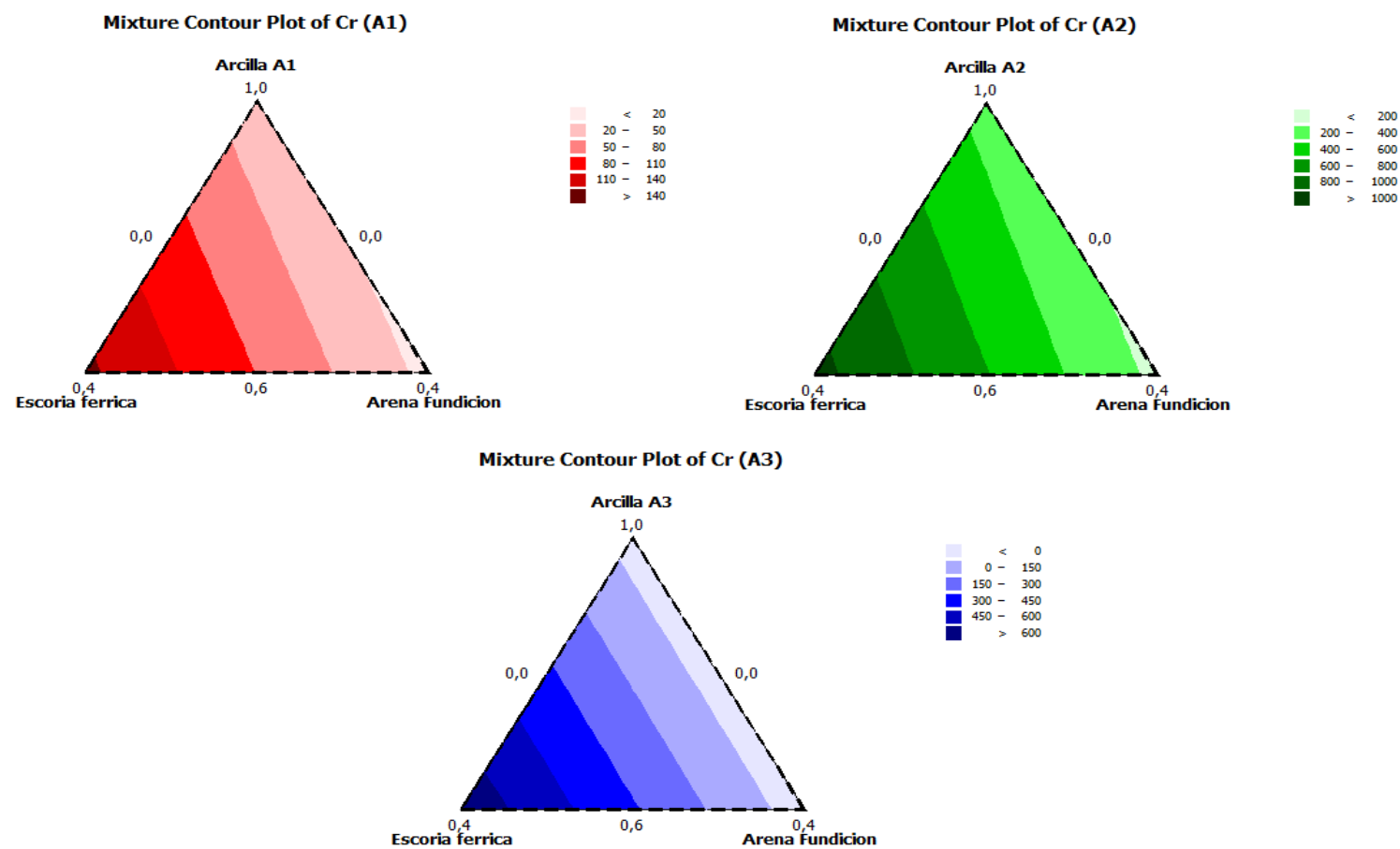
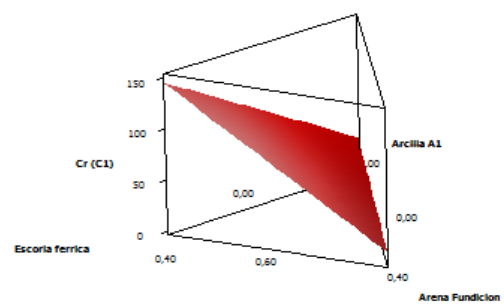
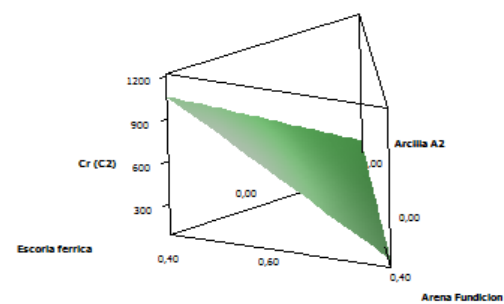


Figura 26. Evolución de la lixiviación de Cr en mezclas arcilla/ferrosita/arena fundición para los tres productos

Mixture Surface Plot of Cr (A1)



Mixture Surface Plot of Cr (A2)



Mixture Surface Plot of Cr (A3)

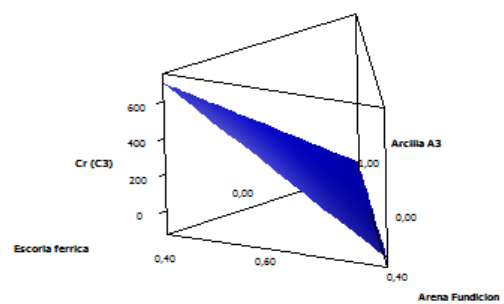


Figura 27. Gráficos tridimensionales de superficie de respuesta para lixiviación de Cr en las piezas cerámicas.

