



PREDICCIÓN DE PROPIEDADES EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS EN BASE CEMENTO

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctora por la Universidad de Cantabria

Marta Sebastiá García

Directores de Tesis:
Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías
Dr. Iñaki Fernández Olmo

Febrero, 2016



Universidad de Cantabria

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación**

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

**Predicción de propiedades en la gestión de
residuos en base cemento**

**Prediction of properties in cement-based waste
management**

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor
por la Universidad de Cantabria**

Programa de Doctorado en Ingeniería Química

Marta Sebastián García

Directores de Tesis

Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías
Dr. Iñaki Fernández Olmo

Febrero, 2016

RESUMEN

Entre las diferentes alternativas en la gestión de residuos industriales existen dos vías que requieren la utilización de materiales en base cemento; la vía más recomendable es la reutilización de los mismos, considerándolos como productos secundarios incorporados junto al cemento como materiales de construcción alternativos; la segunda vía sería mediante la estabilización/solidificación (E/S) de estos residuos previa al vertido para reducir la movilidad de los contaminantes presentes en el residuo. En ambos sistemas, los residuos o productos secundarios son añadidos al cemento con el fin de obtener unas características específicas en el producto final como controlar el tiempo de fraguado, aumentar la resistencia, reducir el coste o, en el caso de residuos solidificados, proteger el medio ambiente controlando el lixiviado de contaminantes. Sin embargo, estas adiciones pueden tener un efecto importante, variable y difícil de predecir en la calidad de los productos formulados con base cemento.

El desarrollo y diseño de sistemas cemento/residuo es complicado debido a varios factores, entre otros a:

- La existencia de numerosos materiales cementicios y puzolánicos, que pueden ser combinados de diferentes formas resultando un amplio intervalo de propiedades y costes.
- Las complejas interacciones entre los componentes del material cementicio.

El uso del modelado mecanístico convencional y técnicas de análisis de datos para predecir los efectos de las interacciones en los sistemas cemento/residuo es limitado debido al escaso conocimiento de los complejos mecanismos y de las interacciones entre los componentes. El diseño de sistemas cemento/residuo sin la consideración de estos factores puede tener consecuencias perjudiciales como: dificultades en el manejo, baja resistencia, deterioro antes de tiempo o contaminantes no correctamente inmovilizados en el caso de la solidificación de residuos peligrosos.

Por ello, los sistemas cemento/residuo suelen ser desarrollados intensivamente en el laboratorio antes de su aplicación a gran escala. Esto incluye la preparación en el laboratorio de distintas muestras usando diferentes formulaciones seguida de distintos períodos de curado y test. Estos pasos son repetidos hasta que se obtienen las propiedades deseadas. El desarrollo de modelos sencillos que pudieran predecir el comportamiento de

estos complejos sistemas cemento/residuo permitiría avanzar en el diseño de formulaciones adecuadas que cumplan con los requisitos de las propiedades deseadas.

El objetivo de esta tesis doctoral es la recogida de datos sobre mezclas cemento/residuo extraídos de la bibliografía existente, organizados en una base de datos, "MONOLITH", para la extracción selectiva de información de determinados sistemas cemento/residuo que pueda ser alimentada para el entrenamiento de redes neuronales diseñadas para la predicción de propiedades finales de los sistemas cemento/residuo.

Las redes de análisis neuronal son un tipo de procesador cuya arquitectura está basada en el sistema nervioso y más concretamente en el cerebro humano. El cerebro humano es capaz de llegar a difíciles conclusiones ante situaciones nuevas mediante la asociación de estas situaciones con experiencias anteriores similares. Es este tipo de patrón de reconocimiento el que las redes neuronales tratan de emular. Las redes neuronales están compuestas por un número de celdas, cada una de las cuales recibe y pasa información a otra celda a través de distintas conexiones. En general, las celdas están organizadas en capas, existiendo una o varias capas de celdas ocultas entre la entrada y la salida.

El entrenamiento de la red neuronal consiste en presentar varias veces a dicha red las variables de entrada y de salida hasta que sea capaz de predecir las de salida por sí misma con el mínimo error posible. Una vez concluido el entrenamiento, la red será capaz de predecir variables de salida partiendo de valores de las variables de entrada distintos a las que se le presentaron. De este modo, el análisis neuronal se muestra como una técnica adecuada para modelar sistemas complejos no lineales.

Los sistemas cemento/residuo estudiados son los siguientes:

- Cemento/cenizas volantes: la adición de cenizas volantes de combustión de carbón a cementos y hormigones es una práctica común. Si bien es necesario tener en cuenta que una de las principales propiedades de los cementos y hormigones, la resistencia a compresión, está íntimamente relacionada con la composición de los mismos. Se aplicarán redes de análisis neuronal para la predicción de la resistencia a compresión a 28 días de curado de cementos y

hormigones. De este modo, se podrá concluir la influencia de las variables de composición de los sistemas cemento/residuo en las propiedades predichas.

- Cemento con polvo de acería: en este caso, se parte de datos de mezclas cemento/polvo de acería de horno de arco eléctrico realizadas con el fin de estabilizar/solidificar el residuo. Sin embargo, a pesar del tratamiento del residuo mediante E/S, existen metales pesados (cadmio, cromo y plomo) en el lixiviado del ensayo TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Las redes de análisis neuronal se utilizarán para modelar tanto el pH como la concentración de metales en el lixiviado resultante de dicho ensayo, su dependencia de la composición de la mezcla residuo/cemento/aditivos y el cumplimiento de los límites del ensayo TCLP.

Se demostrará para ambos casos de estudio la viabilidad de emplear redes neuronales artificiales para la predicción de las propiedades estudiadas, y las ventajas respecto al empleo de técnicas lineales como la regresión lineal múltiple.

ABSTRACT

Different alternatives for industrial waste management are technically available. Among these, there are two ways that require the use of cement-based materials. The most recommendable one is to reuse the industrial wastes considering them as secondary materials that can be used as cement additions in alternative construction materials; the second way is the stabilization/solidification (S/S) of these wastes prior to landfill in order to reduce the mobility of the pollutants contained in the waste. In both systems, wastes and secondary materials are added to cement to reach specific characteristics in the final product, such as controlling setting time, increasing strength, reducing costs or, in case of solidified wastes, protecting the environment by controlling the release of pollutants. However, these additions can have an important impact, difficult to predict, in the quality of the cement-based products.

The development and design of cement/waste systems is complicated due to several factors, such as:

- The existence of numerous cementitious and pozzolanic materials, which can be combined in different ways resulting in a wide range of properties and costs.
- The complex interactions between components of the cementitious material.

The use of conventional mechanistic modeling and data analysis techniques to predict the effects of interactions in the cement/waste systems is limited due to poor knowledge of the complex mechanisms and interactions between components. The design of cement/waste systems without considering these factors can have detrimental consequences such as: difficulties in handling, low strength, early deterioration or, in case of hazardous waste solidification, inadequate immobilization of pollutants.

Therefore, the cement/waste systems are usually developed intensively in the laboratory before large-scale application. This includes the preparation in laboratory of samples using different formulations followed by different curing and test periods. These steps are repeated until the desired properties are reached. The development of simple models that could predict the behavior of these complex cement/waste systems would allow to design suitable formulations that fulfill the requirements of the desired properties.

The aim of this PhD thesis is to collect cement/waste mixtures data extracted from existing bibliography, organized in a database called "MONOLITH", for the selective extraction of certain cement/waste systems information that can be used for training neural networks designed for predicting the final properties of cement/waste systems.

Neural networks are a type of analysis processor whose architecture is based on the nervous system and particularly on the human brain. The human brain is able to reach difficult conclusions to new situations by associating these situations with similar experiences. Neural networks try to emulate this type of pattern recognition. Neural networks consist of a number of cells, each cell receives and sends information to another one through different connections. In general, cells are organized into layers, having one or more layers of hidden cells between the inlet and the outlet.

The training of the neural network consists in presenting several times input and output variables to the network until it will be able to predict the output itself with a minimum error. Once training is completed, the network will be able to predict the output variables from input variables values that are different from the ones that were used during the training. Thus, neural network analysis is shown as a suitable technique for modeling complex nonlinear systems.

The studied cement/waste systems are:

- Cement/fly ashes: the addition of fly ashes from coal combustion to cement and concrete is a common practice. One of the main mechanical properties of cement and concrete, compressive strength, is closely related to their composition. Neural networks models for prediction of cement and concrete compressive strength after 28 days of curing are applied. Thus, it will be possible to conclude the influence of cement/waste composition variables on the predicted properties.
- Cement/electric arc furnace dust: in this case, electric arc furnace dust stabilized/solidified with cement composes the database. However, despite the treatment of the waste by S/S, there are still significant amounts of heavy metals (cadmium, chromium and lead) in the leachate from the TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Neural networks will be used to model both the pH and the concentration of metals in the leachate resulting from such a test,

its dependence on the waste/cement/additives mixture composition and the compliance with the limits of the TCLP test.

It will be shown, for both cases, the feasibility of using artificial neural networks for predicting the studied properties and the benefits of it comparing to linear techniques such as multiple linear regression.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Clasificación de residuos industriales	3
1.1.1. Regulación y Catalogación de los residuos peligrosos en la Unión Europea	4
1.2. Gestión de residuos	8
1.2.1. Política de la UE en materia de gestión de residuos	8
1.2.2. Gestión de residuos basada en cemento	12
1.2.2.1. <i>Reutilización en materiales de construcción</i>	12
1.2.2.2. <i>Estabilización/Solidificación (E/S) previa al vertido</i>	14
1.3. Procedimientos para evaluar las propiedades de los residuos reutilizados ó E/S	16
1.3.1. Residuos E/S. Propiedades medioambientales: ensayos de lixiviación de conformidad	18
1.3.2. Residuos reutilizados. Propiedades mecánicas: ensayos de resistencia a compresión.....	20
1.4. Polvo de acería	22
1.4.1. Generación de polvo de acería	22
1.4.2. Características de los polvos de acería.....	26
1.4.3. Gestión actual de los polvos de acería	30
1.5. Cenizas volantes de centrales termoeléctricas	34
1.5.1. Generación de cenizas volantes	34
1.5.2. Características de las cenizas volantes.....	37
1.5.3. Gestión actual de las cenizas volantes	39
2. REDES NEURONALES	43
2.1. Definición y fundamentos	45

2.2. Diseño y estructura.	48
2.2.1. Arquitectura MULTILAYER PERCEPTRON (MLP)	52
2.2.2. Algoritmos de entrenamiento	53
2.2.3. Mecanismos de entrenamiento	54
2.2.4. Capacidad de generalización y sobreaprendizaje	55
2.3. Aplicaciones de redes neuronales.	59
2.3.1. Aplicaciones en el campo de la predicción de propiedades mecánicas de sistemas cemento/residuo	63
2.3.2. Aplicaciones en el campo de la predicción de propiedades medioambientales de sistemas cemento/residuo	70
3. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS.	75
4. METODOLOGÍA DE TRABAJO	79
4.1. Base de datos MONOLITH	81
4.2. Características del software empleado	88
4.3. Parámetros estadísticos para evaluar el desempeño de los modelos	100
4.4. Predicción de propiedades mecánicas en sistemas cenizas volantes/cemento	102
4.4.1. Selección de casos	102
4.4.2. Diseño de la red	105
4.4.2.1. <i>Diseños de red empleando el total del conjunto de casos de la base de datos</i>	106
4.4.2.2. <i>Diseños de red empleando casos restringidos por las Normas Europeas para cemento y hormigones</i>	117
4.5. Predicción de propiedades medioambientales en sistemas polvo de acería/cemento	123
4.5.1. Selección de casos	123
4.5.2. Diseño de la red	128

5. RESULTADOS	139
5.1. Sistemas cenizas volantes/cemento	141
5.1.1. Predicción de la resistencia a compresión empleando todos los casos de la base de datos cenizas volantes/cemento	141
5.1.2. Predicción de la resistencia a compresión empleando casos restringidos por las Normas Europeas para cemento y hormigones	154
5.2. Sistemas polvo de acería/cemento	167
5.2.1. Predicción de la concentración de metales (Cr, Cd, y Pb) y pH del lixiviado TCLP	167
5.2.1.1. <i>Predicción del pH del lixiviado</i>	167
5.2.1.2. <i>Predicción de la concentración de cadmio en el lixiviado</i>	170
5.2.1.3. <i>Predicción de la concentración de cromo en el lixiviado</i>	176
5.2.1.4. <i>Predicción de la concentración de plomo en el lixiviado</i>	182
5.2.1.5. <i>Resumen del desempeño de los modelos de red neuronal para la predicción de la concentración de metales y pH en el ensayo TCLP y comparación frente a un modelo lineal</i>	189
5.2.2. Predicción cualitativa: cumplimiento del ensayo TCLP	191
6. CONCLUSIONES	195
7. BIBLIOGRAFÍA	199
ANEXO I. Publicaciones	221
ANEXO II. Listado de figuras	243
ANEXO III. Listado de tablas	251

1. INTRODUCCIÓN



1.1. Clasificación de residuos industriales

Cada vez es mayor el volumen de residuos que se generan a nivel global, y cada vez menos la capacidad del planeta para asimilarlos. Son muchos los datos que alertan de la gravedad de la situación y de la necesidad de actuar, por ello cada vez cobran más importancia aquellas políticas que tratan de disociar el crecimiento económico de la generación de residuos. El abandono o la gestión inadecuada de los residuos producen impactos notables en los medios receptores, y pueden provocar contaminación en el agua, en el suelo, en el aire, contribuir al cambio climático y afectar a los ecosistemas y a la salud humana. En cambio, cuando los residuos se gestionan de forma adecuada se pueden convertir en recursos que contribuyan al ahorro de materias primas y garantizan la sostenibilidad económica, con un efecto positivo sobre la conservación de los recursos naturales y los ecosistemas.

La definición legal de residuo industrial en España (Ley 22/2011) hace referencia a residuos resultantes de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial.

Los residuos industriales se suelen clasificar en dos grupos con vistas a su gestión posterior: (i) los que por su composición son asimilables, a efectos de eliminación o tratamiento, a los residuos domésticos y comerciales incluyendo los sólidos inertes, y (ii) aquellos que por su composición y estado físico precisan de tratamientos específicos, denominándose residuos peligrosos.

En España, la producción de residuos industriales generados, por actividad económica CNAE-2009, en 2012 fue de 42,8 MMt de las cuales 1,4 MMt fueron de residuos peligrosos. La tendencia en la producción general de residuos industriales muestra una tendencia a la baja puesto que en 2010 la cifra fue de 50,5 MMt, sin embargo, la cantidad de residuos peligrosos generados se mantiene.

En la Tabla 1.1. se muestra la producción de residuos procedentes de actividades industriales en España en el año 2010 por comunidades autónomas (último periodo detallado en el Instituto Nacional de Estadística). Tal y como puede observarse, las principales comunidades generadoras de residuos peligrosos son Cataluña, País Vasco y Comunidad Valenciana.

Tabla 1.1. Residuos industriales generados por comunidades autónomas en el año 2010 (miles de toneladas)

	NO PELIGROSOS	PELIGROSOS	TOTAL
Andalucía	2.693,53	91,87	2.785,39
Aragón	1.960,28	26,23	1.986,51
Asturias, Principado de	2.334,11	82,89	2.417,00
Balears, Illes	229,96	3,17	233,13
Canarias	89,25	6,29	95,54
Cantabria	445,34	50,13	495,46
Castilla y León	29.350,86	81,78	29.432,64
Castilla - La Mancha	891,90	72,48	964,38
Cataluña	2.492,14	332,96	2.825,10
Comunitat Valenciana	2.212,90	212,69	2.425,60
Extremadura	280,39	25,85	306,24
Galicia	2.710,32	52,64	2.762,96
Madrid, Comunidad de	779,71	70,70	850,41
Murcia, Región de	320,82	51,36	372,19
Navarra, Comunidad Foral de	588,18	23,23	611,41
País Vasco	1.639,54	201,70	1.841,24
Rioja, La	138,18	7,92	146,09
TOTAL	49.157,42	1.393,88	50.551,29

1.1.1. Regulación y Catalogación de los residuos peligrosos en la Unión Europea

La regulación europea de residuos ha llevado a cabo un amplio proceso de mejora y actualización desde los años 70 del siglo pasado que ha concluido con la Directiva Marco de Residuos 2008/98/CE por la que quedan derogadas las Directivas 75/439/CEE, 91/689/CEE y 2006/12/CEE a partir del 12 de septiembre de 2010 [1].

La presente Directiva establece un marco jurídico para el tratamiento de los residuos en la Unión Europea (UE). Su objetivo es proteger el medio ambiente y la salud humana enfatizando la importancia de utilizar unas técnicas adecuadas de gestión, recuperación y reciclado de residuos para reducir la presión sobre los recursos y mejorar su uso.

En su Artículo 3, la Directiva 2008/98/CE [2] define residuo como “cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o

la obligación de desprenderse”, siendo un residuo peligroso aquel “que presenta una o varias de las características peligrosas enumeradas en el Anexo III”.

Por otro lado, el Artículo 5 introduce el concepto de subproducto como una sustancia u objeto, resultante de un proceso de producción, cuya finalidad primaria no sea la producción de esa sustancia u objeto. Esta sustancia u objeto puede ser considerada como subproducto y no como residuo con arreglo al artículo 3, únicamente si se cumplen las siguientes condiciones:

- a) es seguro que la sustancia u objeto va a ser utilizado ulteriormente;
- b) la sustancia u objeto puede utilizarse directamente sin tener que someterse a una transformación ulterior distinta de la práctica industrial normal;
- c) la sustancia u objeto se produce como parte integrante de un proceso de producción; y
- d) el uso ulterior es legal, es decir la sustancia u objeto cumple todos los requisitos pertinentes para la aplicación específica relativos a los productos y a la protección del medio ambiente y de la salud, y no producirá impactos generales adversos para el medio ambiente o la salud humana.

En su Artículo 7, la Directiva 2008/98/CE hace referencia a la clasificación de residuos como peligrosos y no peligrosos según la Lista Europea de Residuos (LER) establecida en la Decisión 2000/523/CE. En este mismo artículo, se sientan las bases para una posterior actualización de dicha lista de residuos, indicándose que la lista siempre incluirá a los residuos peligrosos y tendrá en cuenta el origen y la composición de los residuos y, cuando sea necesario, los valores límite de concentración de las sustancias peligrosas. La lista de residuos será vinculante para la determinación de los residuos que han de considerarse residuos peligrosos. La inclusión de una sustancia u objeto en la lista no significará que deba considerarse residuo en todas las circunstancias. Una sustancia u objeto se considerará residuo únicamente cuando corresponda a la definición del artículo 3.

Asimismo, y como marca la definición de residuos peligrosos en el Artículo 3, se podrá considerar un residuo como peligroso cuando, aunque no figure como tal en la lista de residuos, presente una o más de las características indicadas en el Anexo III de la Directiva 2008/98/CE.

De acuerdo a la futura actualización de la lista de residuos ya avanzada en este artículo 7, el 1 de junio de 2015 entra en vigor una nueva normativa en materia de clasificación de la peligrosidad:

- Reglamento 1357/2014 de la Comisión de 18 de diciembre de 2014 por el que se sustituye el Anexo III de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los residuos.
- Decisión de la Comisión 2014/955/UE de 18 de diciembre de 2014 por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE, sobre la lista de residuos, de conformidad con la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

Los diferentes residuos de la lista se clasifican mediante códigos de 6 cifras, agrupándose en subcapítulos de 4 cifras y capítulos de 2 cifras asociados al origen de los residuos. En total, los residuos se clasifican en los 20 capítulos de dos cifras. Los residuos peligrosos son señalados con un asterisco.

La Decisión de la Comisión introduce novedades en cuanto a la denominación y definición de las características de peligrosidad. En el caso de los residuos a los que se les podrían asignar códigos de residuos peligrosos y códigos de residuos no peligrosos, se considerarán peligrosos [3]:

- Si el residuo contiene sustancias peligrosas que le confieren una o varias de las características de peligrosidad HP 1 a HP 8 y/o HP 10 a HP 15 indicadas en el anexo III de la Directiva 2008/98/CE.
- La característica de peligrosidad puede evaluarse basándose en la concentración de las sustancias presentes en el residuo (anexo III de la Directiva 2008/98/CE), o realizando un ensayo conforme al Reglamento (CE) nº 440/2008.
- Los residuos que contengan dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF), DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano), clordano, hexaclorociclohexanos (incluido el lindano), dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, clordecona, aldrina, pentaclorobenceno, mirex, toxafeno, hexabromobifenilo y/o PCB en concentraciones superiores a los límites indicados en el anexo IV del Reglamento (CE) nº 850/2004.
- Los límites de concentración definidos en el anexo III de la Directiva 2008/98/CE no se aplicarán a las aleaciones de metales puros en forma maciza (no contaminadas con sustancias peligrosas).

La Directiva 2008/98/CE se ha traspuesto en España mediante la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados que, adicionalmente a los contenidos de la Directiva 2008/98/CE, ha introducido elementos básicos de la gestión de suelos contaminados. El Artículo 3 de la Ley 22/2011 define residuo peligroso como aquel que presenta una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III, y aquél que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido [4].

Al igual que la Directiva Marco de Residuos 2008/98/CE, la Ley 22/2011 introduce en su Artículo 4 la definición de subproducto.

El Artículo 6 de la Ley 22/2011 da las directrices para la determinación de los residuos como peligrosos y no peligrosos. Esta clasificación se hará de conformidad con la Lista Europea de Residuos (LER) establecida en la Decisión 2000/532/CE de la Comisión, de 3 de mayo de 2000 (actualmente derogada por la Decisión de la Comisión 2014/955/UE). Sin embargo, por orden del Ministro de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, previa consulta a la Comisión de coordinación en materia de residuos, se podrá reclasificar un residuo en los siguientes términos, conforme, en su caso, a los procedimientos previstos en el artículo 7 de la Directiva 2008/98/CE:

- a) Se podrá considerar un residuo como peligroso cuando, aunque no figure como tal en la lista de residuos, presente una o más de las características indicadas en el anexo III (modificado por el Reglamento 1357/2014, de 18 de diciembre por el que se modifica el anexo III de la Directiva 2008/98 /CE).
- b) Se podrá considerar un residuo como no peligroso cuando se tengan pruebas de que un determinado residuo que figure en la lista como peligroso, no presenta ninguna de las características indicadas en el anexo III (modificado por el Reglamento 1357/2014, de 18 de diciembre por el que se modifica el anexo III de la Directiva 2008/98 /CE).

1.2. Gestión de residuos

1.2.1. Política de la UE en materia de gestión de residuos

Europa ha disfrutado de muchas décadas de crecimiento en términos de prosperidad y bienestar sobre la base de un uso intensivo de los recursos. Pero hoy se enfrenta al desafío doble de, por un lado, estimular el crecimiento necesario para proporcionar empleo y bienestar a sus ciudadanos y, por otro, garantizar que la calidad de ese crecimiento redunde en un futuro sostenible.

En la Unión Europea desechemos cada año 2.700 millones de toneladas de residuos, de los cuales 98 millones de toneladas son residuos peligrosos. Como promedio, solo el 40% de nuestros residuos sólidos se reutilizan o reciclan; el resto se descarga en vertederos o se incinera. En su conjunto, la generación de residuos se mantiene estable en la Unión Europea, pero siguen aumentando los flujos de algunos residuos, tales como los residuos de construcción y demolición, los fangos de depuración o los desechos marinos [5].

La mejora de la gestión de los residuos permite utilizar mejor los recursos y puede crear nuevos mercados y empleos, así como promover una menor dependencia de las importaciones de materias primas y un menor impacto sobre el medio ambiente. Para que los residuos se conviertan en recursos que vuelven a incorporarse al sistema productivo como materia prima, su reutilización y reciclado deben ocupar un lugar prioritario.

La política actual de la UE en materia de residuos se basa en la "jerarquía de residuos". Así, en su Artículo 4, la Directiva 2008/98/CE establece la jerarquía de residuos que servirá de orden de prioridad en la legislación y la política de prevención en la gestión de residuos:

- a) Prevención: medidas adoptadas antes de que una sustancia, material o producto se haya convertido en residuo, para reducir:
 - la cantidad de residuo, incluso mediante la reutilización de los productos o el alargamiento de la vida útil de los productos;
 - los impactos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana de la generación de residuos, o
 - el contenido de sustancias nocivas en materiales y productos;

- b) Preparación para la reutilización: la operación de valorización consistente en la comprobación, limpieza o reparación, mediante la cual productos o componentes de productos que se hayan convertido en residuos se preparan para que puedan reutilizarse sin ninguna otra transformación previa.
- c) Reciclado: toda operación de valorización mediante la cual los materiales de residuos son transformados de nuevo en productos, materiales o sustancias, tanto si es con la finalidad original como con cualquier otra finalidad. Incluye la transformación del material orgánico, pero no la valorización energética ni la transformación en materiales que se vayan a usar como combustibles o para operaciones de relleno.
- d) Otro tipo de valorización, por ejemplo, la valorización energética: cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función, en la instalación o en la economía en general.
- e) Eliminación: cualquier operación que no sea la valorización, incluso cuando la operación tenga como consecuencia secundaria el aprovechamiento de sustancias o energía. Incluiría, entre otras, la deposición en vertedero y la incineración.

Siendo el objetivo la gestión, en 2020, de los residuos como recursos. Los residuos per cápita registrarán un marcado descenso. El reciclado y la reutilización de los residuos serán opciones económicamente atractivas para los operadores públicos y privados, ya que la recogida selectiva estará muy extendida y se habrán desarrollado mercados funcionales para las materias primas secundarias. Se reciclarán más materiales, incluidos los que tengan un impacto significativo sobre el medio ambiente y las materias primas fundamentales. La legislación sobre residuos se aplicará en su totalidad. Se habrá erradicado el transporte ilegal de residuos. La recuperación de energía se limitará a los materiales no reciclables, se habrá eliminado prácticamente la descarga en vertederos y el reciclado de alta calidad estará garantizado.

Para ello, la Comisión pone en marcha una serie de medidas que permitan lograr el objetivo propuesto:

- Estimular el mercado de materiales secundarios y la demanda de materiales reciclados ofreciendo incentivos económicos y desarrollando criterios para determinar cuándo un residuo deja de serlo.
- Revisar los objetivos vigentes en materia de prevención, reutilización, reciclado, recuperación y desvío de residuos de los vertederos, a fin de iniciar la senda hacia una economía basada en la reutilización y el reciclado, con unos desechos residuales próximos a cero.
- Evaluar la introducción de unas tasas mínimas de material reciclado y la fijación de criterios de durabilidad y reutilización, así como la ampliación de la responsabilidad del productor en el caso de productos esenciales.
- Evaluar las áreas en las que la legislación sobre los distintos flujos de residuos podría alinearse para mejorar la coherencia.
- Seguir trabajando dentro de la Unión y con los socios internacionales para erradicar el transporte ilegal de residuos, prestando especial atención a los residuos peligrosos.
- Garantizar que la financiación pública mediante el presupuesto de la Unión dé prioridad a actividades situadas en un nivel superior de la jerarquía de residuos (por ejemplo, prioridad a las plantas de reciclado sobre la eliminación de residuos).
- Facilitar el intercambio entre los Estados miembros de las mejores prácticas en materia de recogida y tratamiento de residuos y desarrollar medidas para combatir con más eficacia las infracciones de la normativa de residuos de la Unión.

Por su parte, los Estados miembros deben garantizar la plena aplicación del acervo de la Unión en materia de residuos, lo que incluye la fijación de objetivos mínimos mediante sus estrategias nacionales de prevención y gestión de residuos.

Las principales actividades de tratamiento de residuos están reguladas por:

- *Directiva relativa al vertido de residuos (1999/31/EC, del 26 de Abril)*, busca prevenir o reducir, en la medida de lo posible, los efectos negativos del vertido en aguas superficiales, aguas subterráneas, en el suelo, el aire o la salud humana. Lo hace mediante la introducción de requisitos técnicos estrictos y establece la sistemática para la gestión y operación de vertederos. Divide los vertederos en tres categorías (residuos peligrosos, residuos no peligrosos y residuos inertes, esto es, residuos que no se descompondrán ni quemarán como la grava, arena y piedra).
- *Directiva sobre incineración de residuos (Directiva 2000/76/CE, de 4 de diciembre de 2000)*: La incineración de residuos peligrosos o no peligrosos puede producir emisiones de sustancias que contaminan la atmósfera, el agua y el suelo y tienen efectos nocivos para la salud humana. Para limitar tales riesgos, la Unión Europea (UE) impone condiciones a la explotación y exigencias técnicas estrictas a las instalaciones de incineración y de coincineración de residuos.
- *Directiva sobre emisiones industriales (Directiva 2010/75/UE, de 24 de noviembre) que sustituye a la anterior Directiva sobre la prevención y el control integrados de la contaminación (Directiva 2008/1/CE, de 15 de enero)*: A fin de controlar las emisiones industriales, la Unión Europea (UE) ha desarrollado un marco general basado en permisos integrados. Esto significa que los permisos deben tener en cuenta todo el comportamiento medioambiental de una instalación para evitar que la contaminación se transfiera de un medio, como la atmósfera, el agua o el suelo, a otro. Debe darse prioridad a la prevención de la contaminación interviniendo en la fuente y asegurando una gestión y un uso prudentes de los recursos naturales. Esta Directiva refunde siete actos legislativos anteriores sobre emisiones industriales, establece normas para prevenir y controlar la contaminación en la atmósfera, el agua y el suelo, y para evitar la generación de residuos procedentes de grandes instalaciones industriales. Todas las instalaciones incluidas en la Directiva deben prevenir y reducir la contaminación aplicando las mejores técnicas disponibles (MTD), un uso eficiente de la energía, la prevención y la gestión de residuos, y medidas para evitar accidentes y limitar sus consecuencias.

1.2.2. Gestión de residuos basada en cemento

Entre las numerosas alternativas para la gestión de residuos industriales, aquellas basadas en el empleo de cemento pueden estar orientadas a dos finalidades distintas: (i) promover la valorización de estos residuos como materia prima en la fabricación de los mismos; (ii) facilitar la eliminación del residuo en un vertedero utilizando el cemento como elemento de confinación que limita la solubilidad y migración de los contaminantes. Esta segunda alternativa es menos atractiva desde las políticas europeas de gestión de residuos, pero sigue siendo ampliamente utilizada.

1.2.2.1. Reutilización en materiales de construcción

El uso de materias primas alternativas para la fabricación de cemento se viene dando desde los años setenta puesto que abarata el coste de producción y ha demostrado ser una forma eficiente para la gestión de residuos. Las fábricas de cemento presentan grandes posibilidades para aprovechar parte de los residuos minerales generados por otros procesos industriales ya que éstos pueden tener una composición similar a la de sus materias primas y, además, pueden mejorar las prestaciones de los cementos.

En la Tabla 1.2. se muestran las materias primas alternativas más comúnmente utilizadas en la fabricación de Cemento Portland [6].

Tabla 1.2. Materias primas alternativas en la fabricación de Cemento Portland.

Al_2O_3	Recubrimientos, lodos de aluminio
$CaCO_3$	Cal de procesos de neutralización y lodos de depuradora
SiO_2	Arenas de fundición, suelos contaminados
Fe_2O_3	Pirita de tratamientos superficiales, lodos de metalúrgicas, lodos de depuradora, bauxitas, escorias de producción de hierro y acero
Ca-Si-Fe-(Mg)-Oxidos	Escorias de acero
Ca-Si-Al-oxidos	Escorias de alto horno
Si-Al-Ca-Fe-oxidos	Cenizas volantes de la combustión de carbón, cenizas de fondo y volantes de plantas incineradoras

En España, la adición de materias primas alternativas en la fabricación de cementos está normalizada por la Norma UNE-EN 197-1:2011 [7] que clasifica los cementos en función de los componentes adicionales que acompañan al clínker: escorias, humo de sílice, puzolanas, cenizas volantes, esquistos y calizas.

Tabla 1.3. Clasificación de los diferentes cementos según la UNE-EN-197-1:2011

DESIGNACIÓN	DENOMINACIÓN
CEM I	Cemento Portland
CEM II	Cemento Portland con adiciones
CEM III	Cemento Portland con escorias de alto horno
CEM IV	Cemento puzolánico
CEM V	Cemento compuesto

Si se analizan las Autorizaciones Ambientales Integradas otorgadas en España a las cementeras [8] es posible evaluar las 27 instalaciones en las que se menciona explícitamente el reciclaje de residuos y subproductos en el proceso. En estas instalaciones se han identificado un total de 63 tipologías distintas de residuo (considerando cuatro dígitos del código LER) siendo los que se encuentran autorizados en un mayor número de cementeras aquellos agrupados en la categoría de “Residuos de centrales eléctricas y otras plantas de combustión” (LER 1001), concretamente las cenizas volantes, y la de “Residuos de la industria del hierro y el acero” (LER 1002), en concreto las escorias de alto horno.

El consumo total de materias primas alternativas para cemento y crudo empleadas en España ascendió a 38,8 millones de toneladas en el periodo 2004-2013, con la distribución anual que se recoge en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Consumo de materias primas alternativas para cemento y crudo en el periodo 2005-2013 (millones de toneladas)

2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
6.089.003	5.904.611	5.994.461	4.389.485	2.695.510	2.490.212	2.471.663	1.870.329	1.419.539

En los años 2006 y 2007 se produjo una leve variación respecto a los valores de consumo de 2005, observándose a partir de estos años un descenso en las cantidades de materias primas consumidas, acorde con la reducción de la

actividad productiva (en 2013 la producción de cemento se redujo en un 13,8% respecto a la existente en 2012) y el cierre de alguna instalación.

De todas las materias primas alternativas utilizadas, las más empleadas fueron las cenizas volantes como adición al cemento (más de 3 Mt/año para el período 2004-2007, habiendo descendido en años posteriores hasta aproximadamente 0,66 millones de toneladas en el año 2013), y las escorias como adición al cemento en la etapa de molienda del clinker. Seguidas de los estériles de minería, de los que se consumieron alrededor de 300.000 toneladas anuales en el período 2004-2006, habiendo descendido mucho el consumo durante el periodo 2007-2013.

En el año 2013 se emplearon casi 1,42 millones de toneladas de materias primas alternativas, que supusieron el 5,7% del consumo de materias primas totales.

1.2.2.2. Estabilización/Solidificación (E/S) previa al vertido

La tecnología de la estabilización/solidificación (E/S) de residuos se basa en la adición de uno ó más agentes aglomerantes y aditivos para reducir la lixiviabilidad de los contaminantes presentes en el residuo, tanto por medios físicos como químicos, antes de su deposición en vertedero, convirtiéndolo así en un residuo más aceptable por el medio ambiente [9].

Los sistemas basados en cemento fueron los primeros en ser utilizados en el campo de los residuos radioactivos a mediados del siglo pasado. Posteriormente, se aplicaron a los residuos peligrosos así como a suelos y sedimentos contaminados. Esta tecnología permite la obtención, mediante la adición de aglomerantes y aditivos adecuados, de un producto final que, tras un tiempo de fraguado y curado, se convierte en un residuo de deposición admisible en vertederos controlados.

Las ventajas de estos sistemas son numerosas [10]:

- Materias primas baratas
- Capacidad para incorporar modificadores de la matriz sólida (escorias, cenizas volantes, silicatos...) para mejorar la inmovilización de los residuos
- Buena durabilidad en la naturaleza
- Buenos datos en el modelado de lixiviación.
- Proporciona inmovilización tanto física como química

La estabilización se refiere a aquellas técnicas que reducen el peligro potencial de un residuo convirtiendo los contaminantes en sus formas menos solubles, móviles o tóxicas [11]. La estabilización se logra mediante la mezcla del residuo con un reactivo (dependiendo del tipo de residuo y la reacción planteada este puede ser, por ejemplo, partículas de arcilla, carbón activado, reductores, agentes precipitantes) con el fin de minimizar la migración de contaminantes desde el residuo y, por tanto, reduciendo la toxicidad del mismo y mejorando sus propiedades de cara a su deposición en vertedero. La estabilización generalmente implica reacción química con los constituyentes peligrosos del residuo de forma que estos pierdan o reduzcan sus características de toxicidad y/o peligrosidad, sin que se produzcan necesariamente cambios en su naturaleza física.

Existen un amplio rango de sorbentes y aglomerantes, algunos de los más comunes son: cemento, puzolanas, cal, silicatos solubles, arcillas modificadas, polímeros termoselladores, materiales termoplásticos, etc.

La solidificación utiliza aditivos para cambiar las propiedades físicas del residuo (medidas como dureza, compresión y/o permeabilidad). La mezcla de residuos con un reactivo (cal, cemento, escoria de alto horno, aglomerantes orgánicos como asfalto o parafinas, polietileno, etc.) produce un residuo sólido de baja porosidad y permeabilidad que pueda ser depuesto en vertedero. Las sustancias bien se adsorben en el reactivo o bien son atrapadas para producir un sólido monolítico de alta integridad estructural. El resultado, es un sólido con alta resistencia a la degradación química y biológica que evita la liberación de contaminantes [12].

La adición de, por ejemplo, cemento, normalmente disminuye la conductividad hidráulica y la porosidad del material y, adicionalmente, incrementa la durabilidad, dureza y volumen. Sin embargo, normalmente incrementa el pH y la alcalinidad de la mezcla mejorando el comportamiento en cuanto a lixiviación de numerosos metales en el producto. En algunos casos, dependiendo del aglomerante, la solidificación puede implicar cambios químicos en la matriz del material.

El objetivo general de la E/S es compactar el residuo e impedir que se transfiera o pasen al medio ambiente los potenciales contaminantes del residuo, una vez vertido. En la práctica este objetivo puede llevarse a cabo mediante varios procedimientos que conducen a diferencias importantes en la valoración de la tecnología de E/S. Estos son: producir un sólido; mejorar

las características de manejabilidad del residuo; disminuir el área superficial a través de la cual el contaminante puede transferirse al medio ambiente, y reducir la solubilidad del contaminante en el residuo tratado, generalmente mediante cambios químicos.

Para cumplir estos objetivos es necesario que el producto final presente una serie de propiedades: *mínima permeabilidad*, evitar que el agua de lluvia o agua procedente de otras fuentes penetre en la estructura del material cuando sea vertido o reutilizado (construcción, etc.); *mínima producción de lixiviados*, es uno de los objetivos más importantes en los procedimientos de E/S; el producto final *no debe ser inflamable, biodegradable, combustible, ni poseer reactividad química, ni producir olores; elevada resistencia a la compresión*, con objeto de que se pueda deponer de una forma segura e incluso pueda reutilizarse; *que contenga una amplia gama de residuos*, de esta forma disminuye el volumen final de producto E/S y por tanto los costes [13].

A diferencia de otros métodos de tratamiento de residuos, como la incineración que reduce el volumen del material después del tratamiento, la E/S da como resultado un incremento de volumen significativo debido a la adición de aglomerantes y reactivos. Pese a esta desventaja, hay situaciones donde estas tecnologías se hacen necesarias, como cuando el residuo contiene metales, que suponen constituyentes peligrosos que no pueden ser destruidos o alterados por otros métodos. Esta tecnología también es utilizada en la estabilización de lodos de depuradora [14] ya que está limitada la cantidad de agua en el vertido o en la recuperación de terrenos contaminados [12].

1.3. Procedimientos para evaluar las propiedades de los residuos reutilizados ó E/S

Los residuos que van a ser reutilizados, por ejemplo como adiciones al cemento, requieren ser evaluados, fundamentalmente en cuanto a sus propiedades físicas y mecánicas, aunque tampoco debe descuidarse la realización de ensayos medioambientales, dada la composición química de los residuos empleados y la posible movilidad de los contaminantes presentes. Por otro lado, los residuos que son sometidos a tratamientos de E/S previos a su vertido deben ser evaluados fundamentalmente en cuanto a su comportamiento medioambiental, a través de ensayos de lixiviación. No obstante, también suelen evaluarse propiedades físicas e ingenieriles en los

sólidos E/S pensando en la carga que van a soportar en los vertederos, y también cuando una vez sean estabilizados/solidificados, puedan ser aprovechados para fines de ingeniería civil como relleno y estabilización de suelos. Dichos ensayos físicos y mecánicos proporcionan parámetros que han de compararse con los establecidos para materiales no residuales utilizados para los mismos fines. La tabla 1.5. recoge un resumen de los principales ensayos físicos, químicos y microscópicos que pueden emplearse para evaluar el comportamiento de residuos E/S.

Entre los ensayos químicos se incluyen los diferentes tipos de ensayos de lixiviación estáticos y dinámicos para la caracterización de residuos peligrosos. El objetivo de estos ensayos es aproximarse a las condiciones de deposición del residuo y obtener valores para posterior utilización en modelos matemáticos que sirvan para predicción de los efectos medioambientales a largo plazo del residuo E/S una vez depuesto.

Tabla 1.5. Métodos de evaluación de la tecnología E/S.

ENSAYOS FISICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Densidad másica • Gravedad específica • Humedad • Permeabilidad • Resistencia a compresión • Congelación/Descongelación • Humedad/Sequedad
ENSAYOS QUIMICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Test de Equilibrio • Test Característico de Toxicidad "TCLP" • Test de Capacidad de Neutralización Ácida • Test de Extracción Secuencial • Test de Lixiviación Dinámica
TECNICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Difracción de Rayos X
MICROSCOPICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Microscopia óptica • Microscopia electrónica de barrido

Las propiedades microscópicas del producto permiten profundizar en el conocimiento de los mecanismos de E/S con el fin de mejorar los procesos, ampliarlos a un mayor número de residuos e incrementar el número de aplicaciones a las que pueden dar lugar [13].

1.3.1. Residuos E/S. Propiedades medioambientales: ensayos de lixiviación de conformidad

Los ensayos de lixiviación tienen por objeto determinar la cantidad de contaminante que se lixivia o libera al medioambiente durante el contacto con una fase líquida, el agente lixivante, bajo condiciones de lixiviación controladas. Para ello, se pueden utilizar diferentes ensayos de lixiviación, dependiendo de la característica que se desee conocer de los sólidos estabilizados/solidificados.

La complejidad del proceso de lixiviación hace necesario el uso de simplificaciones, aunque no todos los aspectos relevantes del proceso de lixiviación pueden ser contemplados en una norma. Los ensayos para caracterizar el comportamiento de los materiales frente a la lixiviación, pueden ser divididos en tres categorías [15]:

- Ensayos de caracterización básica: son ensayos utilizados para obtener información del comportamiento a corto y largo plazo, y de propiedades características de los materiales. Relaciones Líquido / sólido (L/S), composición del medio lixivante, y factores que controlan la capacidad de lixiviación (pH, potencial redox, capacidad de acomplejamiento, envejecimiento de los materiales, parámetros físicos, etc), son contemplados en este tipo de ensayos.
- Ensayos de conformidad: se usan para determinar si el material cumple con un comportamiento específico o con valores de referencia específicos. Los ensayos se centran en una serie de variables y el comportamiento frente a la lixiviación, identificados previamente en los ensayos de caracterización básica.
- Ensayos de verificación on-site: son ensayos rápidos, y no necesariamente de lixiviación, que se utilizan para comprobar que el material se comporta del mismo modo que en los ensayos de conformidad.