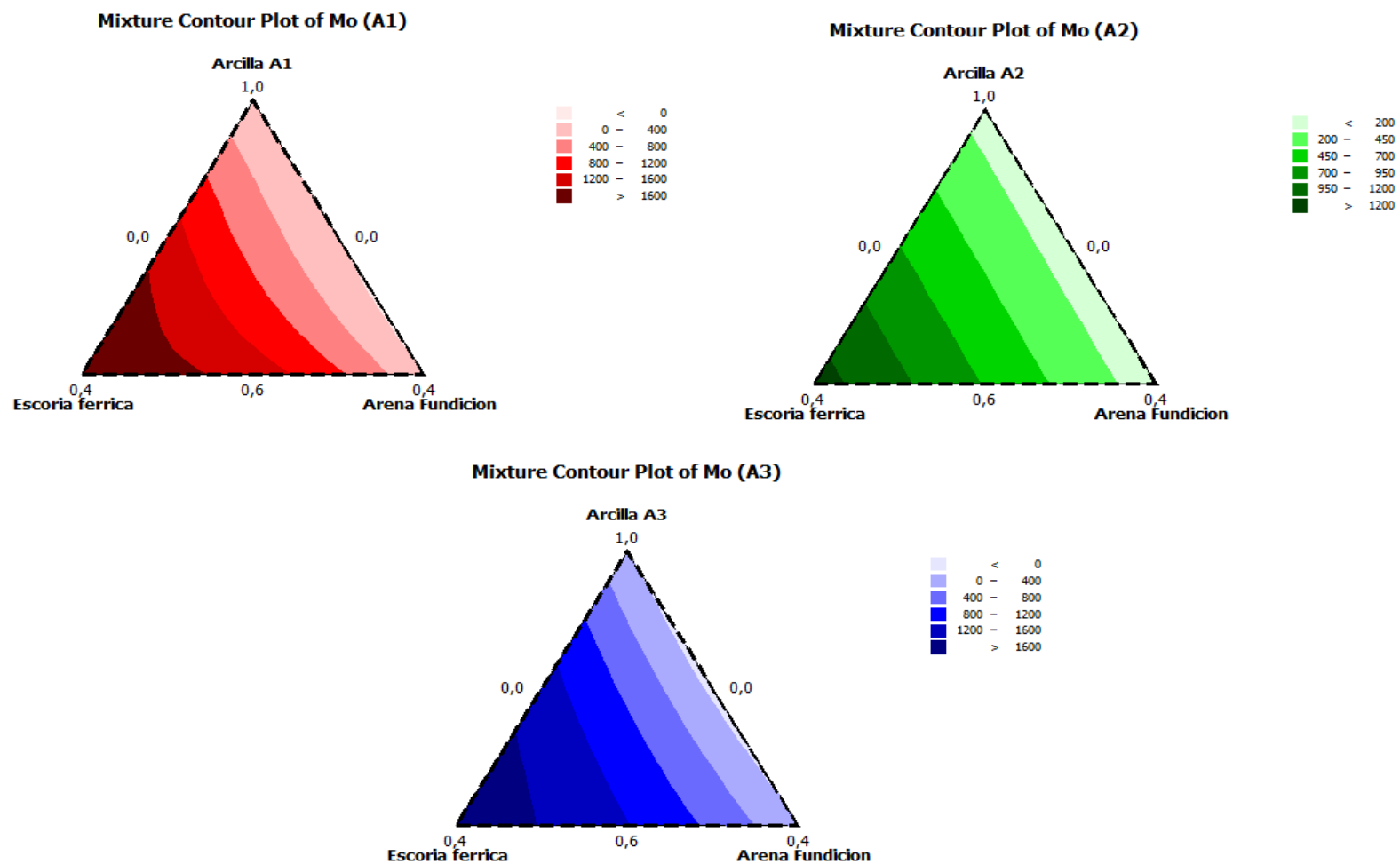
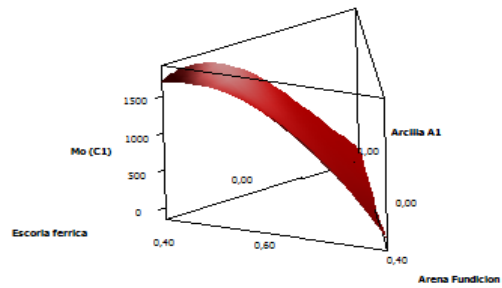
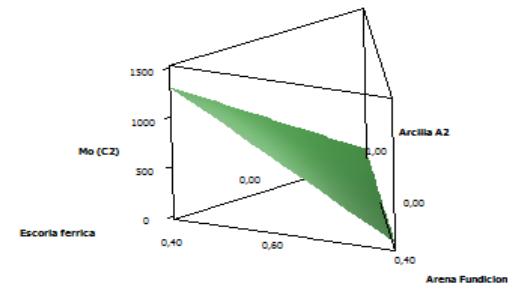