Los ensayos de lixiviación también se pueden clasificar en estáticos y dinámicos en función de que se alcance o no el equilibrio al finalizar el ensayo. Los ensayos estáticos se diseñan de modo que se alcance el equilibrio, es decir, para determinar la cantidad lixiviada en estado estacionario. Estos ensayos requieren una reducción del tamaño de partícula del sólido, para reducir el tiempo que se necesita para alcanzar el estado estacionario.

Además, es necesario agitar la muestra para asegurar un buen contacto entre el sólido y el líquido. Entre los ensayos estáticos se encuentran los ensayos de extracción simple, en los que la muestra pulverizada se extrae con diferentes soluciones acuosas, generalmente ácidas, como ocurre en el TCLP, el GANC y el NEN 7341, o con agua, como es el caso del DIN-38414 S4 o del UNE-EN 12457. En los ensayos dinámicos, en cambio, una cantidad específica de muestra sólida se pone en contacto con el lixiviante que se va renovando para una serie de intervalos de lixiviación definidos en el ensayo, sin llegar a alcanzar el estado estacionario, pudiéndose determinar así la velocidad de transferencia de masa. La mayoría de las normativas sobre residuos hacen referencia a algún ensayo de lixiviación del tipo de extracción estática y/o dinámica [16, 17].

En términos del comportamiento frente a la lixiviación, debemos distinguir entre dos tipos de productos: materiales monolíticos o granulares. Los materiales monolíticos a menudo presentan un mecanismo de liberación de componentes controlado por difusión, mientras que los materiales granulares suelen presentar un mecanismo controlado por la percolación de agua a través del producto [15]. Entre los ensayos dinámicos utilizados para materiales monolíticos se encuentra el ensayo de lixiviación en tanque (NEN 7345). Entre los métodos de caracterización frente a lixiviación de materiales granulares se encuentra el ensayo en columna (prEN 14405 o NEN 7343) [18].

Se describe a continuación con detalle en qué consiste el ensayo de lixiviación TCLP, ya que uno de los objetivos de esta tesis doctoral consistirá en el desarrollo de herramientas de estimación de los niveles de metales pesados en lixiviados del ensayo TCLP de polvo de acería E/S con cemento. El ensayo de lixiviación TCLP [19] es un ensayo adecuado para determinar la movilidad, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos multifásicos. Para residuos que contienen menos de un 0,5% de sólidos, el residuo, después de ser filtrado a través de un filtro de nitrato de celulosa de 0,6-0,8 mm, se le define como extracto TCLP. Para residuos que contienen más de un 0,5% de sólidos, la fase líquida, si hay, se separa de la fase sólida y se almacena para posteriores análisis. El tamaño de partícula de la fase sólida se reduce (si es necesario); el residuo se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. Se coloca en un sistema rotatorio y se hace girar a 30 ± 2 r.p.m. durante 18 horas. La temperatura se debe mantener en $22 \pm 3^\circ\text{C}$. El fluido extractante es función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo. Para

determinar el fluido extractante a utilizar se toma una pequeña submuestra de la fase sólida (5 gramos), se reduce a un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm de diámetro colocándose en un erlenmeyer de 500 ml. Se le añade 96,5 ml de agua destilada y se agita vigorosamente durante 5 minutos, utilizando un agitador magnético. Se mide y se anota el pH. Si el pH es <5 el fluido extractor a utilizar es el fluido nº1. Si el pH es >5 se le añade 3,5 ml de HCl 1N, se calienta a 50°C y se hierve durante 2 minutos. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente (no se usa un baño de hielo) y se anota el pH. Si el pH es ≤5 se utiliza el fluido nº1, sino, el nº2. El fluido nº1 se obtiene combinando 64,3 ml de NaOH (1N) y 5,7 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 litro. El pH debe ser $4,93 \pm 0,02$. El fluido nº2 se obtiene diluyendo 5,7 ml de ácido acético glacial con agua destilada hasta 1 litro. El pH debe ser de $2,88 \pm 0,02$.

La norma española UNE-EN 12457 [20] se refiere a un método de extracción semejante al TCLP de la EPA. Esta norma regula los ensayos de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos en la UE. En este caso se emplea agua destilada como fluido de extracción, en una proporción líquido/sólido de 10 (se pesan 10 g de muestra seca, con el correspondiente ajuste debido a la humedad, y se añaden 100 mL de agua destilada). El tiempo de contacto es de 24 horas, y el resto de pasos son iguales a los seguidos en el TCLP.

La metodología de ensayo TCLP proporciona información sobre el comportamiento de los sistemas E/S en unas condiciones que podrían calificarse como muy desfavorables (tratamiento con una notable cantidad de ácido) frente a métodos basados en la extracción con agua (UNE-EN 12457).

1.3.2. Residuos reutilizados. Propiedades mecánicas: ensayos de resistencia a compresión

Dentro del área de la construcción, los ensayos mecánicos son fundamentales para conocer las propiedades físicas de los materiales. Como ya se ha comentado con anterioridad, el uso de materias primas alternativas para la fabricación de cemento y hormigón es una práctica muy extendida como medio para la gestión de residuos. La utilización de estas mezclas en estructuras constructivas exige su caracterización mediante, entre otros, ensayos de resistencia a compresión.

El segundo gran objetivo de esta tesis doctoral consistirá en el desarrollo de herramientas de estimación de la resistencia a compresión de mezclas de cemento con cenizas volantes de combustión de carbón, para lo cual se partirá de una base de datos "MONOLITH" [21] desarrollada en el marco del proyecto europeo NNAPICS (BRITE EURAM, BRPR-CT97-0570) donde se han recogido cientos de registros de valores de resistencia a compresión de mezclas cemento/ceniza volante, valores procedentes de la bibliografía y que resultan de aplicar distintas normas para la realización del ensayo de resistencia a compresión.

Muchas de las muestras de la bibliografía han sido analizadas mediante la Norma Europea EN 196-1:1995. Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength [22] actualmente derogada por la Norma EN 196-1:2005. Este método comprende la determinación de la resistencia a compresión de probetas de dimensión 40mm x 40 mm x 160 mm preparadas a partir de una parte de cemento y tres de arena normalizada CEN, con una relación agua/cemento de 0,50.

El laboratorio donde se preparan las probetas ha de mantenerse a una temperatura de 20 ± 2 °C y una humedad relativa de no menos del 50%. El laboratorio debe tener un lugar apropiado para conservar durante las primeras 24 horas los moldes con las probetas recién preparadas. Es suficiente una cámara húmeda o un armario con equipos adecuados para mantener la temperatura a 20 ± 1 °C y la humedad relativa del ambiente igual o superior a 90 %. Una vez pasado ese tiempo, las probetas son desmoldeadas y conservadas, hasta el momento de la rotura, sumergidas por completo en agua a 20 ± 1 °C.

La edad de las probetas se calcula desde el momento del mezclado del agua y el cemento al comienzo del ensayo. Para la realización de esta tesis, se han tenido en cuenta ensayos a compresión a 28 días. La determinación de la resistencia a compresión se efectúa sobre las dos caras laterales de moldeo de cada uno de los dos trozos de la probeta rota por flexión. Cada trozo de la probeta se debe colocar centrado lateralmente a $\pm 0,5$ mm, con relación a los platos de la prensa, y longitudinalmente de modo que el extremo (cabecera) del prisma quede sin apoyar en el plato aproximadamente 10 mm. La prensa, para determinar la resistencia a compresión de las probetas de mortero, debe tener una capacidad de carga adecuada a la resistencia que se tiene que medir, una precisión de $\pm 1,0$ % de la lectura realizada y una velocidad de

carga de 2.400 ± 200 N/seg. Los valores de las resistencias mecánicas se expresan en newtons por milímetro cuadrado (N/mm^2).

Mediante este método de ensayo es posible realizar tanto ensayos de control de calidad como ensayos de aceptación de variantes de las materias primas, como es el caso de la sustitución de parte del contenido de las mismas por diferentes residuos.

En el caso de mezclas residuo/hormigón, la norma de referencia utilizada en la bibliografía europea para la realización de los ensayos de compresión fue la ENV 206:1990. Concrete. Performance, production, placing and compliance criteria [23] (actualmente derogada por la Norma ENV 206-1:2000). Esta norma establece la tipología de materiales que pueden utilizarse para la formulación del hormigón así como las propiedades tanto del hormigón fresco como curado. En cuanto a la resistencia a compresión, clasifica el hormigón en función de la resistencia a 28 días medida en N/mm^2 en cilindros de 150×300 mm o en cubos de 150 mm.

En muchas de las referencias empleadas los ensayos de resistencia a compresión se realizan en base a las normas ASTM de Estados Unidos. Así, en la base de datos MONOLITH, se recogen resultados de resistencia a compresión de morteros de cemento hidráulico según la Norma ASTM C109. En este método de prueba, se determina la resistencia a compresión en muestras en forma de cubo de 50 mm de lado [24]. En el caso de hormigón, el método utilizado es el basado en la Norma ASTM C39, este test determina la resistencia a compresión de especímenes cilíndricos, sean éstos moldeados o núcleos obtenidos por extracción. Esta Norma se limita a hormigones que tengan un peso unitario superior a $800 \text{ kg}/\text{m}^3$ [25].

1.4. Polvo de acería

1.4.1. Generación de polvo de acería

La producción mundial de acero en 2014 fue de 1.665 millones de toneladas (Mt) lo que supuso un incremento del 1% respecto al año anterior. La industria siderúrgica española es uno de los grandes productores de acero de Europa y del mundo, siendo el cuarto productor de la Unión Europea (2014), solo por detrás de Alemania, Italia y Francia. En el ranking mundial de producción de acero (2014), España ocupa el decimosexto puesto con una producción de 14,2 Mt.

Tabla 1.6. Principales productores de acero.

Principales productores de acero 2014 (MMt)			
China	822,7	Italia	23,7
Japón	110,7	Taiwan	23,1
EEUU	88,2	México	19
India	86,5	Irán	16,3
Corea del Sur	71,5	Francia	16,1
Rusia	71,5	España	14,2
Alemania	42,9	Canadá	12,7
Turquía	34	Reino Unido	12,1
Brasil	33,9	Polonia	8,6
Ucrania	27,2	Austria	7,9

El acero es un material indispensable en nuestras vidas. Los sistemas de transporte, las infraestructuras, el suministro de agua y energía (incluidas las energías renovables), la maquinaria industrial, las viviendas, los electrodomésticos y los envases se fabrican con acero. Disponibilidad, reciclabilidad, versatilidad y resistencia son las poderosas razones del acero para situarse como el material del futuro. El acero es una aleación de hierro y carbono y ambos elementos son muy abundantes en la naturaleza. Además se puede reciclar una y otra vez, indefinidamente, en un ciclo sin fin. Es un material muy resistente y a la vez fácil de trabajar en frío y en caliente. Y a todo ello se une una gran versatilidad, que le permite adaptarse a las más diversas aplicaciones: hay más de 5.000 distintas composiciones del acero, que garantizan su total adaptabilidad a los más exigentes requisitos en cuanto a resistencia a la corrosión, desgaste, conductividad, aislamiento, deformación, etc. La siderurgia y el acero están en la base del desarrollo y del crecimiento económico. La producción mundial de acero que en 1900 era de 28 millones de toneladas, ascendía a 851 millones de toneladas en 2001 y a 1.665 millones de toneladas en 2014. Los países en desarrollo utilizan acero para construir puentes, líneas de ferrocarril, conducciones de gas y de agua, redes de saneamiento, fábricas como evidencia la evolución de los datos de producción mundial de acero por regiones: en la última década Asia ha casi triplicado su producción siderúrgica.

Además de las grandes economías emergentes, como China, India o Brasil, acompañan a España en ese Top-20 de la siderurgia mundial los principales países desarrollados, como Japón, Estados Unidos o Alemania. La producción

siderúrgica es la columna vertebral de la industria: el acero está presente tanto en la maquinaria con la que fabrica sus productos como en los propios productos (automoción, electrodomésticos, construcción) o en sus envases (alimentación, bebidas) [26, 27].

El acero se puede obtener a partir de dos materias primas fundamentales: el arrabio, obtenido a partir de mineral en instalaciones dotadas de alto horno (proceso integral); y las chatarras tanto férricas como inoxidable. El tipo de materia prima condiciona el proceso de fabricación. En líneas generales, para fabricar acero a partir de arrabio se utiliza el convertidor con oxígeno, mientras que partiendo de chatarra como única materia prima se utiliza exclusivamente el horno de arco eléctrico (proceso electro-siderúrgico).

Inicialmente, la acería de horno eléctrico se utilizaba para la fabricación de aceros especiales, pero actualmente, con este proceso de alta eficiencia, basado en el reciclaje masivo de chatarra, se puede fabricar prácticamente cualquier tipo de acero. Tras el proceso de reconversión industrial de la siderurgia en España se abandonó la vía del alto horno y se apostó de forma decidida por la obtención de acero a través de horno eléctrico.

En España hay 21 acerías de horno eléctrico que producen el 75% del acero total fabricado en nuestro país y consumen alrededor del 90-95% de la chatarra que el sector utiliza como materia prima. El 5-10% restante se consume en la instalación de siderurgia integral ubicada en el norte del país, que produce acero básicamente a partir de mineral de hierro, utilizando como material refrigerante una cierta cantidad de chatarra.

La fabricación del acero en horno eléctrico se basa en la fusión de las chatarras por medio de una corriente eléctrica, y al afino posterior del baño fundido. El horno eléctrico consiste en un gran recipiente cilíndrico de chapa gruesa forrado de material refractario que forma la solera y alberga el baño de acero líquido y escoria. El resto del horno está formado por paneles refrigerados por agua. La bóveda es desplazable para permitir la carga de la chatarra a través de unas cestas adecuadas.

La bóveda está dotada de una serie de orificios por los que se introducen los electrodos, generalmente tres, que son gruesas barras de grafito de hasta 700 mm de diámetro. Los electrodos se desplazan de forma que se puede regular su distancia a la carga a medida que se van consumiendo. Los electrodos están conectados a un transformador que proporciona unas condiciones de voltaje e intensidad adecuadas para hacer saltar el arco, con intensidad variable, en

función de la fase de operación del horno. Otro orificio practicado en la bóveda permite la captación de los gases de combustión, que son depurados convenientemente para evitar contaminar la atmósfera. El horno va montado sobre una estructura oscilante que le permite bascular para proceder al sangrado de la escoria y el vaciado del baño. El proceso de fabricación se divide básicamente en dos fases: la fase de fusión y la fase de afino.

- *Fase de fusión*: una vez introducida la chatarra en el horno y los agentes reactivos y escorificantes (principalmente cal) se desplaza la bóveda hasta cerrar el horno y se bajan los electrodos hasta la distancia apropiada, haciéndose saltar el arco hasta fundir completamente los materiales cargados. El proceso se repite hasta completar la capacidad del horno, constituyendo este acero una colada.
- *Fase de afino*: el afino se lleva a cabo en dos etapas. La primera en el propio horno y la segunda en un horno cuchara. En el primer afino se analiza la composición del baño fundido y se procede a la eliminación de impurezas y elementos indeseables (silicio, manganeso, fósforo, etc.) y realizar un primer ajuste de la composición química por medio de la adición de ferroaleaciones que contienen los elementos necesarios (cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio). El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada, revestida de material refractario, que hace la función de cuba de un segundo horno de afino en el que termina de ajustarse la composición del acero y de dársele la temperatura adecuada para la siguiente fase en el proceso de fabricación [28].

En el funcionamiento de los hornos eléctricos se produce como principal contaminante una gran cantidad de partículas de composición metálica y gases procedentes de la combustión de materias orgánicas (aceites, plásticos y similares) que acompañan a los materiales de carga (chatarra) debido a la presión interna creada en los mismos durante el calentamiento, fusión y tratamiento de la carga. La mayor parte de las emisiones tiene lugar durante las fases de fusión y soplado con oxígeno (gases primarios); en las operaciones de carga-descarga y, cuando la bóveda del horno está retirada, tienen lugar una serie de emisiones no confinadas o fugitivas (gases secundarios).

Prácticamente todos los hornos de arco eléctrico disponen de sistemas de captación y depuración de gases. Los gases primarios son extraídos de forma

directa desde el horno a través de un conducto en forma de codo (cuarto agujero) situado en el techo del horno, mientras que los gases secundarios son captados mediante campanas montadas en la cubierta del edificio. Posteriormente, ambos flujos gaseosos se unen en una conducción común que va a parar al equipo depurador, normalmente filtros de mangas y más raramente lavadores húmedos de alta energía (grandes instalaciones) y precipitadores electrostáticos.

La cantidad y el tipo de partículas emitidas por los hornos eléctricos dependen de muchas variables, tales como la composición de la carga, la utilización de materiales oxidantes, la velocidad de fusión, temperatura del horno, el estado físico de los fundentes y la aplicación de oxígeno [29]. Los gases primarios representan aproximadamente el 95% del total de emisiones [30] correspondiendo el 5% restante a gases secundarios. La emisión también varía a lo largo de las etapas del proceso, la máxima se alcanza durante la inyección de oxígeno y la segunda en importancia se produce durante el período de fusión. Se estima que el 75% de todas las emisiones tiene lugar durante la primera mitad del proceso, oscilando la cantidad de polvo emitido entre 10-18 kg de polvo por tonelada de acero.

La generación mundial de polvos de acería de horno de arco eléctrico se estima en 3,7 millones de toneladas por año. Las plantas europeas generan entre 500.000 y 900.000 toneladas. Los mayores generadores son también los mayores productores de acero (Alemania, Italia, Francia y España); en España se estima la producción en 115.000 t/año. En torno a 700.000 – 800.000 toneladas al año son producidas en EEUU, cantidad que se incrementa entre un 4% y un 6% al año [31].

1.4.2. Características de los polvos de acería

El polvo de horno de arco eléctrico es considerado un residuo peligroso en la mayoría de los países industrializados debido a los altos valores de metales pesados lixiviables en agua. En la UE, el Listado Europeo de Residuos (LER), le asigna el código 10 02 07*, grupo 10 “residuos de procesos térmicos” y, dentro del subapartado 02 “residuos de la industria del hierro y del acero”, 07 “residuos sólidos procedentes del tratamiento de gases que contienen sustancias peligrosas”; el asterisco se añade al código por tratarse de residuo tóxico y peligroso. La EPA también clasifica este residuo como peligroso con el código K061 “polvo/lodo procedente del control de las emisiones en la producción de acero de horno de arco eléctrico” [32].

Características químicas

Los polvos de acería están formados principalmente por óxidos metálicos ($ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, Mn_3O_4 , MgO) algunas fases vítreas (SiO_2) y zincita (ZnO) así como elementos no volátiles provenientes de la carga introducida en el horno [17]. La composición va a depender del tipo de chatarra utilizada y del proceso de fabricación seguido; en global se pueden distinguir dos tipos de polvo: los generados en la fabricación de aceros especiales (PE), donde la chatarra sufre una clasificación previa y la adición de diferentes aleaciones en función del acero a fabricar; y los procedentes de la fabricación de acero común (PC), de más alto contenido en carbono, que utiliza chatarra con más impurezas procedentes generalmente de galvanizados de menor coste y mayor contenido en zinc y plomo. En la Tabla 1.7. se muestra un análisis tipo de polvo de horno de arco eléctrico [29].

Tabla 1.7. Composición química (%) de polvos de acería generados en la fabricación de acero común y de aceros especiales.

Componente	Alto contenido en carbón (PC)	Bajo contenido en carbón (PE)
Fe _{tot}	25-50	30-40
SiO ₂	1,5-5	7-10
CaO	4-15	4-17
Al ₂ O ₃	0,3-0,7	1-4
MgO	1-5	2-5
P ₂ O ₃	0,2-0,6	0,01-0,1
MnO	2,5-5,5	3-6
Cr ₂ O ₃	0,2-1	10-20
Na ₂ O	1,5-1,9	n/a
K ₂ O	1,2-1,5	n/a
Zn	10-35	2-10
Pb	0,8-6	0,5-2
Cd	0,02-0,04	2-4
Cu	0,15-0,4	0,01-0,3
Ni	0,02-0,05	0,1-0,3
V	0,02-0,05	0,1-0,3
Co	0,001-0,002	n/a
As	0,003-0,08	n/a
Hg	0,0001-0,001	n/a
Cl	1,5-4	n/a
F	0,02-0,9	0,01-0,05
S	0,5-1	0,1-0,3
C	0,5-5	0,5-1
Basicidad	2,0-6,5	n/a
Humedad	6-16	n/a

En la Tabla 1.8. se muestra el intervalo de la composición de polvos de acería de horno de arco eléctrico en cuanto a los elementos mayoritarios y minoritarios, obtenidos de una revisión bibliográfica [33].