Figura 28. Evolución de la lixiviación de Mo en mezclas arcilla/ferrosita/arena fundición para los tres productos

Mixture Surface Plot of Mo (A1)



Mixture Surface Plot of Mo (A2)



Mixture Surface Plot of Mo (A3)

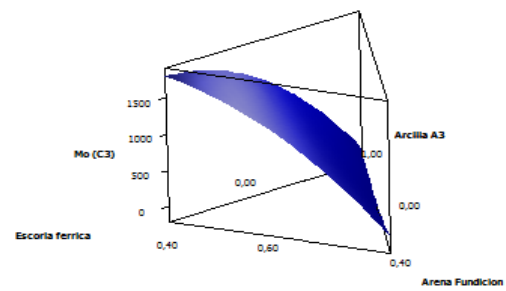


Figura 27. Gráficos tridimensionales de superficie de respuesta para lixiviación de MO en las piezas cerámicas.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En este Proyecto Fin de Carrera se han obtenido las siguientes conclusiones:

Se ha llevado a cabo la caracterización ambiental de las piezas cerámicas alternativas obtenidas para cada una de las arcillas en base a ensayos de equilibrio (UNE EN 12457-2) obteniéndose valores de lixiviación por debajo del límite de vertido, para vertederos abierto de inertes, contemplado en la directiva de vertido Europea 2003/33/CE para As, Ba, Cd, Ni, Zn y Cu, mientras que los valores obtenidos para Cr y MO superan dichos límites de vertido y por tanto han sido considerados como elementos críticos y su comportamiento en lixiviación ha sido modelado estadísticamente.

La lixiviación de Cromo y Molibdeno de los materiales cerámicos alternativos obtenidos con las tres arcillas puede ser modelada satisfactoriamente usando diseño de experimentos de mezcla (M-Doe) con un mínimo número de experimentos obteniendo valores, en la mayoría de los casos, de R^2 de ajuste y predicción mayores de 80% y con un p-valor menor de 0.05

La validación experimental llevada a cabo mediante dos puntos adicionales demuestra la fiabilidad de las ecuaciones de3 modelado obtenidas para la predicción de la lixiviación de Cromo y Molibdeno

Los modelos establecidos permiten por tanto, la predicción del comportamiento de lixiviación de cualquier mezcla cerámica dentro de la región estudiada.

La superficie de respuesta muestra gráficamente tendencias marcadas en la variación de la lixiviación, que es altamente dependiente de la composición inicial, encontrándose como variable más influyente la escoria férrica, mezclas con alto porcentaje de esta materia prima presentan las lixivitaciones más altas en ambos elementos.

Partiendo de las ecuaciones de modelado establecidas, en posteriores etapas sería viable la optimización del contenido de las materias primas en las mezclas con el objetivo de minimizar la lixiviación

5. BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

ABALI, Y., YURDUSEV, M. A., ZEYBEK, M. S., KUMANLIOĞLU, A. A. 2007. Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production. *Construction and Building Materials*, 21(1): 52-56.

ACCHAR, W., RULFF, B. M., SEGADÃES, A. M. 2009. Effect of the incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 657-660.

AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. www.aenor.es.

ALGIN, H. M., TURGUT, P. 2008. Cotton and limestone powder wastes as brick material. *Construction and Building Materials*, 22(6), 1074-1080.

Alonso-Santurde, R., COZ, A., QUIJORNA, N., VIGURI, J.R., ANDRÉS, A. 2010. Valorization of foundry sand in clay bricks at industrial scale environmental behavior of clay–sand mixtures. *journal of industrial ecology*, 14 (2), 217-230.

ALONSO-SANTURDE, R. 2010. Valorización de sedimentos marinos contaminados y arenas de fundición residuales en procesos cerámicos: evaluación técnica y medioambiental. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.

ANDERSON, M., ELLIOTT, M., HICKSON, C. 2002. Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(3), 345-351.

ANDRADE, R. M., CAVA, S., SILVA, S. N., SOLEDADE, L. E. B., ROSSI, C. C., ROBERTOLEITE, E., ET AL. 2005. Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: A technical note. *Journal of Materials Processing Technology*, 159(1), 125-134.

AZIZIAN, M., NELSON, P., THAYUMANAVAN, P., WILLIAMSON, K. 2003. Environmental impact of highway construction and repair materials on surface and ground waters: Case study: crumb rubber asphalt concrete. *Waste Management* 23, 719-728.

BACCOUR, H., MEDHIOUB, M., JAMOSSI, F., MHIRI, T. 2009. Influence of firing temperature on the ceramic properties of triassic clays from tunisia. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(6), 2812-2817.

BARNA, R., BAE, H., MÉHU, J., SLOOT, H. V. D., MOSZKOWICZ, P., DESNOYERS, C. 2000. Assessment of chemical sensitivity of waelz slag. *Waste Management*, 20(2-3), 115-124.