Tabla 1.8. Composición típica de polvos de acería de horno de arco eléctrico

Componente	Intervalo (% peso)
Elementos de mayor interés	
Fe	15 - 62
Zn	0,14 - 50
Cd	0,0004 - 1,8
Cr	0,056 - 18
Pb	0,025 - 3,8
Ni	0,01 - 4,1
Otros elementos	
Ag	0,002 - 0,044
Al	0,06 - 0,98
As	0,003 - 0,008
B	0,01 - 0,11
Ba	0,013 - 0,27
C	0,22 - 4,6
Ca	0,93 - 21
Co	0,004 - 0,17
Cu	0,023 - 1,3
Hg	0,0001 - 0,001
K	0,06 - 5,1
Mg	0,22 - 8,5
Mn	0,49 - 8,2
Mo	0,007 - 0,024
Na	0,27 - 5,6
P	0,10 - 0,14
Sb	0,08 - 0,09
Se	0 - 0,028
Si	0,33 - 8,0
Sn	0 - 0,14
S	0,04 - 1,1
Ti	0,026 - 0,64

Características físicas

El polvo de acería procedente de la fase de fusión es de color oscuro y presenta un aspecto grasiento debido a los arrastres de aceites y grasas originados por la combustión de elementos ligeros de las chatarras. Los procedentes del afino o conversión son de colores más claros (tonos grises claros o blanquecinos) debido a los aportes de elementos desoxidantes desulfurizantes, desfosforizantes o correctores como pueden ser: cal, espatofluor, Si-Mn, Al, Fe-Si, etc. [33].

En relación a la granulometría, la distribución de tamaños es heterogénea con un 60% entre 0.90 μm y 4.30 μm y un diámetro medio de partícula de 1.88 μm [34]. En la Figura 1.1 se muestra un análisis de la distribución granulométrica de polvo de acería [31].

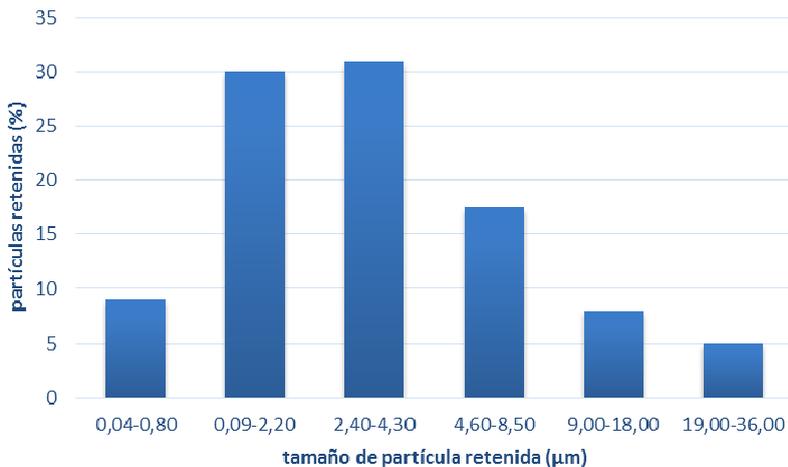


Figura 1.1. Distribución granulométrica de los polvos de acería de horno de arco eléctrico [31].

1.4.3. Gestión actual de los polvos de acería

Entre las posibilidades de gestión de los polvos de acería, la más común es la deposición en vertederos de residuos peligrosos después de un tratamiento de solidificación/estabilización utilizando aglomerantes hidráulicos. En la Unión Europea, aproximadamente dos tercios de los polvos de acería generados son depuestos en vertedero (Figura 1.2) [29], si bien la IPPC 2013

[30] prioriza la recuperación de los metales pesados contenidos en el polvo como vía de gestión.

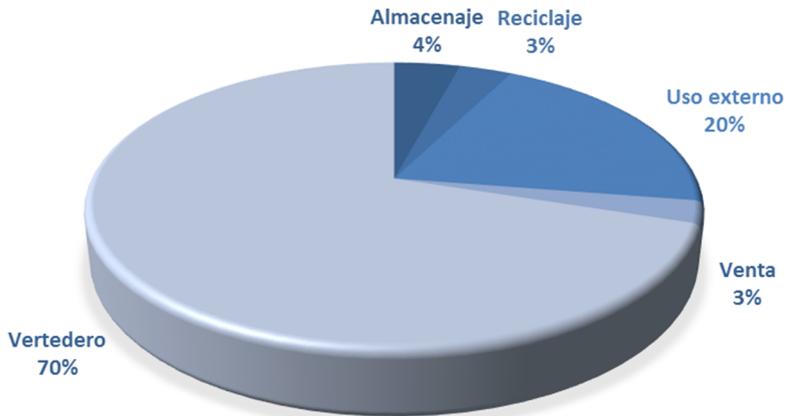


Figura 1.2. Destino de los polvos de acería generados en 67 plantas de la UE [29].

En general, y especialmente en países desarrollados, los procesos de tratamiento de polvo de acería persiguen la recuperación de zinc. Esto es debido al hecho de que en los últimos cuarenta años, este elemento ha sido utilizado progresivamente en procesos de galvanización de acero al carbono, lo que ha incrementado su coste. Cuando la chatarra galvanizada es usada en hornos de arco eléctrico, la mayoría de zinc procedente de esta chatarra termina en el polvo y gases debido a que:

- Presenta baja solubilidad en el acero y escoria fundida
- La presión de vapor del zinc es mayor que la presión de vapor del hierro a las temperaturas de fabricación del acero.

El problema es que el zinc es recogido por los sistemas de depuración de gases junto con el resto de elementos que componen los polvos de acería. Para la recuperación de zinc se utilizan procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos o un híbrido de ambos. El objetivo es extraer metales no férricos como zinc y plomo para permitir el reciclado de la matriz en la industria del acero y evitar la deposición de los mismos.

El denominado proceso Waelz es un proceso pirometalúrgico basado en horno rotatorio y es el más usado actualmente para el tratamiento de polvos

de humos de acería. Dicho proceso se basa en la concentración de óxido de zinc de los polvos hasta obtener un nuevo óxido de zinc que se denomina óxido Waelz. Para ello, es deseable que la concentración de metales pesados sea elevada con el fin de mejorar económicamente el proceso. Para incrementar el contenido de zinc en el polvo, algunos productores reciclan parte del polvo generado en el horno. El producto obtenido se destina a venta directa o a su introducción en procesos de refinado posteriores [29].

El óxido Waelz contiene 54-56% de zinc y, de hecho, es una mezcla consistente en óxido de zinc, óxido de plomo y otros óxidos de metales volátiles. El proceso Waelz se lleva a cabo en un horno rotativo inclinado en el que entra una mezcla de polvos y coque fino así como, si es necesario, aditivos tales como óxido de calcio y arena para conseguir el movimiento rotativo. Mediante la adición de aire a contracorriente se generan reacciones de combustión-reducción-oxidación a una temperatura de 1.250 °C. Los métodos tradicionales empleados en la obtención de zinc a partir de óxido Waelz son principalmente dos: el proceso Imperial Smelting y la electrólisis. El primero de ellos es un proceso pirometalúrgico en el cual se obtiene zinc metálico en una retorta vertical a partir de briquetas hechas de óxido Waelz u otros concentrados de zinc sinterizado y carbón calentadas hasta más 900^o C. En el segundo, el óxido Waelz, junto con el óxido de zinc, se introduce en la etapa de lixiviación del proceso electrolítico con el fin de obtener una lejía electrolítica a partir de la cual se pueda obtener el zinc metálico. Estos dos tipos de procesos suelen usar como materia prima óxido de zinc sinterizado, conteniendo 50-60% de zinc, obtenido a través de rotación de menas de zinc en forma de blenda de zinc o esfalerita (ZnS) en lecho fluidizado a una temperatura superior a 800°C [35].

Los métodos hidrometalúrgicos, basados fundamentalmente en la recuperación de zinc, permiten la obtención directa del zinc electrolítico, de mejor calidad que el térmico, pero dejando una corriente residual con las mismas características que la inicial, conllevan la necesidad de disolución selectiva de zinc frente al hierro y que el agente lixiviante sea enérgico para separar el zinc de la ferrita. En los procesos de lixiviación alcalina como Amax o Cebedan, los metales pesados son lixiviados en medio alcalino mientras el hierro no. En procesos ácidos, el polvo de acería es lixiviado mediante ácido acético, sulfúrico o clorhídrico. La forma en cómo se encuentra el zinc es el mayor problema en este proceso. El ZnO no causa ningún problema ni en lixiviación alcalina ni ácida. Sin embargo, del orden del 50% del metal está

presente como ferrita de zinc y es prácticamente refractaria frente a la lixiviación. La lixiviación alcalina parece ser más ventajosa al ser selectiva de los metales pesados frente al hierro que permanece inerte, pero requiere medios de lixiviación relativamente concentrados, ya que el zinc presente en la ferrosita es difícil de lixiviar siendo necesario un tratamiento térmico intermedio.

Un inventario de los diferentes sistemas existentes para el tratamiento de polvos de acería muestra que la mayoría de los procedimientos existentes están en fase de desarrollo o demostración, debido a ineficacias metalúrgicas y económicas y sólo unas pocas han dado lugar a procesos implantados comercialmente. Mientras que los procesos pirometalúrgicos presentan problemas como el alto consumo de energía y la generación de residuos sin valor a pesar de obtener un alto rendimiento en la extracción de metales no férreos, los procesos hidrometalúrgicos suponen todavía una promesa para el futuro a pesar de la notable investigación realizada en este campo. Aunque este tipo de proceso podría ofrecer una alternativa interesante para el reciclado de zinc, por presentar costes más bajos, siempre que la disolución del hierro sea controlada y la extracción del plomo o lixiviación de la ferrosita sea viable [29].

En la Tabla 1.9. se recoge la cantidad de polvo de acería generado y el porcentaje de residuos que se procesa mediante el método Waelz así como las principales metodologías de gestión en varios países de la Unión Europea [36]. Dinamarca gestiona la totalidad del polvo de acería generado en sus instalaciones mientras que el Reino Unido está en el extremo opuesto, depositando en vertedero prácticamente la totalidad de este residuo.

Tabla 1.9. Gestión de polvo de acería en la Unión Europea [36].

Países	Polvo de acería generado (t/año)	% gestionado por proceso Waelz	Gestión del porcentaje restante
Austria y Suiza	30.000	83	Vertedero
Benelux	65.000	85	Vertedero
Dinamarca	12.000	100	-
Francia	90.000	33	Vertedero
Alemania	150.000	70	Vertedero, relleno de minas
Italia	180.000	44	Vertedero y reciclado en planta
Escandinavia	30.000	33	Vertedero y almacenaje para futuro reciclado
España y Portugal	120.000	20	Vertedero
Reino Unido	65.000	2	Vertedero
Total	730.000	45	

La investigación para la reutilización de polvo de acería como alternativa viable a su estabilización y deposición se orienta hacia su uso en la formulación de materiales de diferentes usos. Ejemplos de estas alternativas es su utilización como una carga en una matriz polimérica para obtener una formulación composite que dé lugar a una lámina pesada conformable y útil para el aislamiento acústico en la industria del automóvil [37] o su integración en materiales de construcción [38].

1.5. Cenizas volantes de centrales termoeléctricas

1.5.1. Generación de cenizas volantes

Las cenizas volantes se definen, según la norma UNE-EN 450-1:2013 [39] como un polvo fino con partículas principalmente esféricas cristalinas, originadas por la combustión del carbón pulverizado, con o sin materiales de cocombustión, que tiene propiedades puzolánicas y que está compuesto fundamentalmente de SiO_2 y Al_2O_3 ; el contenido de SiO_2 reactivo es de, al menos, el 25% en masa.

Previamente a su combustión, el carbón se pulveriza mediante molinos. Posteriormente, con o sin combustibles secundarios, se inyecta dentro del horno mediante una corriente de aire caliente a alta velocidad y, estando en suspensión, se quema a una temperatura de 1.500 ± 200 °C, que está por encima del punto de fusión de la mayoría de los minerales presentes. Durante este proceso, las partículas inorgánicas no sufren una combustión completa y se producen partículas de ceniza. Las reacciones que se originan no dependen solamente de la temperatura, sino también del tipo de carbón, de la finura del molido y de la permanencia en el horno.

La producción de energía eléctrica a partir de centrales termoeléctricas que emplean carbón (antracita pulverizada u otros carbones bituminosos) como combustible, origina fundamentalmente dos tipos de residuos: las cenizas volantes y las escorias, cuya principal diferencia es el tamaño de partícula y la composición química.

Las partículas más finas (cenizas volantes) se obtienen por precipitación mecánica o electrostática del polvo en suspensión comprendido entre los gases procedentes de la combustión, mientras que las más gruesas, escorias, caen al fondo por gravedad, se suelen extraer por arrastre con agua hasta los silos de almacenamiento provisional. El porcentaje de uno y otro residuo depende de la configuración de la central térmica, del tipo de caldera empleado y de las condiciones del proceso de combustión. Las cenizas volantes constituyen típicamente el 80% del total de la ceniza, correspondiendo el 20% restante a cenizas de fondo. El total en peso de las cenizas volantes producidas en centrales térmicas es aproximadamente del 30% de la masa de carbón consumida.

Los distintos tipos de carbón y quemadores que se emplean en estos procesos dan lugar a diferentes calidades de ceniza volante, algunas de las cuales, debido especialmente a sus propiedades puzolánicas, han demostrado ser útiles en la fabricación de hormigón. También influyen en otras propiedades del hormigón fresco y endurecido, particularmente en la demanda de agua (positiva o negativamente), el tiempo de fraguado (incrementándolo) y la resistencia a edades tempranas (a edades tempranas la resistencia disminuye, pero a largo plazo puede ser igual o superior a la de hormigones normales).

La combustión del carbón en lecho fluido, se efectúa en un lecho compuesto por partículas de este combustible, sus cenizas y un adsorbente alcalino,

generalmente caliza. El aspecto más positivo de esta tecnología es que se consigue una considerable disminución del impacto medioambiental, ya que da lugar a una fuerte reducción de las emisiones de SO₂, de NO_x y de CO₂. Existen dos tipos de calderas de lecho fluido, por un lado la combustión en lecho fluido atmosférico, en las que se consiguen retenciones del azufre del combustible en las cenizas del lecho. Con esta tecnología se logran niveles de reducción de emisiones de SO₂ de entre un 60% y un 95% en comparación con una central de carbón convencional, así como disminuciones apreciables en las de NO_x y CO₂. Por otro lado, las de lecho fluido a presión, suponen una elevada retención de azufre en las cenizas, por encima del 90%, pudiendo conseguir niveles de eficiencia térmica superiores al 40% y reducciones, asimismo, sustanciales en las emisiones de los gases citados.

La tecnología de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC) posee altos niveles de eficiencia en comparación con el resto de tecnologías comerciales de generación de electricidad a partir de carbón, siendo la emisión de SO₂, de NO_x, de CO₂ y de partículas también inferior al resto de tecnologías convencionales [40].

Según ECOBA (European Coal Combustion Products Association) [41], en 2010 se produjeron en Europa (EU-15) 48.327 kt de productos derivados de la combustión de carbón, entre los que se encuentran las cenizas volantes en un elevado porcentaje (31.616 kt). Según esto, se ha observado una disminución en la cantidad total de productos derivados de la combustión generados a nivel europeo entre 2006 y 2010. Esta reducción ha sido debida a la menor generación de energía basada en la combustión de carbón en algunos países debido, fundamentalmente, a la crisis económica y a las decisiones políticas en cuanto a la reducción de emisiones de CO₂ que vino acompañada de un incremento en las energías renovables. Del total de las cenizas volantes generadas en 2010, el 43% se emplearon en los sectores de construcción y obra civil (carreteras y pavimentos).

En España, en las últimas décadas, la producción total de cenizas y escorias generadas en las 22 centrales térmicas de carbón viene siendo inferior a los 10 millones de toneladas por año, con una clara tendencia decreciente. Así, en el año 1997 se produjeron 8.059 kt, en los años 2004 y 2005 fueron 7.464 kt y 7.524 kt respectivamente y, en el año 2010, se produjeron en torno a las 1.209 kt de las cuales 916 kt correspondieron a cenizas y 293 kt a escorias [42].

1.5.2. Características de las cenizas volantes

Las cenizas volantes de carbón vienen incluidas en la LER en el apartado 10 correspondiente a “Residuos de procesos térmicos” con subapartado 01 correspondiente a “Residuos de centrales eléctricas y otras plantas de combustión” y 02 “Cenizas volantes del carbón”. Se consideran como residuos no peligrosos.

Características químicas

La composición química de las cenizas volantes es muy variable dependiendo de la composición química del carbón del que procedan. Los porcentajes en los que se presentan los distintos componentes de las cenizas varían sustancialmente de unas a otras. En general, poseen los siguientes componentes: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), cal (CaO) y carbón sin quemar. En menor proporción, generalmente menor del 5% en peso: magnesia (MgO), óxido de azufre (SO_3), alcalinos (Na_2O y K_2O) y otros constituyentes en cantidades aún más reducidas como compuestos de titanio, vanadio, manganeso, fósforo, etc. La Tabla 1.10. muestra algunas composiciones típicas de cenizas volantes provenientes de los principales tipos de carbón [43].

Tabla 1.10. Composición de las cenizas volantes en función del tipo de carbón [43]

Elemento	Tipo de carbón		
	Bituminoso	Sub-bituminoso	Lignito
SiO_2	20-60	40-60	15-45
Al_2O_3	5-35	20-30	10-25
Fe_2O_3	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO_3	0-4	0-2	0-15
Na_2O	0-4	0-2	0-6
K_2O	0-3	0-4	0-4

En base a su composición química y propiedades las cenizas volantes, pueden clasificarse en dos grupos, de acuerdo a la Norma ASTM C618-12a [44]:

- *Clase F*: producidas por la calcinación de carbón antracítico o bituminoso, contienen pequeñas cantidades de cal, generalmente inferiores al 15% y mayor combinación de sílice, aluminio y hierro. Estas cenizas presentan propiedades puzolánicas.
- *Clase C*: producidas por la calcinación de carbón sub-bituminoso o lignito, contienen una mayor cantidad de cal, generalmente entre el 15% y 30%. Estas cenizas presentan propiedades puzolánicas y cementicias.

Tabla 1.11. Especificaciones de las cenizas según la Norma ASTM C 618

	Clase C	Clase F
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	>50%	>70%
CaO	>10%	<10%
SO ₃	<5%	<5%
Alcalis disponibles como Na ₂ O	<1,5%	<1,5%
Pérdida a la incineración (LOI)	<6%	<6%
Humedad	<3%	<3%

Una clasificación más detallada según su composición química y atendiendo a la procedencia del carbón de origen, es la siguiente:

- *Cenizas silicoaluminosas*, denominadas también puzolánicas o no activas con contenidos en CaO inferiores al 10% (clase F según norma ASTM C618-12a). Son las más importantes en cuanto a cantidades producidas y aprovechamiento. Tienen propiedades ligantes en presencia de activadores de su puzolanidad (se utiliza cal o cemento); son también hidrofílicas y tienen propiedades puzolánicas. Los óxidos más importantes son la sílice, alúmina y óxidos de hierro (F₂O₃ y Fe₃O₄). El pH es netamente básico y puede ser superior a 10.
- *Cenizas sulfocálcicas y silico-calcáreas*: con altos contenidos de CaO, por encima del 10%, clase C según norma ASTM C618-12a. Se llaman también hidráulicas o activas y suelen presentar un comportamiento diferente al de las silicoaluminosas, comportándose como aglomerantes hidráulicos, es decir, cuando son amasadas con agua sufren reacciones de hidratación, fraguado y endurecimiento semejantes a los que tiene lugar en los cementos.

El contenido de cal reactiva es una de las propiedades más importantes de la ceniza cuando se va a usar en cementos y hormigones, ya que contribuye a aumentar la resistencia a compresión [45]. Sin embargo, cuando las cenizas volantes tengan un contenido en CaO superior al 5 % pueden tener hidraulicidad latente, así como propiedades puzolánicas, pero pueden dar lugar a inestabilidad de volumen y, por tanto, los cementos que contengan cenizas de este tipo deberán de ser sometidos a un severo control de estabilidad de volumen [46].

Características físicas

Las cenizas volantes son un polvo fino de forma predominantemente esférica si bien también puede presentar partículas más irregulares y angulares. La finura media de las cenizas volantes brutas, es decir, sin moler, es comparable a la del cemento Portland ordinario y su tamaño de grano oscila entre 0,2 y 200 micras de diámetro, llegando en casos excepcionales a valores de hasta 500 micras. La densidad del conjunto es aproximadamente de 0,89 g/cm³ y el peso específico de las partículas oscila entre 2,0 y 2,9 g/cm³. La distribución del tamaño de partícula en cenizas provenientes de carbón bituminoso suele ser inferior a 0,075mm mientras que las de carbón sub-bituminoso suelen ser ligeramente más gruesas. El área superficial suele estar entre los 170-1000 m²/kg [45].

El color de las cenizas volantes puede variar de gris a negro dependiendo de la cantidad de carbón inquemado presente en la ceniza. Cuanto más claro sea el color, menos contenido en carbón presenta la ceniza volante. Las cenizas volantes sub-bituminosas o de lignito son normalmente más claras indicando bajas cantidades de carbón así como la presencia de cal [47].

1.5.3. Gestión actual de las cenizas volantes

Los productos derivados de la combustión del carbón, entre los que se encuentran las cenizas volantes, poseen propiedades físicas y químicas específicas que les hacen adecuados para su empleo en distintas aplicaciones al margen de su deposición en vertedero. A continuación, se detallan los sectores en los que la utilización de cenizas volantes ha alcanzado un mayor nivel de desarrollo.

En el año 2010, el 43% de las cenizas volantes generadas en la Unión Europea (EU-15) se emplearon en la industria de la construcción (13.785 kt). El sector cementero es, con gran diferencia, el principal destinatario de cenizas

volantes, absorbiendo en 2010 9.806 kt, lo que supone el 31% del total generado y el 71% del destinado a construcción. La Figura 1.3. muestra la utilización de cenizas volantes en la construcción y minería subterránea en Europa (EU-15) en 2010 [41].

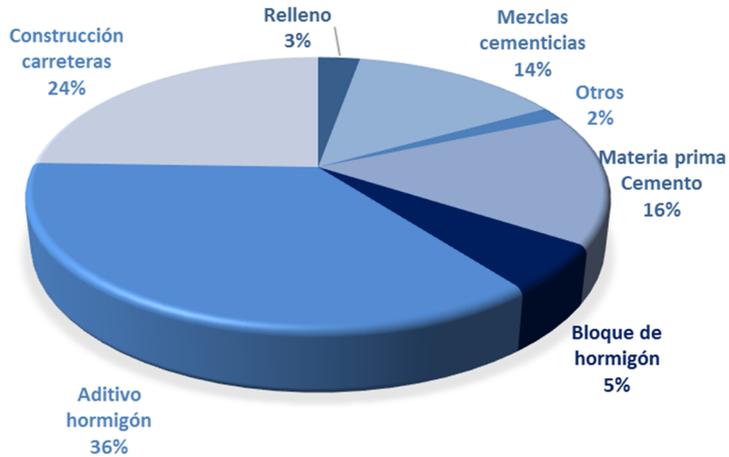


Figura 1.3. Utilización de cenizas volantes en Europa 2010.

La fabricación de cemento es una de las áreas más amplias para la utilización de cenizas volantes ya que permite la obtención de cementos de aplicación específica en determinados ambientes y tipos de obras. Según la RC-08, Instrucción para la recepción de cementos [48], se emplean cenizas volantes en mayor o menor proporción en los cementos que se indican en la Tabla 1.12.:

Tabla 1.12. Tipos de cementos que incorporan cenizas según RC-08

Cementos comunes	Cemento Portland con cenizas volantes	CEM II/A-V	6 a 20%	Cenizas volantes silíceas
		CEM II/B-V	21 a 35%	
		CEM II/A-W	6 a 20%	Cenizas volantes calcáreas (*)
		CEM II/B-W	21 a 35%	
	Cemento Portland Compuesto	CEM II/A-M	36 a 65%	Escorias alto horno, humo de sílice $\leq 10\%$, puzolana natural, cenizas volantes, esquistos calcinados y caliza
		CEM II/B-M	66 a 80%	
	Cemento Puzolánico	CEM IV/A	11 a 35%	Humo de sílice $\leq 10\%$, puzolana natural y cenizas volantes
		CEM IV/B	36 a 55%	
	Cemento compuesto	CEM V/A	18 a 30%	Puzolana natural y cenizas volantes silíceas
		CEM V/B	31 a 50%	
Cementos especiales	Cemento para usos especiales	ESP VI-1	45 a 75%	Escorias de alto horno, puzolana natural $\leq 40\%$ y cenizas volantes

(*) Estos cementos no se recomiendan por la Instrucción EHE para su aplicación en hormigón estructural

Estos cementos permiten obtener hormigones y morteros de elevada impermeabilidad, además, tienen bajo calor de hidratación y presentan buena resistencia a las aguas agresivas. Los cementos con cenizas volantes tienen un poder de retención de agua muy alto y permiten la fabricación de hormigones de una gran plasticidad.

La utilización de cementos que incorporan cenizas volantes en la fabricación de hormigón se regula según la Instrucción EHE-08 [49] e incluye recomendaciones generales para su utilización. Esta Instrucción permite el uso de cementos con cenizas volantes únicamente del tipo CEM II/A-V y CEM II/A-M para hormigón pretensado. En el caso de utilizarse cenizas volantes como adición al hormigón pretensado, deberá emplearse un cemento tipo CEM I. En ningún caso, la cantidad de cenizas volantes podrá exceder del 20% del peso de cemento.

Otro de los usos de las cenizas volantes en el área de la construcción es la fabricación de ladrillos. Su producción siguiendo una metodología tradicional requiere el consumo de elevadas cantidades de arcilla. Esto da lugar a una degradación del suelo y de terreno agrícola. Los ladrillos fabricados con cenizas volantes se formulan a partir de este material, cemento y arena. En estos ladrillos, las cenizas se utilizan como relleno primario y la arena como secundario. Otra posibilidad, es formularlos con yeso en lugar de cemento [50]. También se ha estudiado la sustitución de parte de las materias primas en la fabricación de ladrillos por cenizas volantes. El uso de este residuo optimiza el coste de fabricación de los ladrillos y la adición de cenizas volantes no modifica las propiedades hídricas de los ladrillos pero los hace más ligeros, de hecho, presentan una menor densidad [51].

Otra alternativa al margen de la construcción es el uso de cenizas volantes en la agricultura como fertilizante, por su contenido en elementos como K, Na, Zn, Ca, Mg y Fe, esenciales para el crecimiento de las plantas; para mejorar las propiedades del suelo, textura, densidad másica, pH, porosidad y capacidad de retención de agua; o como pesticida en cultivos como arroz o algodón [52].

Las cenizas volantes se aplican también en el tratamiento de aguas residuales debido, principalmente, a alguno de sus componentes (sílice, alúmina y óxidos, férricos o magnésicos), sus propiedades físicas (porosidad, granulometría) y su alcalinidad. En este campo, las cenizas volantes se han utilizado como adsorbente de metales pesados (Zn, Cu, Mn y Pb), para la eliminación de colorantes en la industria textil y pesticidas [50, 53].

2. REDES NEURONALES



2.1. Definición y fundamentos

Las redes neuronales artificiales (RNA) tienen la capacidad de emular características propias de los seres humanos, como la capacidad de memorizar y de asociar hechos. Los problemas que no pueden resolverse a través de un algoritmo pueden resolverse mediante la experiencia, el hombre, de hecho, resuelve muchas situaciones haciendo uso de su experiencia acumulada. Igualmente el hombre es capaz de aprender, considerando que el aprendizaje significa que aquellos problemas que inicialmente no pueden resolverse, pueden ser resueltos después de obtener más información acerca del problema. El aprendizaje adaptativo es una importante característica de las redes neuronales. Esto es, aprenden a realizar tareas mediante un entrenamiento con ejemplos ilustrativos del problema a resolver [54].

Una red neuronal es un modelo matemático que trata de simular la estructura y funcionalidades de una red neuronal biológica [55]. En definitiva, una red neuronal es un procesador distribuido y con estructura paralela que tiene una tendencia natural a almacenar conocimiento experimental, haciéndolo apto para su uso. Se parece al cerebro en dos cosas: el conocimiento es adquirido por la red a través de un proceso de aprendizaje y este conocimiento se almacena en los pesos sinápticos o conexiones entre neuronas [56].

Alan Turing, en 1936, fue el primero en estudiar el cerebro como una forma de ver el mundo de la computación, sin embargo no fue hasta que en 1943 W.McCulloch, neurofisiólogo, y W.Pitts, matemático, plantearon una teoría acerca de la forma de trabajar de las neuronas y constituyeron los fundamentos de la computación neuronal. Confeccionaron el primer prototipo de neurona artificial, un modelo muy simple pero que contenía todas las características básicas de las neuronas. Ambos demostraron que mediante combinaciones de sus neuronas se podía construir cualquier función lógica [57].

Uno de los investigadores más influyentes en sistemas neurológicos, Donald Hebb, postuló en 1949 que el aprendizaje consistía, principalmente, en alterar la intensidad de las conexiones sinápticas. Por ejemplo, en el clásico experimento de Pavlov, en el que una campana sonaba justo antes de suministrar la cena a un perro, el perro rápidamente aprendía a asociar el sonido de la campana con el aporte de comida. Las conexiones sinápticas entre la parte del cortex responsable de la audición y las correspondientes a

las glándulas salivares se intensifican, por lo que cuando el cortex auditivo es estimulado mediante el sonido de la campana, el perro comienza a salivar [58].

Por tanto, de un elevado número de unidades de proceso sencillas, el cerebro es capaz de ejecutar tareas complejas. Por supuesto, existe una gran complejidad en el cerebro que no ha sido señalada aquí, pero es interesante que las redes neuronales artificiales pueden alcanzar algunos resultados destacables siguiendo un modelo no mucho más complejo que este.

En 1957, Frank Rosenblatt comenzó el desarrollo del Perceptron. Este modelo era capaz de generalizar, es decir, después de haber aprendido una serie de patrones podía reconocer otros similares, aunque no se le hubiesen presentado en el entrenamiento. En 1960, Bernard Widroff y Marcian Hoff desarrollaron el modelo Adaline (ADaptative LINear Elements) que fue la primera red neuronal aplicada a un problema real (filtros adaptativos para eliminar ecos en las líneas telefónicas) [59]. En 1969 Minsky y Papert demostraron las limitaciones del Perceptron para resolver problemas de clasificación que no fueran separables linealmente y donde se conjeturaba que un diseño en varias capas de neuronas no sería de utilidad. Este hecho frenó la evolución de las investigaciones en el ámbito de las redes neuronales [60].

No se consiguió resolver el problema de la extensión del perceptrón simple a uno de varias capas (multicapa) y, por tanto, solucionar el problema de la separabilidad lineal hasta que Werbos, en 1974, publicó un algoritmo que permitía ajustar las conexiones de las neuronas en las redes multicapa (con conexiones hacia delante) [61]. El algoritmo, muy popular en el entorno de las redes neuronales artificiales, es conocido como backpropagation. Desafortunadamente el trabajo de Werbos permaneció desconocido para la comunidad científica. En 1982, Parker redescubrió la técnica y la publicó en el Instituto de Tecnología de Massachussets. No mucho después (1986) Rumelhart, Hinton y Williams la volvieron a descubrir y la popularizaron. Es uno de los mayores avances en redes neuronales puesto que abrió el camino para lo que más tarde ha sido la red neuronal más aplicada, el perceptrón multicapa [57].

Este hecho, unido a la publicación en 1982 de John Hopfield de la denominada “red de Hopfield” basada en un modelo de memoria asociativa que es capaz de recuperar patrones almacenados a partir de información incompleta y en

la que todas las neuronas están conectadas con toda las demás, provoca el resurgimiento del interés por las redes neuronales artificiales. En 1988, se formó la International Joint Conference on Neural Networks (IJNN) y, tres años más tarde, surgió la International Conference on Artificial Neural Networks (ICANN) organizada por la Sociedad Europea de Redes Neuronales. Como consecuencia de estos esfuerzos, las redes neuronales han experimentado un importante desarrollo en los últimos años con el objetivo de conseguir sinergias entre la capacidad de procesamiento y aproximación de dichas redes, que pueden llegar a soluciones sorprendentemente buenas con rapidez y poca información de partida [62].

Debido a su constitución, las redes neuronales artificiales presentan un gran número de características semejantes a las del cerebro: son capaces de aprender de la experiencia y de generalizar de casos anteriores a nuevos casos. Las redes neuronales ofrecen las siguientes ventajas y capacidades [63]:

Aprendizaje adaptativo

Tienen la capacidad de aprender a realizar tareas basadas en un entrenamiento o experiencia inicial. Son adaptables debido a la capacidad de autoajuste de los pesos entre las neuronas que componen el sistema siendo capaces de modificar constantemente estos parámetros para adaptarse a las nuevas condiciones. Una red neuronal no necesita un algoritmo para resolver un problema, ya que ella puede generar su propia distribución de pesos en los enlaces mediante el aprendizaje. También existen redes que continúan aprendiendo a lo largo de su vida, después de completado su período de entrenamiento.

Auto-organización

Las redes neuronales emplean su capacidad de aprendizaje adaptativo para auto organizar la información que reciben durante el aprendizaje y/o la operación. Mientras que el aprendizaje es la modificación de cada elemento procesal, la auto organización consiste en la modificación de la red neuronal completa para llevar a cabo un objetivo específico.

Cuando las redes neuronales se usan para reconocer ciertas clases de patrones, ellas auto organizan la información usada. Esta auto organización provoca la generalización: facultad de las redes neuronales de responder apropiadamente cuando se les presentan datos o situaciones a las que no

habían sido expuestas anteriormente. El sistema puede generalizar la entrada para obtener una respuesta. Esta característica es muy importante cuando se tienen que solucionar problemas en los cuales la información de entrada no es muy clara; además permite que el sistema dé una solución, incluso cuando la información de entrada está especificada de forma incompleta.

Tolerancia a fallos

Las redes neuronales fueron los primeros métodos computacionales con la capacidad inherente de tolerancia a fallos. Por ejemplo, si una neurona o conexión resultan dañadas, no supondría la caída total de la red. Esto es debido a que la información está distribuida en las conexiones entre neuronas, existiendo un cierto grado de redundancia en este tipo de almacenamiento. La mayoría de los ordenadores algorítmicos y sistemas de recuperación de datos almacenan cada pieza de información en un espacio único, localizado y direccionable. En cambio, las redes neuronales almacenan información no localizada.

Sin embargo, también existen críticas al uso de redes neuronales como herramientas predictivas que ponen de manifiesto sus desventajas [64]. En primer lugar, el diseño de redes neuronales es un proceso complejo que, todavía, se basa demasiado en prueba y error. Esto es debido a la necesidad de determinar las variables de entrada apropiadas así como el nivel de entrenamiento del sistema. Además, la red neuronal sólo proporcionará resultados precisos si los datos de partida también lo son por lo que es necesario un elevado número de ejemplos de partida.

2.2. Diseño y estructura.

Las redes neuronales surgen como parte de la investigación en inteligencia artificial, concretamente tratan de emular la capacidad de aprendizaje de los sistemas neuronales biológicos mediante el modelado de la estructura del cerebro. Con el fin de reproducir la inteligencia, es necesario construir sistemas con una arquitectura similar. El cerebro está compuesto por cerca de cien mil millones de neuronas conectadas entre sí. Cada neurona es una célula que puede propagar señales electromecánicas. La neurona presenta una serie de ramificaciones de entrada o dendritas, la célula o cuerpo y las ramificaciones de salida o axones. Los axones de una célula se conectan con las dendritas de otra mediante la sinapsis. Cuando una neurona se activa, emite una señal electromecánica a través del axón, la señal cruza la sinapsis

hasta otras neuronas que, su vez, pueden activarse. Una neurona sólo se activa si el total de las señales recibidas desde las dendritas superan un cierto nivel.

La fuerza de la señal recibida por una neurona y, por tanto, su capacidad de activación, depende de la eficacia de la sinapsis. Cada sinapsis contiene una discontinuidad sirviéndose de neurotransmisores químicos para transmitir la señal a través de dicha discontinuidad.

Para reproducir la esencia de un sistema neuronal biológico, una neurona artificial debe cumplir con las siguientes premisas:

- Recibir un número de inputs o entradas (ya sean procedentes de los datos originales o como salida de otra neurona dentro de la red). Cada entrada viene vía una conexión que tiene un peso o intensidad; estos pesos corresponden a la eficacia sináptica en un modelo biológico. Cada neurona presenta un valor umbral a partir del cual se activa. El peso de la suma de los inputs es comparado con este valor umbral para dar lugar a la activación de la neurona.
- La señal de activación pasa a través de una función de activación (también conocida como función de transferencia) para dar lugar al output o salida de la neurona.

Este comportamiento describe a una neurona individual. La cuestión es cómo deberían estas neuronas estar conectadas entre sí. En una red debe haber inputs (que llevan asociados una serie de valores correspondientes a variables de interés en el exterior) y outputs (que forman la respuesta o predicción). Las entradas y salidas se corresponden con los nervios sensoriales y los nervios motores como podría ser la percepción visual de algo y la respuesta por parte del cuerpo ante esa percepción. Sin embargo, también deben de existir neuronas ocultas que jueguen un papel interno en la red. Las neuronas de entrada, ocultas y salida necesitan estar conectadas para garantizar el funcionamiento de la red.

En el caso de una red neuronal artificial, la información llega a la neurona mediante valores de entrada con un peso asociado (cada valor de entrada puede ser multiplicado de forma individual por un peso). La neurona suma los valores de entrada ponderados más el sesgo y procesa esta suma con una función de transferencia [56]:

$$y(k) = F \left(\sum_{i=0}^m w_i(k) \cdot x_i(k) + b \right) \quad [\text{e.2.1}]$$

Donde:

$x_i(k)$ es el valor de entrada en tiempo discreto k donde i va de 0 a m

$w_i(k)$ es el valor del peso en tiempo discreto k donde i va de 0 a m

b es el sesgo

F es la función de transferencia

$y_i(k)$ es el valor de salida en un tiempo discreto k

Como se puede ver en el modelo de red neuronal representado en la ecuación anterior [e.2.1], la variable más desconocida de dicho modelo es la función de transferencia. Esta función define las propiedades de la neuronal artificial y será una función matemática. Se seleccionará la más adecuada en base al problema que la red neuronal vaya a resolver, si bien, en la mayoría de los casos la selección se centra en las siguientes alternativas: función escalón, función lineal y función no lineal (sigmoidea).

La función escalón es una función binaria que sólo tiene dos posibles valores de salida (p.e. cero y uno). Esto significa que si el valor de entrada alcanza un umbral específico, da lugar a un valor de salida y si no se alcanza dicho umbral, el valor resultante es otro. La situación se puede describir con la siguiente ecuación [e.2.2]:

$$y = \begin{cases} 1 & \text{si } w_i x_i \geq \text{umbral} \\ 0 & \text{si } w_i x_i < \text{umbral} \end{cases} \quad [\text{e.2.2}]$$

Cuando se utiliza este tipo de función de transferencia, la neurona artificial recibe el nombre de *perceptron*. *Perceptron* suele utilizarse para resolver problemas de clasificación y suele localizarse en la última capa de la red neuronal. En el caso de funciones de transferencia lineales, la neurona artificial hará transformaciones lineales simples sobre la suma de las variables de entrada ponderadas y el sesgo. Cuando se emplean funciones no lineales, la función sigmoidea es la más utilizada. Esta función calcula fácilmente la

derivada y puede ser importante para calcular los pesos actualizados en la red neuronal artificial [56].

Cuando se combinan dos o más neuronas artificiales, se construye una red neuronal artificial. Si bien una neurona individual no tiene utilidad para la resolución de problemas, la red neuronal es capaz de solucionar problemas complejos mediante el procesamiento de la información. La forma en la que las neuronas artificiales se interconectan se denomina topología o arquitectura. La conexión puede darse de diferentes modos resultando diversas topologías que se dividen en dos tipos básicos [56]. La Figura 2.1 muestra estas dos topologías, la denominada FNN representa una estructura de funcionamiento hacia adelante (*feedforward*): las señales fluyen de las entradas a través de las unidades ocultas alcanzando las de salida. La estructura denominada RNN (*recurrent*) representa una estructura recurrente donde las señales fluyen no sólo de la capa de entrada a la de salida sino también en dirección opuesta.

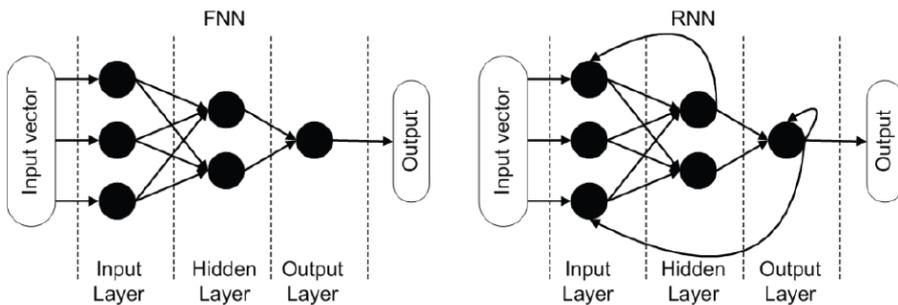


Figura 2.1. Topologías feedforward y recurrente de una red neuronal artificial [56].

En una topología feedforward, cuando se ejecuta la red, las variables de entrada se colocan en las unidades de entrada y, entonces, las unidades ocultas y de salida son ejecutadas progresivamente. Cada una de ellas calcula el valor de activación mediante el peso de la suma de los valores de salida de las unidades de la capa anterior y restándolo del umbral. El valor de activación pasa a través de la función de activación para dar lugar a la salida de la neurona. Cuando toda la red ha sido ejecutada, los outputs de la capa de salida actúan como salida de toda la red [58].

A continuación se describen brevemente el tipo de arquitectura que se empleará en esta tesis, así como el algoritmo de entrenamiento elegido. Igualmente se explicarán los dos fenómenos que suelen ocurrir en el

entrenamiento de una red neuronal, como son el sobreaprendizaje y el sobreajuste.

2.2.1. Arquitectura MULTILAYER PERCEPTRON (MLP)

Se trata de una de las arquitecturas de red neuronal más conocidas y utilizadas. En este tipo de red, las unidades llevan a cabo una suma parcial de los pesos de sus entradas y pasan este nivel de activación a una función de transferencia para dar lugar a la salida. Las unidades están distribuidas en capas siguiendo una topología *feedforward*. Este tipo de modelo de red neuronal puede presentar distintos tipos de complejidad en función del número de capas y el número de unidades en cada una de ellas. Para el diseño de las mismas es necesario indicar el valor de estas variables al construir la red [65].