BARUZZO, D., MINICHELLI, D., BRUCKNER, S., FEDRIZZI, L., BACHIORRINI, A., MASCHIO, S. 2006. Possible production of ceramic tiles from marine dredging spoils alone and mixed with other waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 202-210.

BASEGIO, T., BERUTTI, F., BERNARDES, A., BERGMANN, C. P. 2002. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13), 2251-2259.

BROWNE, D., O'REGAN, B., MOLES, R. 2009. Assessment of total urban metabolism and metabolic inefficiency in an irish city-region. *Waste Management*, 29(10), 2765-2771.

CAMPOS, M., VELASCO, F., MARTÍNEZ, M. A., TORRALBA, J. M. 2004. Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(5), 811-819.

CERNEC, F., ZULE, J., MOZE, A., IVANUS, A. 2005. Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste Management and Research* 23, 106-112.

CHIANG, K., CHOU, P., HUA, C., CHIEN, K., CHEESEMAN, C. 2009. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 76-82.

CHOI, C. 1998. A study on the production of building materials by using foundry waste sand. *American Ceramic Society, Sidney Diamond Symposium*, 481-490. Sidney, 30 de Agosto al 3 de Septiembre de 1998

CHRISTOGEROU, A., KAVAS, T., PONTIKES, Y., KOYAS, S., TABAK, Y., ANGELOPOULOS, G. N. 2008. Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. *Ceramics International*, 35(1), 447-452.

CIE. 2010. The Center for Industrial Ecology, Yale University. Disponible en: <http://cie.research.yale.edu/> (último acceso: Enero 2012).

Comisión Europea. (2007). Integrated Pollution Prevention and Control. European Commission Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry.

Comisión Europea. 2008. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning *integrated pollution prevention and control*. *Official Journal of the European Communities* L 24/8 of 29.01.2008.

CORNELIS, G., JOHNSON, C. A., GERVEN, T. V., VANDECASTEELE, C. 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry*, 23(5), 955-976.

CORREIA, S. L., CURTO, K. A. S., HOTZA, D., SEGADAES, A. M. 2004. Using statistical techniques to model the flexural strength of dried triaxial ceramic bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9), 2813-2818.

CORREIA, S. L., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. 2004. Simultaneous optimization of linear firing shrinkage and water absorption of triaxial ceramic bodies using experiments design. *Ceramics International*, 30(6), 917-922.

CORREIA, S. L., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. 2005. Optimising mechanical strength and bulk density of dry ceramic bodies through mixture design. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio*, 44(1), 53-58.

CORREIA, S. L., OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. 2006. Properties of triaxial porcelain bodies: Interpretation of statistical modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11), 3356-3365.

CORREIA, S. L., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M. 2008. Predicting porosity content in triaxial porcelain bodies as a function of raw materials contents. *Journal of Materials Science*, 43(2), 696-701.

ÇORUH, S., ERGUN, O. N. 2006. Leaching characteristics of copper flotation waste before and after vitrification. *Journal of Environmental Management*, 81(4), 333-338.

COZ, A. 2001. Comportamiento ambiental de lodos de fundición estabilizados/solidificados. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria.

COZ, A., ANDRÉS, A., SORIANO, S., IRABIEN, A. 2004. Environmental behaviour of stabilized foundry sludge. *Journal of Hazardous Materials* B109, 95-104.

CRUZ, N., BRIENS, C., BERRUTI, F. 2009. Green sand reclamation using a fluidised bed with an attrition nozzle. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 45-52.

CULTRONE, G., SEBASTIÁN, E. Y DE LA TORRE, M.J. 2005. mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives. *Constr Build Mater*, 19:39-48.

CULTRONE, G., SEBASTIÁN, E. 2009. Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. *Construction and Building Materials*, 23(2), 1178-1184.

DAS, S. K., KUMAR, S., RAMACHANDRARAO, P. 2000. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Management*, 20(8), 725-729.

DEMIR, I. 2006. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Building and Environment*, 41(9), 1274-1278.

DEMIR, I. 2008. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Management*, 28(3), 622-627.

DEMIR, I., BASPINAR, M. S., ORHAN, M. 2005. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. *Building and Environment*, 40(11), 1533-1537.

DEMIR, I., ORHAN, M. 2003. Reuse of waste bricks in the production line. *Building and Environment*, 38(12), 1451-1455.

DENG, A., TIKALSKY, P. 2008. Geotechnical and leaching properties of flowable fill incorporating waste foundry sand. *Waste Management* 28, 2161-2170.

DOMÍNGUEZ, E. A., ULLMANN, R. (1996). Ecological bricks' made with clays and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, 11(2-4), 237-249.

DONDI, M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., RAIMONDO, M. 2002. Orimulsion fly ash in clay bricks - part 1: Composition and thermal behaviour of ash. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11), 1729-1735.

DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., VENTURI, I. 2002. Orimulsion fly ash in clay bricks - part 2: Technological behaviour of clay/ash mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11), 1737-1747.

DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., RUFFINI, A. 2002. Orimulsion fly ash in clay bricks - part 3: Chemical stability of ash-bearing products. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11), 1749-1758.

DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., ZANELLI, C. 2009. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Management*, 29(6), 1945-1951.

EC. 2005. Integrated Pollution Prevention and Control. European Commission Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry. May 2005.

EC. 2007. Integrated Pollution Prevention and Control. European Commission Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry. August 2007.

EL-DIDAMONY, H., ASSAL, H. H., HASSAN, H. S., ABD EL-GHAFOUR, N. G. 1998. The thermal behaviour of clay and calcareous clays containing different lime contents. *Industrial Ceramics*, 18(2), 91-98.

ELÍAS, X. 2005. Aspectos ambientales de la valorización de fangos de EDAR (I). *Residuos*, 83: 82-99.

ELÍAS, X. 2009. Reciclaje de residuos industriales. Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora. Xavier Elías. Ediciones Díaz de Santos. España.

ELWEN, M. M. 2000. Recycling of phosphogypsum by product in clay bricks. *Industrial Ceramics*, 20(1), 5-9.

EROL, M., KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY-MERİÇBOYU, A. 2008. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 418-425.

FATEMI, S., VARKANI, M.K., RANJBAR, Z., BASTANI, S. 2006. Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method. *Progress in Organic Coatings*, 55, 337-344.

FERNÁNDEZ ABAJO, M. 2000. Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos. Beralmar S.A. Beralmar. Terrassa. (España).

Ferryanto, L. Designing and analyzing experiments with mixtures. Disponible en <http://www.isixsigma.com/library/content/c090105a.asp> (último acceso: Diciembre 2011).

FIORE, S., ZANETTI, M. C. 2006). Industrial treatment processes for the recycling of green foundry sands. *3rd International Conference on Waste Management and the Environment, Waste Management 2006, WM06*, Malta, 21 a 23 de Junio de 2006.

FIORE, S., ZANETTI, M. C. 2008. Industrial treatment processes for recycling of green foundry sands. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(6), 435-438.

GIBBS, D., DEUTZ, P. 2007. Reflections on implementing industrial ecology through eco-industrial park development. *Journal of Cleaner Production*, 15(17), 1683-1695.

GOZÁLVIZ, J. M., GARCÍA-DÍAZ, J. C. 2006. Mixture design experiments applied to the formulation of colorant solutions. *Journal of Chemical Education*, 83(4), 647-650.

GUNEY, Y., AYDILEK, A. H., DEMIRKAN, M. M. 2006. Geoenvironmental behavior of foundry sand amended mixtures for highway subbases. *Waste Management*, 26(9), 932-945.

GUNEY, Y., SARI, Y. D., YALCIN, M., TUNCAN, A., DONMEZ, S. 2010. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. *Waste Management*, 30(8-9), 1705-1713.

HABIB, M. 2009. Effect of foliar application of Zn and Fe on wheat yield and quality. *African Journal of Biotechnology*, 8(24), 6795-6798.

HAMER, K., KARIUS, V. (2002). Brick production with dredged harbour sediments: an industrial-scale experiment. *Waste Management*, 22(5), 521-530.

Hyspalit. 2010. Disponible en www.hyspalit.es.

INE (Instituto Nacional de Estadística, 2007). Encuestas sobre la generación de residuos. Año 2007. (Nota de prensa de 29 de julio de 2009).

JORDÁN, M. M., ALMENDRO-CANDEL, M. B., ROMERO, M., RINCÓN, J. M. 2005. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 30(3-4), 219-224.

KANG, C. 1999. Red brick and methods for manufacturing the same. Patent US 005898010A.

KAVAS, T. 2006. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Building and Environment*, 41(12), 1779-1783.

KRAUS, R., NAIK, T., RAMME, B., KUMAR, R. 2009. Use of foundry silica-dust in manufacturing economical self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials* 23, 3439-3442.

KORHONEN J. 2004. Industrial Ecology in the strategic sustainable development model: strategic applications of industrial ecology. *J Clean Prod*, 12 (8-10): 809-823.

LAFHAJ, Z., SAMARA, M., AGOSTINI, F., BOUCARD, L., SKOCZYLAS, F., DEPELSENAIRE, G. 2008. Polluted river sediments from the north region of france: Treatment with Novosol[®] process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 22(5), 755-762.

LAURSEN, K., WHITE, T. J., CRESSWELL, D. J. F., WAINWRIGHT, P. J., BARTON, J. R. 2006. Recycling of an industrial sludge and marine clay as light-weight aggregates. *Journal of Environmental Management*, 80(3), 208-213.

LEWIS, H. 2005. Defining product stewardship and sustainability in the australian packaging industry. *Environmental Science and Policy*, 8(1), 45-55.

LIN, D. F., CHANG, W. C., YUAN, C., LUO, H. L. 2008. Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge. *Waste Management*, 28(3), 502-508.

LIN, K. L. (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1810-1816.

LIN, K. (2007). The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick. *Journal of Cleaner Production*, 15(18), 1755-1759.

LIN, K., CHIANG, K., LIN, D. 2006. Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 175-181.

LINDSAY, B., LOGAN, T. 2005. Agricultural reuse of foundry sand. *Journal Research Science Technology* 2, 3-12.

MAGALHÃES, J. M., SILVA, J. E., CASTRO, F. P., LABRINCHA, J. A. 2004. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2-3), 139-147.