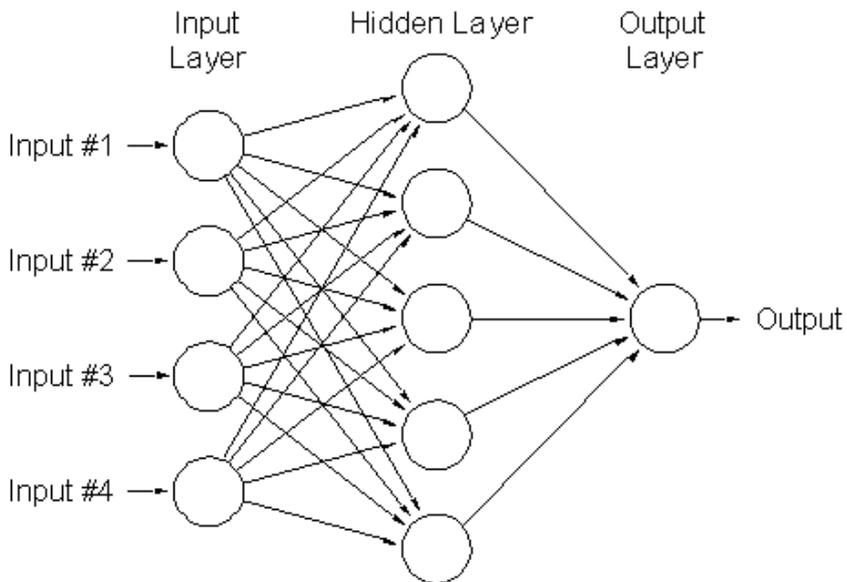


Figura 2.2. Multilayer Perceptron de tres capas

El número de unidades de entrada y salida viene definido por el propio problema. La selección de las variables de entrada es llevada a cabo por el usuario del software en función de su utilidad de cara a predecir la salida de la red. El número de capas ocultas y unidades a utilizar es también una de las labores a realizar al construir una red para la resolución de un problema concreto. Una aproximación inicial es el uso de una capa oculta con una

cantidad de unidades igual a la media de la suma de las variables de entrada y salida. Sin embargo, en función de la complejidad del problema o de las necesidades de la red, es necesario modificar estas variables [58].

2.2.2. Algoritmos de entrenamiento

Aprendizaje de propagación hacia atrás (Back Propagation)

Una vez se han definido el número de capas y el número de unidades en cada una de ellas, es necesario ajustar los pesos y umbrales de la red para minimizar el error de predicción. Este es el papel de los algoritmos de entrenamiento. Los casos históricos que se han ido recogiendo se utilizan para ajustar automáticamente estos pesos y umbrales de cara a minimizar el error. Este proceso es equivalente a ajustar el modelo representado por la red a los casos de entrenamiento disponibles. El error de una configuración particular de la red se puede determinar ejecutando todos los casos de entrenamiento y comparando las salidas o resultados generados con los resultados deseados. Las diferencias se combinan mediante una función de error que da el error global de la red. La función de error [e.2.3.] más común se corresponde a RMS (root mean square o error cuadrático medio) [58]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(\text{Predicción} - \text{Medida})^2}{\text{número de casos}}} \quad [\text{e.2.3}]$$

En modelos aproximativos tradicionales, como pueden ser los modelos lineales, es posible determinar algorítmicamente la configuración del modelo que minimiza de forma absoluta el error. En el caso de modelos no lineales más complejos como son las redes neuronales, es posible ajustar la red a un error bajo, sin embargo, nunca se puede asegurar que este no podría ser aún menor.

Descenso de gradiente conjugado (Conjugate Gradient Descent)

Este tipo de algoritmo es recomendado cuando se tiene un amplio número de pesos o bien cuando se desea realizar un entrenamiento con más de una variable de salida. Mientras que el Back Propagation ajusta los pesos después de cada caso, este algoritmo funciona con la media del error a través de todo el set de entrenamiento ajustando los pesos una vez que ha concluido la presentación de todos los casos [66].

2.2.3. Mecanismos de entrenamiento

Existen dos tipos de entrenamientos para una red neuronal: supervisado y no supervisado. En el primero de los casos, se dispone de unos patrones de entrenamiento compuestos de pares de elementos entrada-salida. En este caso, el proceso de aprendizaje se realiza mediante un entrenamiento controlado por un agente externo (supervisor, maestro) que determina la respuesta que debería generar la red a partir de una entrada determinada. En cada iteración, el supervisor comprueba la salida de la red y, en el caso de que ésta no coincida con la deseada, se procede a modificar los pesos de las conexiones con el fin de conseguir que la salida obtenida se aproxime más a la deseada.

En el entrenamiento no supervisado el conjunto de datos de entrenamiento sólo está formado por los datos de entrada y no se dispone de los datos de salida de esos patrones. Se suele decir que la red es entrenada sin maestro, ya que ésta no recibe ninguna información del exterior que le indique si la respuesta generada es o no correcta. La red aprende a adaptarse basándose en las experiencias recogidas de los patrones de entrenamiento vistos con anterioridad, encontrando regularidades, correlaciones o categorías entre éstos. En definitiva, la red modifica los pesos de forma que los vectores de entrada más similares sean asignados a la misma unidad de salida, en lo que se conoce como mapeo de características [67].

El ejemplo más conocido para el entrenamiento supervisado de una red neuronal es el algoritmo Back Propagation (BP). Existen otros algoritmos más modernos como el Levenberg-Marquardt que son considerablemente más rápidos para algunos problemas, sin embargo, el Back Propagation presenta mayores ventajas en varios ámbitos y, además, es el más sencillo de utilizar.

Si se define el error total cometido por la red como la suma de los cuadrados de los errores cometidos, el objetivo es minimizar este error. Dado que no existe una solución analítica conocida, es preciso utilizar un algoritmo iterativo. El algoritmo Back Propagation es un algoritmo iterativo que permite entrenar redes multicapa.

El funcionamiento del algoritmo Back Propagation consiste en el aprendizaje de un conjunto predefinido de pares de entradas-salidas dados como ejemplo: primero se aplica un patrón de entrada como estímulo para la primera capa de las neuronas de la red, se va propagando a través de todas las capas ocultas hasta generar una salida, se compara el resultado en las

neuronas de salida con la respuesta que se desea obtener y se calcula un valor de error para cada neurona de salida. A continuación, estos errores se transmiten hacia atrás, partiendo de la capa de salida hacia todas las neuronas de la capa intermedia que contribuyan directamente a la salida, recibiendo el porcentaje de error aproximado a la neurona intermedia en la salida original. Este proceso se repite, capa por capa, hasta que todas las neuronas de la red hayan recibido un error que describa su aportación relativa al error total. Basándose en el valor del error recibido, se reajustan los pesos de conexión de cada neurona, de manera que en la siguiente vez que se presente el mismo patrón, la salida esté más cercana a la deseada [68]. Una vez que la red ha aprendido a asociar correctamente a cada vector de entrada el vector de salida deseado, se considera que el aprendizaje de la red ha concluido [69].

La importancia del algoritmo Back Propagation consiste en su capacidad de autoadaptar los pesos de las neuronas de las capas intermedias para aprender la relación que existe entre un conjunto de patrones de entrada y sus salidas correspondientes. Es importante la capacidad de generalización, facilidad de dar salidas satisfactorias a entradas que el sistema no ha visto nunca en su fase de entrenamiento. La red debe encontrar una representación interna que le permita generar las salidas deseadas cuando se le dan entradas de entrenamiento, y que pueda aplicar, además, a entradas no presentadas durante la etapa de aprendizaje para clasificarlas.

2.2.4. Capacidad de generalización y sobreaprendizaje

Una vez seleccionados la arquitectura y algoritmo de entrenamiento de la red, los casos experimentales disponibles son divididos en tres secciones: el *set de entrenamiento*, el *set de verificación cruzada* y el *set de test*.

Durante el entrenamiento, los sets de verificación y test son tratados de forma diferente al set de entrenamiento. Las características estadísticas (media, desviación estándar, error,...) de cada una de las secciones son calculadas separadamente y los algoritmos de entrenamiento no utilizan los sets de verificación y test para el ajuste de los pesos. Sin embargo, los casos de verificación pueden ser empleados para evaluar el funcionamiento de la red neuronal, para identificar la mejor opción en cuanto al algoritmo a emplear y para detener el entrenamiento. El set de test no es usado durante el entrenamiento sino que está diseñado para la valoración de la red una vez

finalizado el entrenamiento. También se le denomina set de validación externa.

Es importante que cada uno de los sets sea representativo del global de los experimentos.

La propiedad más importante de una red neuronal es su capacidad para generar nuevos casos, lo que también es conocido como problema de memorización frente a aprendizaje. De este modo, la generalización hace referencia a la capacidad de la red de proporcionar una respuesta correcta ante patrones que no han sido empleados en su entrenamiento. Una red neuronal correctamente entrenada debe poseer una buena capacidad de generalización, esto es, una buena capacidad para responder correctamente ante nuevos patrones no conocidos con anterioridad [68].

Anteriormente se ha hecho referencia a la división de casos en tres sets diferentes como parte del entrenamiento y aprendizaje de la red. En el proceso de entrenamiento se puede considerar un error de aprendizaje calculado como el error cuadrático medio de los resultados proporcionados por la red para el conjunto de patrones de aprendizaje. Por otro lado, existe un error de generalización, que se puede medir empleando una serie de casos distintos a los utilizados en el entrenamiento (set de validación). De manera que se puede entrenar una red neuronal haciendo uso de los casos de aprendizaje y comprobar su funcionamiento real, o error de generalización, mediante el segundo grupo de casos o set de validación.

Experimentalmente se ha observado que si se entrena una red hasta alcanzar un error muy pequeño en aprendizaje, la eficacia real del sistema, medida como error de generalización, se degrada. Tras una fase inicial en la que pueden aparecer oscilaciones en el valor del error, el de aprendizaje disminuye monótonamente mientras que el de generalización comienza decreciendo para incrementarse a partir de cierto punto. Este hecho es debido a que, al principio, la red se adapta progresivamente a los casos de aprendizaje, acomodándose al problema y mejorando la generalización. Sin embargo, en un momento dado, el sistema se ajusta demasiado a las particularidades de los casos utilizados en el entrenamiento, por lo que crece el error que comete ante casos diferentes a los empleados en el entrenamiento (error de generalización). En este momento, la red comienza a memorizar los casos del set de entrenamiento, constituyendo el sobreajuste de la red. Una de las razones del sobreajuste viene dada por el sobre-

entrenamiento de la red dando lugar a lo que se denomina sobreaprendizaje [70].

Dada la arquitectura de la red, ésta debería entrenarse hasta alcanzar el punto óptimo en el que el error de generalización es mínimo. El procedimiento descrito de entrenar y validar a la vez para detenerse en el punto óptimo se denomina validación cruzada (*cross validation*) [71] y es ampliamente utilizado en la fase de desarrollo de una red neuronal supervisada como es la Multilayer Perceptron.

Asimismo, el fenómeno denominado sobreajuste puede aparecer también cuando el número de parámetros (pesos) de la red resulta excesivo en relación al problema a tratar y al número de patrones de entrenamiento disponibles. Es más sencillo demostrar este concepto utilizando un ajuste polinomial que una red neuronal, pero el problema es precisamente el mismo.

Dependiendo del orden del polinomio, la representación gráfica de éste será más compleja. Dada una serie de datos, se desea ajustarla a una curva de tal modo que un polinomio de orden bajo puede no ser lo suficientemente flexible como para ajustar adecuadamente todos los puntos mientras que un polinomio de orden mayor adoptará una forma compleja de tal modo que ajuste perfectamente todos los puntos.

Las redes neuronales tienen el mismo problema. Una red con muchos pesos constituirá una compleja función con tendencia al sobreajuste. Una red con pocos pesos puede no ser suficiente para modelar los datos. De tal forma que un largo entrenamiento puede disminuir el error pero esto puede producir sobreajuste en lugar de un buen modelado. En este caso, el error en el set de verificación o validación cruzada es un indicador válido para medir el sobreajuste de la red neuronal. A medida que el entrenamiento avanza, el error de entrenamiento disminuye, es decir, disminuye la diferencia entre los valores de las variables de salida predichas y las reales, ya que la función de este entrenamiento es, precisamente, la disminución de este error. En un principio, el error de verificación o validación también decrecerá. Sin embargo, puede llegar un momento en el que el error de verificación comience a aumentar, esto indicaría que se está produciendo un sobreajuste y el entrenamiento debería cesar.

Un aspecto fundamental que influye de manera determinante en la capacidad de generalización de la red es el número de casos de aprendizaje disponibles,

que suele ser casi siempre un número limitado y reducido. Buscar el equilibrio entre un tamaño de red que sea lo suficientemente grande como para que pueda ajustar todos los patrones disponibles pero lo suficientemente pequeña para que no presente sobreajuste es uno de los mayores problemas en el desarrollo de la metodología de análisis mediante redes neuronales.

Como se ha comentado con anterioridad, la respuesta a esta situación es el uso de la verificación o validación cruzada, es decir, algunos de los casos de entrenamiento son reservados y no se utilizan en el ajuste de la red. En lugar de esto, son utilizados para mantener un chequeo independiente del progreso del algoritmo. Cuando el error del set de verificación comienza a crecer, normalmente es adecuado disminuir el número de capas o celdas ocultas.

Los problemas asociados a este hecho y las decisiones sobre el tamaño de la red suelen implicar la experimentación con distintos tipos de red y, por tanto, el entrenamiento de cada una de éstas un número limitado de veces para predecir u observar su comportamiento.

Mediante el uso de un set de verificación se gana confianza en el comportamiento final del modelo, además, es habitual reservar un tercer grupo de casos (set de test) para asegurarse de que los resultados del entrenamiento y verificación son reales. Por supuesto, para utilizar adecuadamente este último grupo, sólo puede ser presentado una vez a la red ya que, si se usa reiterativamente, acabaría por ser un nuevo set de verificación.

Uno de los hechos más importantes de cara a la construcción y entrenamiento de la red neuronal es que los sets de entrenamiento, verificación y test deben ser representativos del modelo. Hay que tener en cuenta, que la red sólo puede aprender a partir de los casos que se le presenten. Por lo tanto, los casos en cada uno de los sets deben representar lo mejor posible a todo el intervalo de valores de las variables de entrada y salida así como las peculiaridades que pudieran presentarse en los experimentos que sirven de base.

En resumen, el diseño de una red neuronal (una vez las variables de entrada y salida han sido seleccionadas) conlleva los siguientes pasos:

- Selección de la configuración inicial. Habitualmente, una capa oculta con un número de celdas ocultas igual a la media de la suma de las variables de entrada y salida.
- Seleccionar los grupos de casos para su división en set de entrenamiento, validación o verificación y test.
- Si los resultados de los primeros entrenamientos conducen a un error excesivo, esto es, si la red no alcanza un comportamiento aceptable, añadir más neuronas en la capa oculta o bien una nueva capa oculta.
- Si se tienen problemas de sobreaprendizaje o sobreajuste, esto es, el error de verificación comienza a crecer, eliminar celdas ocultas.
- Finalmente debería fijarse una estrategia para seleccionar los mejores modelos basada en el desempeño de determinados parámetros estadísticos calculados a partir de las observaciones y las predicciones de las variables estudiadas.

2.3. Aplicaciones de redes neuronales.

Varios autores hacen referencia a la aplicación de redes de análisis neuronal para la simulación de problemas complejos cuyas variables de entrada y salida presentan una relación no lineal. La tipología de problemas tratados abarca distintas áreas de conocimiento, como por ejemplo las mostradas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Ejemplos de aplicaciones de las redes neuronales artificiales

Economía y finanzas	Evolución de precios Riesgo crediticio Predicción de bancarrotas Detección de fraude
Medicina	Predicción de enfermedades Predicción de reacciones adversas de medicamentos Monitorización de cirugías
Industria	Control de procesos Control de calidad Automatización de procesos
Ciencia	Alimentación Identificación de componentes químicos Evaluación de ecosistemas Análisis e identificación de olores
Ventas y Marketing	Predicción de ventas Predicción de márgenes Marketing dirigido
Recursos Humanos	Selección y contratación de empleados Retención de empleados Programación y planificación de personal Organización de horarios y recursos
Medio Ambiente	Modelado de la contaminación ambiental Gestión de residuos
Energía	Predicción de la demanda energética Predicción de los precios de gas/carbón Predicción de carga eléctrica

Economía y finanzas

La investigación en redes neuronales en esta área se ha enfocado a la resolución de problemas financieros, con especial atención a la especulación bursátil [72], predicción de quiebra bancaria [73], solvencia financiera [74] o detección del fraude [75].

Partiendo de indicadores económicos representativos del problema en cada caso, como pueden ser: volumen de negocio, ingresos, gastos, indicadores de

mercado, precios de mercado, ventas, etc. se construyen redes de análisis neuronal de distintas arquitecturas, si bien la más habitual es Multilayer Perceptron siguiendo un entrenamiento de Backpropagation [76]; también se encuentran sistemas de lógica difusa y redes auto organizativas (SOMs) o de entrenamiento no supervisado para la predicción o resolución de los problemas financieros antes mencionados.

Medicina

Las redes neuronales son una potente herramienta para el reconocimiento de enfermedades diagnosticadas mediante exploraciones. Este sistema proporciona pares de entrada-salida necesarios para el diseño y entrenamiento de las redes. Las redes neuronales se utilizan de forma experimental para modelar el sistema cardiovascular humano como la predicción de resultados en la insuficiencia cardiaca mediante prueba de esfuerzo cardiopulmonar [77], en la estimación del riesgo cardiometabólico para la prevención temprana de la arterosclerosis y enfermedades cardiovasculares [78] mediante indicadores de entrada tales como colesterol, triglicéridos o ácido úrico; la predicción del síndrome metabólico [79] partiendo de variables como la edad, tensión o colesterol; o la diagnosis de cáncer, diabetes o enfermedades coronarias [80].

También se han aplicado redes neuronales artificiales para la predicción de la supervivencia después de determinadas cirugías [81] o para la evaluación de reacciones sinérgicas de medicamentos [82].

Industria

Se han desarrollado estudios para la aplicación de redes neuronales en control de calidad de procesos tales como sistemas de visión artificial utilizados en la inspección automática en sistemas de fabricación [54]. Las redes neuronales pueden aprender a diferenciar patrones mediante ejemplos y entrenamientos, no es necesario elaborar modelos a priori ni hay necesidad de especificar funciones de distribución de probabilidad.

Otra aplicación muy extendida en el ámbito industrial es el uso de estas redes en el control de variables de proceso [83] a partir de variables de entrada tales como el tiempo o la composición de la mezcla. Mediante el diseño de redes sencillas con una única capa oculta compuesta por 8 neuronas, es posible predecir las características del producto resultante.

Ciencia

La investigación con redes neuronales en esta área es amplia e incluye estudios en alimentación para la predicción de la estabilidad de alimentos utilizando distintos materiales de envasado [84] o la clasificación de éstos en función de su olor [85, 86]. Las redes también son utilizadas en la caracterización y evaluación de ecosistemas, tanto en lo referente a cultivos [87], como a la respuesta de ecosistemas frente a contaminantes tales como el dióxido de carbono o el ozono [88].

De forma general, se construyen redes neuronales con una única capa oculta con distinto número de neuronas en función del número de variables de salida y la complejidad del sistema.

Ventas y Marketing

Las redes neuronales se emplean para incrementar la efectividad del marketing directo mediante la clasificación de consumidores [89] o el efecto de políticas económicas en el incremento del consumo de determinados productos [90]. Se emplean redes neuronales con arquitectura Multilayer Perceptron combinadas con modelos multinomiales o sistemas de regresión múltiple, de forma que éstos últimos permiten definir las variables más relevantes en el sistema y son dichas variables las que se emplearán en el modelo neuronal.

Recursos Humanos

Las redes neuronales artificiales se utilizan para la selección de personal [91], el mantenimiento del mismo evitando una rotación excesiva de trabajadores [92] y la organización de turnos de trabajo [93].

En función de la problemática a resolver, las variables de entrada varían, teniéndose en cuenta alguna como: puesto de trabajo, habilidades de gestión, edad o salario. Para la predicción de las variables de salida se utilizan distintas arquitecturas de red neuronal, desde el empleo de sistemas basados en lógica difusa a algoritmos genéticos.

Medio Ambiente

El uso de redes neuronales está ampliamente extendido en la gestión de residuos, en cuanto a la predicción de volúmenes generados, y tratamiento de aguas [94, 95]. Mediante la medición de parámetros de entrada tales como los sólidos en suspensión o la DBO se construyen redes neuronales que

permiten predecir el valor de los mismos en función de distintos tratamientos.

Asimismo, este tipo de técnica también se utiliza en el modelado de la contaminación ambiental en distintas ciudades. Mediante el uso de redes, habitualmente Multilayer Perceptron, y con variables de entrada tales como la meteorología, es posible predecir los valores de distintos contaminantes atmosféricos estudiados [94, 96].

Energía

Las redes neuronales se utilizan en el ámbito energético tanto para optimizar sistemas de aprovechamiento de energía en el caso de las renovables (eólica y solar) [97, 98] construyéndose redes neuronales para definir la mejor ubicación de los aerogeneradores o placas solares, como para el control de plantas energéticas [99] en cuanto a las características de operación de las microturbinas. Asimismo, esta técnica se emplea para la predicción de la demanda energética [100]. Para esta aplicación, se construyeron redes neuronales de arquitectura Multilayer Perceptron utilizándose como algoritmos de entrenamiento tanto el backpropagation como el de regresión bayesiana.