MAGNANI ANDRADE, R., CAVA, S., NASCIMENTO SILVA, S., BASTOS SOLEDADE, L.E., ROSSI, C.C., LEITE, E.R., PASKOCIMAS, C.A., ARANA VARELA, J., LONGO, E. 2005. Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note. *Journal of Materials Processing Technology* 159, 125-134.

MEKKI, H., ANDERSON, M., BENZINA, M., AMMAR, E. 2008. Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 308-315.

MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A., LIRA, H. L., FERREIRA, H. C. 2005. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7), 1149-1158.

MENEZES, R.R., MALZAC NETO, H.G., SANTANA, L.N.L., LIRA, H.L., FERREIRA, H.S., NEVES, G.A. 2008. Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 3027-3039.

MENEZES, R.R., BRASILEIRO, M.I., GONÇALVEZ, W.P., SANTANA, L.N., NEVES, G.,A., FERREIRA, H.S., FERREIRA, H.C. 2009. Statistical design for recycling kaolin processing waste in the manufacturing of mullite-based ceramics. *Materials Research*, 12 (2), 201-209.

MERINO, I., ARÉVALO, L. F., ROMERO, F. 2007. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. *Waste Management*, 27(12), 1829-1844.

MESEGUER, S., SANFELIU, T., JORDÁN, M. 2009. Arcillas utilizadas en la formulación de pastas cerámicas en la industria de Castellón. Geomateriales. Materiales de construcción y desarrollo sostenible. T. Sanfeliu y M.M. Jordán (eds).

Minitab 15. www.minitab.com.

MONTEIRO, S. N., ALEXANDRE, J., MARGEM, J. I., SÁNCHEZ, R., VIEIRA, C. M. F. 2008. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Construction and Building Materials*, 22(6), 1281-1287.

MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. 2005. Effect of oily waste addition to clay ceramic. *Ceramics International*, 31(2), 353-358.

MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F., RIBEIRO, M. M., SILVA, F. A. N. 2007. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. *Construction and Building Materials*, 21(11), 2007-2011.

MONTERO, M. A., JORDÁN, M. M., HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S., SANFELIU, T. 2009. The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 46(4), 404-408.

NARDI, J.V., ACCHAR, W, HOTZA, D. 2004. Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response surface analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 375-379.

NIELSEN S.N. 2007. What has modern ecosystem theory to offer to cleaner production, industrial ecology and society? The views of an ecologist. *J Clean Prod*, 15(17): 1639-1653.

OCTAVE, S., THOMAS, D. 2009. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*, 91(6), 659-664.

OJEC. (1989). Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products. 89/106/EEC. *Official Journal of European Communities* L40 of 11.2.1989.

OJEC. (2003). European Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/EC (2003/33/CE). *Official Journal of the European Communities* L11/27 of 16.01.2003.

OJEC. (2008). Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning *integrated pollution prevention and control*. *Official Journal of the European Communities* L 24/8 of 29.01.2008.

OKADA, T., MATSUTOMO, T., OGAWA, M. 2010. Nanospace engineering of methylviologen modified hectorite-like layered silicates with varied layer charge density for the adsorbents design. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 539-545.

ÖZKAN, I., ÇOLAK, M., OYMAN. 2009. Characterization of waste clay from the sardes (salihli) placer gold mine and its utilization in floor-tile manufacture. *Applied Clay Science*, doi:10.1016/j.clay.2009.08.021.

PARK, H., RENE, E. R., CHOI, S., CHIU, A. S. F. 2008. Strategies for sustainable development of industrial park in Ulsan, south Korea—From spontaneous evolution to systematic expansion of industrial symbiosis. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 1-13.

PARTRIDGE, B., ALLEMAN, J., FOX, P., MAST, D. 1998. Performance evaluation of highway embankment constructed with waste foundry sand. *Transportation Research Record*, 55-63.

PEACHEY, B. 2008. Environmental stewardship—What does it mean? *Process Safety and Environmental Protection*, 86(4), 227-236.

PINATTI, D. G., CONTE, R. A., BORLINI, M. C., SANTOS, B. C., OLIVEIRA, I., VIEIRA, C. M. F., ET AL. 2006. Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(3), 305-310.

PONTIKES, Y., CHRISTOGEROU, A., ANGELOPOULOS, G. N., ESPOSITO, L., TUCCI, A. (2004). On the addition of soda-lime scrap glass for the production of heavy clay ceramics. *C e Ca*, 34(5-6), 199-206.

PONTIKES Y., ESPOSITO L., TUCCI A. Y ANGELOPOULOS G.N. 2007. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda-lime-silica waste glass admixture. *J Eur Ceram Soc* 27: 1657-1663.

RIFAI, S. M., MILLER, C. J. 2009. Theoretical assessment of increased tensile strength of fibrous soil undergoing desiccation. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 135(12), 1857-1862.

SAKAMOTO, N., KAJI, S., YAMASHITA, Y. 1996. Brick manufacturing by use of inorganic industrial waste. Application of foundry sand. *Fukuoka-ken Kogyo Gijutsu Senta* 7, 111-116.

SAMARA, M., LAFHAJ, Z., CHAPISEAU, C. 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 701-710.

SHIH, P., WU, Z., CHIANG, H. 2004. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management*, 24(10), 1043-1047.

SHOVAL, S., ZLATKIN, O. 2010. Climatic changes during the pliocene as observed from climate-sensitive rocks and clay minerals of the sedom formation, the dead sea basin. *Clay Minerals*, 44(4), 469-486.

SIDDIQUE, R., NOUMOWE, A. 2008 Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. *Resources, Conservation and Recycling* 53, 27-35.

SIDDIQUE, R., DE SCHUTTER, G., NOUMOWE, A. 2009. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Material* 23, 976-980.

SIDDIQUE, R., KAUR, G., RAJOR, A. 2010. Waste foundry sand and its leachate characteristics. *Resources, Conservation and Recycling*. Doi: 10.1016/j.resconrec.2010.04.006.

SOHLING, U., RUF, F., SCHURZ, K., EMMERICH, K., STEUDEL, A., SCHUHMANN, R., ET AL. 2010. Natural mixture of silica and smectite as a new clayey material for industrial applications. *Clay Minerals*, 44(4), 525-537.

SOKKA, L., PAKARINEN, S., MELANEN, M. 2009. Industrial symbiosis contributing to more sustainable energy use – an example from the forest industry in Kymenlaakso, Finland. *Journal of Cleaner Production*, In Press, Corrected Proof .

SOLVASON, C. C., CHEMMANGATTUVALAPPIL, N. G., ELJACK, F. T., EDEN, M. R. 2009. Efficient visual mixture design of experiments using property clustering techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2245-2256.

SOUZA, A. J., PINHEIRO, B. C. A., HOLANDA, J. N. F. 2010. Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. *Journal of Environmental Management*, 91(3), 685-689.

SOUZA, G. P., HOLANDA, J. N. F. 2004. Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies. *Ceramics International*, 30(1), 99-104.

SOUZA, G. P., SANTOS, R. S., HOLANDA, J. N. F. 2003. *Recycling of a petroleum waste in ceramic bodies*, 416-418.

SUTCU, M., AKKURT, S. 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International*, 35(7), 2625-2631.

TIKALSKY, P., GAFFNEY, M., REGAN, R. 2000. Properties of controlled low-strength material containing foundry sand. *ACI Materials Journal* 97, 698-702.

TONG X. Y R. LIFSET. 2007. International copper flow network: A blockmodel analysis. *Ecol Econ*, 61(2-3): 345-354

TORRES, P., FERNANDES, H. R., AGATHOPOULOS, S., TULYAGANOV, D. U., FERREIRA, J. M. F. 2004. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11), 3177-3185.

TORRES, P., FERNANDES, H. R., OLHERO, S., FERREIRA, J. M. F. 2009. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(1), 23-30.

TURGUT, P., MURAT ALGIN, H. 2007. Limestone dust and wood sawdust as brick material. *Building and Environment*, 42(9), 3399-3403.

TURGUT, P., YESILATA, B. 2008. Physico-mechanical and thermal performances of newly developed rubber-added bricks. *Energy and Buildings*, 40(5), 679-688.

USLU, T., AROL, A. I. 2004. Use of boron waste as an additive in red bricks. *Waste Management*, 24(2), 217-220.

VEGAS, I., IBAÑEZ, J. A., SAN JOSÉ, J. T., URZELAI, A. 2008. Construction demolition wastes, waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction. *Waste Management*, 28(3), 565-574.

VIEIRA C.M., SOARES T.M., SÁNCHEZ R. Y MONTEIRO S. 2004. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Mat Sci Eng A*, 373:115-121.

VIEIRA, C. M. F., ANDRADE, P. M., MACIEL, G. S., VERNILLI JR., F., MONTEIRO, S. N. 2006. Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. *Materials Science and Engineering A*, 427(1-2), 142-147.

VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. 2009. Incorporation of solid wastes in red ceramics - an updated review. *Revista Materia*, 14(3), 881-905.

WANG, G. 2009. Consolidation of soft clay foundations reinforced by stone columns under time-dependent loadings. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 135(12), 1922-1931.

YONG, R. N., OUHADI, V. R., GOODARZI, A. R. 2009. Effect of Cu^{2+} ions and buffering capacity on smectite microstructure and performance. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 135(12), 1981-1985.

YUAN, Z., SHI, L. 2009. Improving enterprise competitive advantage with industrial symbiosis: Case study of a smeltery in china. *Journal of Cleaner Production*, 17(14), 1295-1302.

YURDUSEV, M. A., KUMANLIOĞLU, A. A., ABALI, Y., ZEYBEK, M. S. 2009. Neural extension of experimental data to investigate using phosphogypsum in light brick production. *Construction and Building Materials*, 23(5), 1871-1877.

ZANETTI, M., GODIO, A. 2006. Recovery of foundry sands and iron fractions from an industrial waste landfill. *Resources, Conservation and Recycling*, 48(4), 396-411.

ZANETTI, M.C., FIORE, S. 2002. Foundry processes: the recovery of green moulding sands for core operations. *Resources, Conservation and Recycling* 38, 243-254.