Predicción de propiedades mecánicas de sistemas cemento/residuo

Las redes neuronales también se han aplicado en el campo de la predicción de propiedades de diferentes materiales. Entre estos se encuentra el cemento y sus mezclas con distintos aditivos y residuos, habiéndose identificado estudios que permiten predecir las propiedades del mismo, tanto mecánicas como ambientales, mediante el uso de redes neuronales. Estos estudios van desde sistemas más simples, en cuanto a la composición de la mezcla, a otros de elevada complejidad. A continuación se hace una revisión más extensa de este tipo de estudios.

[2.3.1. Aplicaciones en el campo de la predicción de propiedades mecánicas de sistemas cemento/residuo](#)

Se encuentran en la bibliografía casos sencillos basados únicamente en muestras de cemento hasta otros estudios que introducen mezclas de este material con cenizas volantes de carbón, con residuos hospitalarios y residuos de construcción y demolición. Así, Baykasoglu y col. [101] construyeron redes neuronales para la predicción de la resistencia a compresión a los 28 días de curado de muestras de cemento Portland. Como variables de entrada se

tuvieron en cuenta tanto valores de composición (contenido en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO ,...) como de resistencia a 1, 2 y 7 días, hasta llegar a un total de 19 inputs para la predicción de una única salida, la resistencia a compresión a 28 días. Se evaluaron distintas arquitecturas de red neuronal (Multilayer Perceptron, Generalized Feedforward, Modular Network,...) empleándose el algoritmo Delta-Bar-Delta para su entrenamiento. Asimismo, se varió el número de capas ocultas (de una a tres) y el número de neuronas en cada una de ellas, siendo la mejor opción la que conllevaba una única capa oculta con trece neuronas.

También se ha evaluado la resistencia a compresión de mezclas de cemento con cenizas volantes resultantes de la incineración de residuos hospitalarios con el fin de estudiar la posibilidad de seleccionar éste como un método efectivo para su inertización [102]. Las variables de entrada vienen dadas por la composición de la mezcla con distintos porcentajes de cenizas volantes en la misma y el tiempo de curado, así como la temperatura empleada en la incineración de los residuos que puede tener efectos sobre la inocuidad de las cenizas. El diseño de redes neuronales y su entrenamiento mediante Back Propagation da lugar a resultados razonables. Los resultados muestran que la composición y la temperatura influyen en los valores de resistencia a compresión. Normalmente, el uso de cenizas volantes como sustitución del cemento incrementa la resistencia a compresión.

Siguiendo con la predicción de propiedades mecánicas, se han empleado redes de análisis neuronal para la predicción de la resistencia a compresión en cementos que contienen residuos de construcción y demolición a 3, 7, 28 y 91 días [103]. En total, se parte de 1.178 datos, de los cuales el 77,76% son de entrenamiento y 22,24% de test. El modelo se construye con 17 variables de entrada para dar como resultado la resistencia a compresión.

Stegemann y Buenfeld construyeron diferentes redes neuronales para la predicción de la resistencia a compresión como función de la composición de cementos conteniendo metales puros [104] o residuos industriales [105]. Los modelos fueron capaces de representar la dependencia no lineal de la resistencia a compresión con el tiempo de curado y el contenido en agua estableciendo además las variables más influyentes en esta propiedad mecánica. Estos y otros trabajos [106] permitieron evaluar el uso de las redes neuronales en el análisis de la interacción de los residuos y aglomerantes hidráulicos con las propiedades finales de los sistemas cemento/residuos solidificados. Se diseñaron redes neuronales para la predicción de los efectos

de los contaminantes en el tiempo de fraguado, la resistencia a compresión y el pH de los lixiviados. Se demostró que era posible la construcción de modelos exitosos y que éstos eran útiles para relacionar los efectos de las variables de entrada sobre las de salida.

Al-Salloum y col. [107] investigaron la predicción de la resistencia a compresión de hormigón normal y de alta resistencia utilizando redes neuronales. La resistencia a compresión se modeló en función de 8 variables: cemento, áridos finos y gruesos, micro sílica, agua y superplastificante, tamaño de los áridos (finos y gruesos). La red neuronal permitió predecir los resultados con una elevada exactitud demostrando que su uso en la evaluación de resistencia a compresión en hormigón es práctica y beneficiosa.

Akkurt y col. [108] llevaron a cabo la predicción de la resistencia a compresión a 28 días en cementos a partir de las variables de composición como alita (silicato tricálcico, C_3S), finura, álcali y SO_3 . Se realizó la comparativa entre la predicción de propiedades basada en redes neuronales y en sistemas de lógica difusa. Se diseñó una red neuronal Multilayer Perceptron con una única capa oculta compuesta por cuatro neuronas.

Hewyade y col. [109] evaluaron la utilidad de las redes neuronales en la predicción de la resistencia a compresión de hormigones sometidos a degradación por la exposición a ácido sulfúrico en distintas concentraciones. Se partió de una base de datos de 78 muestras para el entrenamiento y test de los modelos neuronales siendo las variables de entrada los parámetros de composición del hormigón y las de salida la pérdida de peso del hormigón por el ataque del H_2SO_4 y la resistencia a compresión a diferentes edades. Los resultados mostraron que las redes neuronales artificiales predijeron de forma adecuada tanto la pérdida de peso debida al ataque ácido como la resistencia a compresión, no sólo en las mezclas utilizadas en el proceso de entrenamiento sino en nuevos casos presentados a la red. El RMS (root mean square o error cuadrático medio) fue de 2,35 MPa en la resistencia a compresión.

Özcan y col. [110] realizaron una comparativa entre redes de análisis neuronal y lógica difusa para la predicción de la resistencia a compresión de hormigones con humo de sílice. Se partió de 48 muestras de hormigón con cuatro composiciones distintas en cuanto a ratio agua/cemento, tres dosificaciones distintas de cemento y tres adiciones parciales de humo de sílice. Se midió la resistencia a compresión a cinco edades diferentes.

Finalmente, los resultados obtenidos en la comparación entre redes neuronales y lógica difusa demostraron que ambas pueden ser unas alternativas válidas para predecir las propiedades mecánicas del hormigón.

Tapkin y col. [111] evaluaron la resistencia a compresión en núcleos de hormigón con distintas composiciones, utilizando dos tipos distintos de áridos de cuatro tamaños diferentes. La resistencia se midió a 7, 28 y 90 días. Para el entrenamiento de la red neuronal se utilizaron 144 pares de casos, construyéndose una red con cuatro neuronas en la capa de salida, de 5 a 50 en las capas ocultas y una variable de salida. El algoritmo de entrenamiento fue back propagation.

Wang y Song [112] aplicaron redes de análisis neuronal para la predicción de la resistencia multiaxial del hormigón dada la utilidad de dichas redes para el modelado de sistemas no lineales. Se construyó una red con un algoritmo de entrenamiento back propagation obteniéndose resultados óptimos en la predicción de propiedades.

La bibliografía específica sobre el uso de redes neuronales artificiales para la predicción de propiedades mecánicas de cementos y hormigones formulados con cenizas volantes de combustión de carbón es bastante amplia. A continuación se resumen algunos de estos trabajos:

- Aggarwal y Aggarwal [113] estudiaron la predicción de la resistencia a compresión de hormigón auto compactado que contiene cenizas volantes. Este trabajo tiene como objetivo examinar el potencial de la lógica difusa y las redes neuronales para predecir la resistencia a compresión a 28 días partiendo de datos obtenidos de la literatura existente. Como parámetros de entrada se definieron: el contenido en cemento, arena, árido grueso, cenizas volantes, porcentaje de superplastificante y ratio de agua/cemento. Se construyó una red con una única capa oculta compuesta por 6 neuronas. En los resultados obtenidos, se alcanza un coeficiente de correlación de 0,919 en el caso de las redes neuronales, lo que sugiere que son un método válido para la predicción de esta propiedad.
- Aggarwal y Aggarwal [114] estudiaron la resistencia a compresión a 28 días utilizando redes neuronales partiendo de datos existentes en literatura y datos desarrollados experimentalmente para hormigón autocompactado conteniendo cenizas de fondo en sustitución parcial de áridos finos. Se construyeron dos redes neuronales con 6 y 8 inputs:

cemento, arena, áridos, cenizas volantes, cenizas de fondo, agua, ratio agua/cemento, y superplastificante para obtener como variable de salida la resistencia a compresión a 28 días. Las redes constaron de una capa oculta formada por ocho neuronas y el algoritmo de entrenamiento fue back propagation. Los resultados demostraron que las redes neuronales son una buena herramienta de predicción además de determinar qué variables tienen más influencia en la resistencia a compresión.

- Topçu y Sandemir [115] emplearon redes de análisis neuronal y lógica difusa para predecir la resistencia a compresión a 7, 28 y 90 días de hormigones formulados con cenizas volantes de alto y bajo contenido en cal. Las referencias para el entrenamiento de la red neuronal se extrajeron de la bibliografía y se diseñó una red con nueve variables de entrada: cemento, agua, arena, roca molida I (4-8 mm), roca molida II (8-16 mm), ratio de agua, contenido en cenizas volantes y CaO; y una variable de salida que fue la resistencia a compresión del hormigón. Los resultados demostraron que tanto las redes neuronales como los sistemas de lógica difusa presentaban un elevado potencial para la predicción de la resistencia a compresión en hormigones con cenizas volantes.
- Pala y col. [116] evaluaron, mediante el uso de redes neuronales, los efectos de las cenizas volantes y el humo de sílice en hormigones después de un elevado tiempo de curado. Se partió de mezclas de hormigón con diferentes proporciones de agua/cemento, un contenido elevado o bajo de cenizas volantes y una adición opcional de humo de sílice, lo que dio lugar a 24 mezclas diferentes en 144 muestras extraídas de la literatura. El tiempo de curado fue de 3, 7, 28, 56 y 180 días. La red neuronal que se diseñó se compuso de ocho variables de entrada que comprendían: contenido en cenizas volantes, humo de sílice, cemento, árido fino, árido grueso, contenido en agua, plastificante y edad de las muestras y, como variable de salida, la resistencia a compresión del hormigón. Los resultados demostraron que las redes neuronales son una buena herramienta para la predicción de la resistencia a compresión. También se observó que el contenido en cenizas volantes contribuye de forma muy limitada a la resistencia en edades tempranas pero su efecto es mucho mayor a edades más elevadas. Asimismo, se concluyó que el bajo contenido en

- humo de sílice apenas tiene influencia sobre la resistencia a compresión.
- Öztas y col. [117] presentaron una metodología para la predicción de la resistencia a compresión y consistencia del hormigón de alta resistencia mediante el diseño de redes neuronales. Se partió de 187 pares entrada-salida recopilados de la literatura, de los cuales 169 compusieron el set de entrenamiento y 18 el set de test. Las variables de entrada a la red neuronal construida fueron: agua, ratio agua/cemento, cenizas volantes, árido fino, superplastificante, humo de sílice y ratio de aire. Las variables de salida fueron la resistencia a compresión y la consistencia y la red neuronal se construyó con dos capas ocultas de cinco y tres neuronas cada una. La red neuronal predijo los resultados de resistencia a compresión con un coeficiente R^2 de 0,99 para ambas variables de salida.
 - Yeh. [118] estudió el potencial del uso de redes neuronales para la determinar los efectos de las cenizas volantes (entre 0 y 50%) a edades de 3 a 56 días en la resistencia a compresión del hormigón. Se construyó una red neuronal con ocho variables de entrada: cemento, cenizas volantes, escorias, agua, superplastificante, árido fino, árido grueso y edad, y un variable de salida: resistencia a compresión. La red contó con una capa oculta compuesta por cuatro neuronas. Una vez finalizado el entrenamiento, el R^2 fue de 0,940 en el set de entrenamiento y de 0,929 en el set de test.
 - Koçak y col. [119] diseñaron una red neuronal Multilayer Perceptron para la predicción de la resistencia a compresión a diferentes edades de morteros con cenizas volantes y humo de sílice. Se extrajeron de la literatura 240 muestras con 8 composiciones diferentes de 2, 7, 28, 56 y 90 días de edad, contenido en cenizas volantes, humo de sílice y ambos compuestos simultáneamente y se diseñó una red neuronal con estas cuatro variables de entrada. La variable de salida fue la resistencia a compresión del mortero. En el modelo de red neuronal, los resultados de entrenamiento y test mostraron que la red Multilayer Perceptron es una herramienta adecuada para la predicción de la resistencia a compresión en cementos.
 - Hakim y col. [120] construyeron una red neuronal para la predicción a 28 días de la resistencia a compresión de hormigón de alta resistencia.

En total, se dispuso de 368 casos extraídos de la literatura de los cuales 256 se emplearon en el entrenamiento y 112 en el test. La red neuronal que dio mejores resultados se compuso de ocho variables de entrada: agua, cemento, árido fino, árido grueso, humo de sílice, superplastificante, cenizas volantes y escorias de alto horno, una variable de salida: resistencia a compresión y dos capas ocultas de diez y seis neuronas cada una.

- Subai [121] estudió la capacidad de predicción de las redes neuronales y métodos de regresión de las propiedades mecánicas del cemento formulados con distintas cantidades de cenizas volantes de clase C. Los porcentajes de contenido en cenizas volantes fueron de 0, 5, 10, 15 y 20% construyéndose probetas de cemento de 40 x 40 x 160 mm. En estas probetas se midieron el peso, la resistencia a flexión y a compresión después de 2, 7 y 28 días. Los resultados experimentales sirvieron de punto de partida para los modelos de regresión y las redes neuronales. Como variables de entrada se utilizó el % de cenizas volantes, la edad de la muestra y la relación agua/cemento, y las resistencias a flexión y compresión como variables de salida. Como resultado, fue posible predecir las propiedades mecánicas en un periodo de tiempo relativamente corto y con errores mínimos tanto mediante redes neuronales como con modelos de regresión.
- Lingama y Karthikeyan [122] utilizaron redes de análisis neuronal para predecir la resistencia a compresión de hormigón de alta resistencia formulado con cenizas volantes y escorias de alto horno. Se fabricaron 23 mezclas y las probetas fueron probadas después de 7, 28 y 56 días de curado. La red neuronal se compuso de ocho variables de entrada (cemento, metacaolín, escorias de alto horno, cenizas volantes, árido fino, árido grueso, superplastificante y ratio de agua) y de una variable de salida, la resistencia a compresión a distintas edades. La red contó con dos capas ocultas de nueve y tres neuronas, respectivamente, arrojando resultados óptimos en la predicción de la resistencia a compresión.

2.3.2. Aplicaciones en el campo de la predicción de propiedades medioambientales de sistemas cemento/residuo

Dentro del ámbito medioambiental, se encuentran en la bibliografía pocos estudios sobre la aplicación de redes neuronales artificiales para la predicción del comportamiento ambiental de sistemas cemento/residuo frente a lixiviación de compuestos contaminantes como parte de la evaluación de la metodología de estabilización/solidificación empleada para la inertización de dichos residuos.

En productos correctamente estabilizados/solidificados, los contaminantes peligrosos están tanto física como químicamente inmovilizados. Tanto el pH como la capacidad de neutralización ácida (ANC) de un producto sólido son aspectos importantes dado que la solubilidad de los contaminantes suele depender del pH y la matriz física se disuelve y debilita por el ácido. Por lo tanto, la capacidad de neutralización ácida ha de ser fundamental en la definición de modelos de lixiviado. Para la predicción de la composición de lixiviados de cementos que contenían compuestos metálicos puros, Stegemann y Buenfeld [123] desarrollaron modelos basados en redes neuronales que fueron capaces de representar la dependencia no lineal del pH con la adición de ácido y mostraron que el Cu incrementa y el Zn y NO_3 disminuyen el pH del lixivado. Por el contrario, Ba, Cd, Cr (III), Ni, Pb y Cl no mostraron efectos detectables en la capacidad de neutralización ácida en pastas de cemento dentro de los intervalos investigados.

Bayar y col. [124] evaluaron la estabilización/solidificación de lodos de la industria química utilizando tanto métodos de regresión lineal como redes neuronales. Los lodos procedentes de la industria contenían notables cantidades de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn y fueron estabilizados utilizando cemento Portland. Se partió de una muestra de 216 pares que se dividieron en: 174 casos de entrenamiento, 20 de validación y 22 de test. La red neuronal diseñada se compuso de cinco variables de entrada: concentración en el lixivado del residuo sin tratar, ratio agua/cemento, ratio residuo/cemento, límite legal en el lixivado (test EPTox/DIN) y tipo de metal. La capa de salida tenía una sola neurona representando la concentración de lixivado del residuo una vez tratado mediante técnicas de E/S. El mejor resultado se obtuvo con una única capa oculta compuesta por cuatro neuronas, lográndose un R^2 de 0,984 en el set de entrenamiento.

Ukic y col. [125] evaluaron el proceso de estabilización/solidificación con cemento Portland de barro con contenido en manganeso. Para este propósito, el sistema fue modelado mediante redes neuronales. El barro fue inmovilizado en una matriz de cemento Portland con cal y zeolitas naturales como aditivos. Para definir la efectividad de la estabilización/solidificación se evaluaron dos variables: la resistencia del residuo estabilizado/solidificado y el lixiviado. La red diseñada fue una función en base radial (Radial Basis Function, RBF) compuesta por cinco neuronas en la capa de entrada: cemento Portland, cal, zeolita, residuo de barro con manganeso y agua. Las neuronas de la capa de salida fueron dos: resistencia a la flexión y concentración de manganeso en el lixiviado. Se probaron distintos números de neuronas en la única capa oculta, siendo finalmente una estructura con 18 neuronas la que mejor resultado obtuvo. En el set de validación, el parámetro R^2 fue de 0,9615 para el contenido de manganeso en el lixiviado y de 0,8748 para la resistencia a flexión.

Como se ha indicado con anterioridad, no se encuentran en la bibliografía numerosas referencias sobre el uso de redes neuronales para la predicción de propiedades ambientales de sistemas cemento/residuo. Por el contrario, el uso de redes neuronales para el estudio de la lixiviación de metales valiosos de minerales o de metales de residuos sin estabilizar/solidificar está más extendido. A continuación, se recogen algunas de estas referencias:

- Duric y col. [126] modelaron estadísticamente el proceso de la lixiviación de la bauxita como parte de la tecnología Bayer para la producción de alúmina. La variable principal del modelo fue el grado de Al_2O_3 recuperado de la bauxita boehmita durante la lixiviación. El modelo estadístico fue desarrollado con el objetivo de definir la dependencia del grado de Al_2O_3 recuperado como una función de las variables de entrada del proceso de lixiviación: composición de la bauxita, composición del aluminato sódico y el módulo caústico de la solución antes y después de la lixiviación. Como herramientas de modelado se emplearon métodos de regresión lineal y redes neuronales artificiales. Se partió de una muestra compuesta por 659 pares entrada-salida que fueron divididos en dos grupos: 458 casos de entrenamiento y 201 para el test de la red. Esta red se construyó con una capa de entrada con 11 neuronas: concentración de Na_2O en la solución inicial; concentración de Al_2O_3 en la solución inicial; ratio caústico en la solución inicial; humedad másica en la bauxita;

fracciones máscas en la bauxita de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 y CaO ; pérdida de masa durante la calcinación de la bauxita y ratio caústico de la solución al finalizar el proceso de lixiviación. La única capa oculta se compuso de 12 neuronas y la capa de salida fue el grado de Al_2O_3 recuperado. El coeficiente R^2 obtenido para la regresión lineal fue de 0,463 mientras que para la red neuronal fue de 0,723. En este sentido las redes neuronales pueden considerarse como una buena herramienta para predecir el grado de Al_2O_3 recuperado de la alúmina.

- Haghghi y col. [127] construyeron una red neuronal para predecir la concentración de Zn, Ni, Cd y Pb en el lixiviado procedente de una torta de filtrado de una planta industrial de Ni-Cd. La variabilidad en las características de las tortas de filtrado puede cambiar la disponibilidad de metales pesados en el lixiviado o en el medio ambiente. Se diseñó una red neuronal de tres capas en la que las variables de entrada fueron: pH, flujo ácido, tamaño de partícula y tiempo. La capa oculta se compuso de 18 neuronas y la de salida de cuatro, una por cada metal pesado. Los resultados indicaron que el efecto del tamaño de partícula en la concentración de Zn, Ni y Pb es inferior a su efecto sobre el Cd.
- Jorjani y col. [128] evaluaron la recuperación mediante lixiviación de apatita de lantano (La), cerio (Ce), itrio (Y) y neodimio (Nd) y la posible influencia de la acidez, el ratio sólido-líquido, agitación y tiempo de lixiviación. Los pares de entrada y salida de la red neuronal se obtuvieron de la experimentación en laboratorio. Se construyeron cuatro redes neuronales (una por cada tierra rara) de arquitectura Multilayer Perceptron considerando dos capas ocultas con cinco neuronas cada una, una capa de entrada con cuatro variables (acidez, ratio sólido líquido, agitación y tiempo de lixiviación) y una capa de salida con una única neurona correspondiente a la concentración de cada elemento. El algoritmo de entrenamiento fue Back Propagation. Una vez finalizado el entrenamiento, los coeficientes R^2 para el set de test fueron: 0,971, 0,952, 0,985, y 0,980 para la recuperación de Ce, Nd, La, e Y, respectivamente.
- Kowalkowski y col. [129] evaluaron la movilidad de los metales pesados (Ni, Cu, Zn y Cd) en dos tipos de suelo (suelos forestales ácidos y suelos agrícolas neutros) mediante la lixiviación con una solución de cloruro de calcio en una columna experimental. Una vez obtenidos los

resultados experimentales, se construyó una red neuronal con el fin de simular los mismos. La red se compuso de tres capas, estando la capa oculta formada por tres neuronas. Los resultados sugirieron que el pH del suelo es el factor más determinante en la retención de los metales pesados en el suelo.