ZANETTI, M., FIORE, S. 2003. Foundry waste recycling in moulding operations and in the ceramic industry. *Waste Management & Research*. 21, 235-242.

ZANETTI, M., GODIO, A. 2006. Recovery of foundry sands and iron fractions from an industrial waste landfill. *Resources, Conservation and Recycling* 48, 396-411.

ZIMMER, A., BERGMANN, C. P. 2007. Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Management*, 27.

SANCHEZ SANTILLÁN, P. 2012 Modelado del comportamiento tecnológico en base a diseño estadístico de experimentos de mezcla de tres productos ceramicos incorporando dos materias primas alternativas, arena de fundición/ferrosita .

ANEXOS

TABLAS ANOVA PARA EL RESTO DE CATIONES LIXIVIADOS

Tabla 28. Análisis de varianza ANOVA para el Níquel

Ni				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	0	0	0,954
	A2	0	0	0,86
	A3	0	0,37	0,363
Quadratic	A1	0	0	0,844
	A2	0	0	0,877
	A3	0	0	0,798
Spec Cubic	A1	0	0	0,917
	A2	0	0	0,517
	A3	0	0	0,871
full cubic	A1	0	0	0,76
	A2	0	1,13	0,438
	A3	0	0	0,948
Spec quartic	A1	0	0	0,76
	A2	0	1,13	0,488
	A3	0	0	0,948
full quartic	A1	0	0	0,846
	A2	0	14,42	0,2
	A3	0	0	0,893

Tabla 29. Análisis de varianza ANOVA para el Cobre

Cu				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	0	0	0.882
	A2	0	0	0.781
	A3	0	0	0.431
Quadratic	A1	0	0	0.723
	A2	0	0	0.814
	A3	0	0	0.625
Spec Cubic	A1	0	0	0.834
	A2	0	0	0.870
	A3	0	5.04	0.315
full cubic	A1	0	0	0.860
	A2	0	0	0.608
	A3	0	0	0.479
Spec quartic	A1	0	0	0.860
	A2	0	0	0.808
	A3	0	0	0.479
full quartic	A1	0	0	0.906
	A2	0	0	0.704
	A3	0	0	0.554

Tabla 30. Análisis de varianza ANOVA para el Zinc

Zn				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	0	0	0.711
	A2	0	3.94	0.222
	A3	0	0	0.659
Quadratic	A1	0	0	0.965
	A2	0	3.78	0.327
	A3	0	13.06	0.137
Spec Cubic	A1	0	0	0.783
	A2	0	0.49	0.435
	A3	0	17.59	0.102
full cubic	A1	0	0	0.919
	A2	0	1.31	0.434
	A3	0	28.58	0.046
Spec quartic	A1	0	0	0.919
	A2	0	1.31	0.434
	A3	0	28.58	0.048
full quartic	A1	0	0	0.856
	A2	0	0	0.526
	A3	0	25.05	0.083

Tabla 31. Análisis de varianza ANOVA para el Arsénico

As				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	77.51	81.92	0
	A2	0	16.90	0.031
	A3	70.90	75.11	0
Quadratic	A1	84.94	90.15	0
	A2	0	33.23	0.01
	A3	83.24	85.29	0
Spec Cubic	A1	86.16	91.03	0
	A2	0	31.92	0.018
	A3	84.01	85.78	0
full cubic	A1	86.50	91.56	0
	A2	0	31.14	0.036
	A3	91.36	93.96	0
Spec quartic	A1	86.50	91.56	0
	A2	0	31.14	0.036
	A3	91.36	93.96	0
full quartic	A1	86.35	91.20	0
	A2	0	29.38	0.054
	A3	91.24	94.35	0

Tabla 32. Análisis de varianza ANOVA para el Cadmio

Cd				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	0	0	0.957
	A2	0	0	0.495
	A3	9.05	22.91	0.01
Quadratic	A1	0	0	0.741
	A2	0	0	0.554
	A3	0	21.02	0.055
Spec Cubic	A1	0	2.01	0.403
	A2	0	0	0.507
	A3	0	17.55	0.102
full cubic	A1	0	2.61	0.403
	A2	0	0	0.531
	A3	0	31.55	0.034
Spec quartic	A1	0	2.61	0.403
	A2	0	0	0.531
	A3	0	31.55	0.034
full quartic	A1	0	0	0.472
	A2	0	3.14	0.403
	A3	0	31.10	0.045

Tabla 33. Análisis de varianza ANOVA para el Bario

Ba				
Ecuación	Arcilla	R ² (pred)	R ² (adj)	P-valor
lineal	A1	48.80	58.09	0
	A2	33.31	40.81	0
	A3	59.96	66.11	0
Quadratic	A1	94.09	94.48	0
	A2	46.59	51.52	0
	A3	73.76	81.52	0
Spec Cubic	A1	93.71	94.85	0
	A2	54.42	58.25	0
	A3	72.13	81.06	0
full cubic	A1	93.79	95.58	0
	A2	55.78	66.48	0
	A3	74.26	83.47	0
Spec quartic	A1	93.79	95.58	0
	A2	55.78	66.48	0
	A3	74.26	83.47	0
full quartic	A1	96.06	97.46	0
	A2	57.11	72.36	0
	A3	76.69	84.98	0