- Li y col. [130] estudiaron, de forma experimental, los efectos de varios parámetros en la recuperación de indio mediante la lixiviación ácida de óxido de indio y estaño. A partir de estos resultados experimentales, se diseñó una red neuronal para la predicción del grado de lixiviación del indio y para definir los parámetros óptimos que permitieran maximizar este grado de lixiviación. Se construyeron dos redes neuronales entrenadas con el algoritmo Back Propagation. En la primera de ellas, las variables de entrada fueron la acidez residual (esto es, la concentración de residuo ácido en la solución después de la reacción química de lixiviación) y la cantidad de oxidante añadido en la lixiviación, mientras que la variable de salida fue el grado de lixiviación. En la segunda red, las variables de entrada fueron la temperatura y el tiempo de lixiviación, siendo la de salida la misma que la anterior. Los resultados en cuanto a la capacidad de predicción de la red neuronal dieron un error mínimo por lo que se puede interpretar que la red neuronal es un modelo válido de predicción.

3. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS



Las impurezas pueden tener un efecto importante, variable y difícil de predecir en la calidad de los productos fabricados en base cemento. Normalmente, los efectos negativos se evitan gracias al seguimiento de estrictos estándares de calidad y otras especificaciones. La introducción de impurezas en los cementos puede venir dada por el uso de dosificaciones químicas en el cemento y hormigón, por el tratamiento de residuos industriales mediante la estabilización/solidificación con cemento antes de su vertido, o por el reciclado de productos secundarios industriales mediante su utilización en materiales de construcción basados en cemento. En estos sistemas, las impurezas son añadidas al cemento con el fin de obtener unas características específicas en el producto final, por ejemplo, controlar el tiempo de fraguado, aumentar la dureza, reducir el coste o, en el caso de residuos estabilizados/solidificados, proteger el medio ambiente controlando el lixiviado de contaminantes.

El desarrollo y diseño de sistemas cemento/residuo es complicado debido a la compleja interacción entre los componentes del material cementicio. El uso del modelado convencional de tipo mecánico para predecir los efectos de las interacciones en los sistemas cemento/residuo es limitado debido al bajo conocimiento de los complejos mecanismos y de las interacciones entre los componentes, y las relaciones entre estos y las principales propiedades de dichos sistemas, que de acuerdo a la bibliografía suelen tener un carácter no lineal.

El objetivo general de esta tesis doctoral es evaluar el uso de redes neuronales como una herramienta válida para el modelado de propiedades mecánicas y ambientales de sistemas cemento/residuo, habitualmente no lineales. Los objetivos específicos que se plantearon para dar cumplimiento a éste son:

- Analizar las referencias bibliográficas existentes para la construcción de una base de datos que recoja las propiedades de un amplio intervalo de mezclas cemento/residuo.
- Estudiar y aplicar redes de análisis neuronal para la predicción de propiedades mecánicas (resistencia a compresión) y medioambientales (concentración de metales pesados y pH en el lixiviado del ensayo TCLP) en varias sistemas cemento/residuo extraídos de la base de datos.

- Extrapolar los resultados del entrenamiento de la red neuronal a nuevos escenarios para comprobar el óptimo funcionamiento de la misma.

Los sistemas cemento/residuos estudiados son los siguientes:

- Cenizas volantes/cemento: uso de redes neuronales para la predicción de la resistencia a compresión, de cementos y hormigones formulados con distintas adiciones de cenizas volantes de combustión de carbón, partiendo de la composición de las diferentes formulaciones.
- Polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento: uso de redes neuronales para la predicción del pH y de la concentración de cadmio, cromo y plomo en el lixiviado del ensayo TCLP de diferentes formulaciones de polvo de acería de horno de arco eléctrico estabilizado/solidificado con distintos tipos de cemento y aditivos cálcicos, partiendo igualmente de la composición de los residuos estabilizados.

4. METODOLOGÍA DE TRABAJO



4.1. Base de datos MONOLITH

Las propiedades del cemento Portland son controladas mediante estrictas especificaciones sobre su composición. Se sabe que la adición de incluso pequeñas cantidades de impurezas puede alterar sustancialmente el comportamiento del material de formas que es difícil predecir [131]. La introducción de impurezas en cementos puede ser inevitable cuando se emplean subproductos industriales en la construcción o cuando se utiliza el cemento como medio para mejorar, química y físicamente, las propiedades de residuos industriales como paso previo a su deposición en vertedero controlado [132].

Tanto en literatura académica como técnica, se encuentran resultados de miles de casos experimentales que han sido desarrollados con el fin de predecir las propiedades finales de mezclas cemento-residuo con el fin de evitar problemas estructurales y ambientales resultantes de las interacciones del residuo con el cemento [133]. Las consecuencias de diseñar productos en base cemento sin considerar previamente las complejas interacciones entre este material y las impurezas son: dificultades en el manejo, resistencia inapropiada o deterioro antes de tiempo. Estos riesgos, junto a la dificultad de predecirlos, han dificultado tanto la utilización en el sector de la obra civil, como la solidificación de residuos y subproductos industriales ya que los beneficios potenciales no compensan los posibles fallos.

Bajo el programa BRITE EURAM III de la Comisión Europea (European Commission's Industrial and Materials Technologies Programme) se puso en marcha el proyecto NNAPICS (Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement/Waste Systems) con el fin de sintetizar la información presente en la literatura mediante la recopilación de datos y el uso de redes neuronales para el análisis de datos y la identificación de las relaciones entre ellos de cara a la predicción de propiedades. Este proyecto fue llevado a cabo por un consorcio de 8 socios: Imperial College (Reino Unido), British Nuclear Fuels Ltd. (Reino Unido), Universidad de Surrey (Reino Unido), Trinity College Dublín (Irlanda), Universidad de Roma "La Sapienza" (Italia), Universidad de Cantabria (España), GE.SE.N.U. (Italia) y Euroresiduos S.A. (España).

Los principales logros del proyecto fueron:

- Creación de la base de datos MONOLITH partiendo de 1.503 referencias de la literatura y las propiedades de 7.953 productos con base cemento conteniendo impurezas. Estos datos representaron una notable proporción de la información disponible en la literatura.
- Desarrollo de una interfaz que permite una búsqueda flexible, consulta y extracción de datos permitiendo el almacenamiento de nuevos datos por parte de futuros usuarios.
- Proveer de los casos necesarios para el desarrollo de redes de análisis neuronal con el fin de predecir las propiedades mecánicas y ambientales de las mezclas.

El examen de los datos procedentes de la literatura para la construcción de la base de datos MONOLITH mostró que los investigadores miden una extremadamente amplia variedad de propiedades en una, igualmente amplia, variedad de materiales. La base de datos se diseñó en Microsoft Access. Se completaron un total de ocho tablas con los datos de los componentes y las mezclas o del producto final:

- *Tabla "AReferences"*: en total, se identificaron y listaron los datos bibliográficos de 1.503 referencias de entre los años 1954 y 2001.
- *Tabla "BComponent_PhysicalChemical"*: en esta tabla se identifican un total de 47 componentes de las mezclas, tanto tipo de cemento, como los áridos, retardantes, plastificantes y los residuos contenidos en las mezclas (cenizas volantes, subproductos industriales, escorias de alto horno, residuos sintéticos, etc.). Asimismo, si procede, se incluyen propiedades de los mismos tales como: radioactividad, tamaño de partícula o humedad.
- *Tabla "CPhaseOxide_Composition"*: esta tabla profundiza en la caracterización de los componentes de las mezclas, identificando y cuantificando su contenido en óxidos (% peso seco o % peso húmedo), siendo los más habituales: Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_3 , SO_3 y TiO_2 .
- *Tabla "DConventional_Parameters"*: en esta tabla se recogen diferentes propiedades tanto de los componentes de la mezcla, como de la mezcla en sí y del lixiviado de la misma. Se valoraron parámetros

tales como el pH, viscosidad, conductividad, pérdida por ignición, porosidad, sólidos disueltos, orgánicos volátiles o superficie específica.

- *Tabla "EChemical_Composition"*: en esta tabla se detalla la composición química tanto de los componentes de la mezcla, como del producto resultante y de su lixiviado.
- *Tabla "FProduct_Formulation"*: en esta tabla se indican los componentes que forman parte de cada mezcla o producto final, así como la composición de la misma.
- *Tabla "GProduct_MixingHydration"*: en esta tabla se recoge la información correspondiente a la fabricación de las mezclas en cuanto al tipo de procedimiento seguido, tiempo de mezcla, humedad, consistencia, etc.
- *Tabla "HPhysical_Properties"*: en esta tabla se cuantifican las propiedades físicas y mecánicas de la mezcla o producto final en distintos tiempos, si procede. Se miden un total de 62 propiedades entre las que se encuentran: resistencia a compresión, resistencia a penetración, porosidad, módulo de elasticidad, calor de hidratación, conductividad hidráulica y resistencia a tracción.
- *Tabla "ILeaching_Details"*: en esta tabla se recogen los parámetros del ensayo de lixiviación realizado: tiempo de agitación, ratio líquido/sólido, tipo de lixiviante, etc.
- *Tabla "JSingle_BatchLeach"*: esta tabla identifica para los componentes de la mezcla o para la mezcla final (producto) el tipo de ensayo de lixiviación al que han sido sometidos, entre otros: capacidad de neutralización ácida, DIN 38414 S4, ASTM D3987, NRA, USEPA EP-tox, USEPA TCLP.
- *Tabla "KOther_Information"*: esta tabla recoge, para algunas de las referencias, información adicional no incluida en otras tablas.

Las tablas están interrelacionadas entre sí para posibilitar la realización de consultas y extracción de datos. La Figura 4.1. recoge el esquema de relaciones entre las tablas que componen la base de datos MONOLITH.

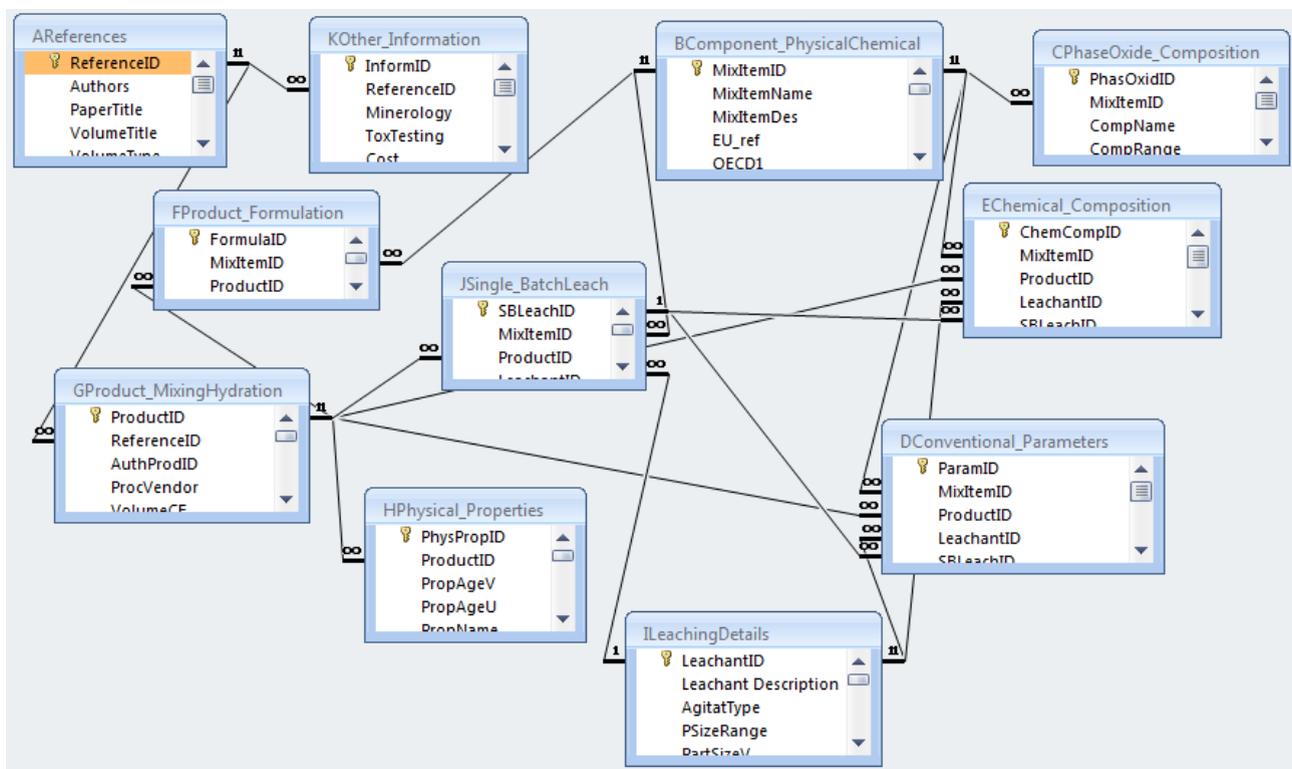


Figura 4.1. Relación entre las tablas de la base de datos MONOLITH.

Las principales propiedades de sistemas cemento/residuo que se han extraído de la bibliografía y el intervalo de valores para muchas de estas propiedades se muestran en la Tabla 4.1. Las propiedades y los materiales para el análisis con redes neuronales se seleccionaron basándose en su importancia práctica y su disponibilidad en la base de datos.

Tabla 4.1. Intervalo de valores para distintas propiedades de sistemas cemento/residuo [134].

PROPIEDAD	MINIMO	MAXIMO
Agua (%)	6,8	19,6
Densidad aparente (g/cm ³)	0,466	2,86
Densidad aparente (base seca) (g/cm ³)	0,145	1,18
Densidad aparente (saturado) (g/cm ³)	1,6	1,97
Permeabilidad al cloruro (mg/kg peso húmedo)	2.540	21.110
Permeabilidad (m/s)	4×10^{-18}	$3,66 \times 10^{-6}$
Permeabilidad intrínseca (m ²)	$2,2 \times 10^{-17}$	$1,74 \times 10^{-16}$
Módulo de elasticidad (kPa)	10.200	$2,1 \times 10^7$
Humedad (% base húmeda)	0,263	98
Permeabilidad al oxígeno (m/s)	$4,06 \times 10^{-16}$	$5,33 \times 10^{-15}$
Resistencia a penetración (kPa)	16.000	52.400
Porosidad (%)	2	75
Tiempo de fraguado – inicial (min)	25	2.400
Tiempo de fraguado – final (min)	11	12.000
Contracción/expansión (%)	$-9,3 \times 10^{-5}$	7
Colapso (mm)	180	220
Firmeza (cm)	0,09	4,12
Gravedad específica	0,905	5,189
Resistencia a tracción (kPa)	3,4	10.270
Resistencia a compresión (kPa)	0	154.000
Absorción de agua (80 °C) (%)	12,5	19,4
USEPA TCLP (mg/l)		
pH Lixiviado	1	12,78
As	4,92	17.510
Ba	22,73	418,2
Cd	0,3155	45,990
Cr(total)	2,718	58.070
Cu	0,8202	6.291
Hg	$9,79 \times 10^{-3}$	1.828
Ni	0,95	57.930
Pb	3,918	46.940
Zn	0,85	29.910

Adicionalmente a la construcción de la base de datos MONOLITH, se diseñaron una serie de consultas que permiten simplificar la extracción de datos para su posterior uso en el análisis mediante redes neuronales. La Figura 4.2. muestra, a modo de ejemplo, algunas de estas tablas de consulta prediseñadas que cuentan el número de productos en función del tipo de residuos, según su código en el Listado Europeo de Residuos, y la propiedad física medida en función del tiempo.

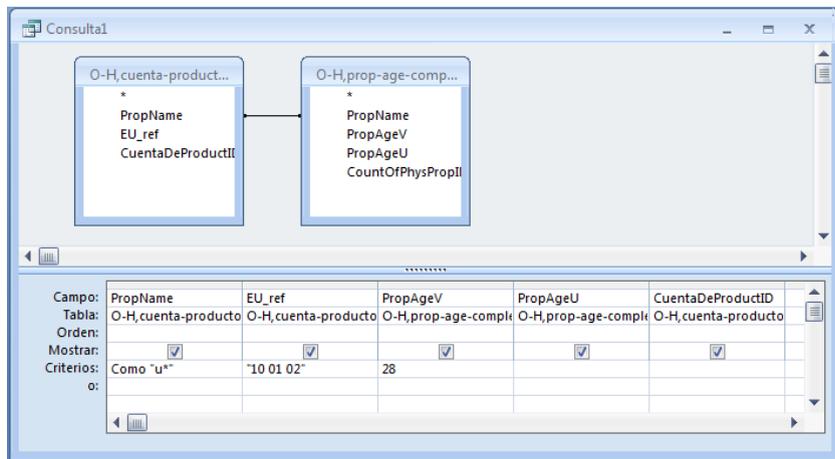


Figura 4.2. Consulta base de datos MONOLITH a partir de consultas prediseñadas.

Mediante esta consulta, sería posible extraer al número de productos referenciados en la base de datos que cuentan con cenizas volantes en su formulación y han sido sometidos al ensayo de resistencia a compresión a 28 días.

La base de datos MONOLITH ha servido como punto de partida para la realización de diferentes estudios relacionados con la E/S de residuos. Perera y Al-Tabbaa [134] se basaron en esta base de datos para realizar un estudio sobre los métodos utilizados y la eficacia de los mismos en los procesos de E/S en Reino Unido. Johnson [135] realizó un estudio para evaluar la lixiviación de mezclas de cemento con residuos conteniendo metales pesados; los resultados de los experimentos realizados en laboratorio, fueron cotejados con los recogidos en la base de datos MONOLITH. Stegemann [136] partió de la bibliografía recogida en la base de datos para estudiar las interacciones entre residuos y aglomerantes.

Asimismo, la base de datos ha sido referenciada por la Agencia Medioambiental del Reino Unido en su Guía para el uso de tecnologías de E/S en el tratamiento de suelos contaminados [137]. La base de datos ha dado lugar a una segunda versión online (MONOLITH2) que facilita la búsqueda y consulta de datos dentro del proyecto ProCeSS (Process Envelopes for Cement-based S/S) liderado por el University College de Londres [138].

4.2. Características del software empleado

Para el desarrollo de modelos de redes neuronales artificiales en este trabajo se ha empleado el software Trajan Neural Network Simulator, versión 4.0. Se trata de una potente herramienta para la simulación mediante redes neuronales cuyo uso ha sido referenciado para la simulación de problemas no lineales en diferentes áreas [139, 144].

Trajan 4.0 soporta prácticamente la mayoría de los tipos de red neuronal así como algoritmos de entrenamiento y cuenta con técnicas para el entrenamiento rápido, diseño automático de redes y selección de variables. El software cuenta con las siguientes arquitecturas de red neuronal: Multilayer Perceptron, Radial Basis Function, Kohonen Self-Organising, Probabilistic Neural Network, Linear y Generalised Regression Neural Network. Para el entrenamiento de las mismas, dispone de los siguientes algoritmos: Back Propagation, Conjugate Gradient Descent, Quasi-Newton, Levenberg-Marquardt, Quick Propagation y Delta-Bar-Delta.

A continuación se detallan los parámetros del software para el diseño de la red en el caso de entrada de datos numéricos o nominales, ya que el software también permite construir redes neuronales con variables de entrada o salida nominales.

Preprocesado de datos

Una vez se decide el uso de una red neuronal para la resolución de un problema, es necesaria la recopilación de las variables de entrada y salida de dicha red. El preprocesado de datos permite definir las variables de entrada y salida en cuanto a:

- *Nombre de la variable.*
- *Definición de la variable:* numérica o nominal, y valores de la nominal en este último caso.

El software soporta variables nominales tanto de entrada como de salida y existen varios métodos para convertir la información no numérica en un formato que la red neuronal sea capaz de usar, así como de interpretar la salida numérica de la red neuronal como una variable nominal. Un problema con una variable de salida nominal se conoce como un problema de clasificación.

Para definir una variable nominal, se seleccionan sus valores mediante la herramienta *Variable Definition* (Figura 4.3.) que indica el nombre de la variable nominal, cuantos valores tiene (cero sería para un valor numérico) y los propios valores nominales.

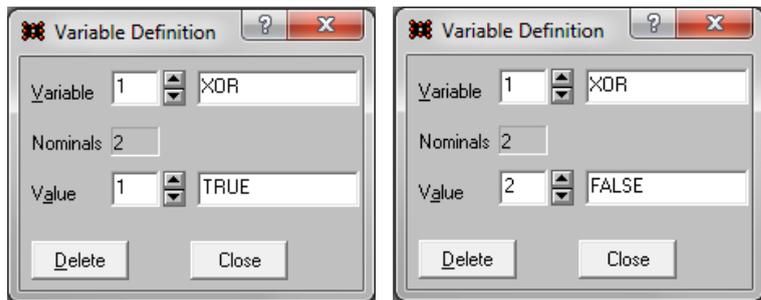


Figura 4.3. Definición de variables nominales

- *Método de conversión y valores de control:* utilizados para traducir los valores de las variables en formato numérico apto para la red neuronal. Si la variable es nominal, se convertirá en una forma numérica apta para la red; si la variable es numérica se ajustará a una escala en el intervalo adecuado.

Para el caso de variables numéricas, el método de conversión (opción *Convert*) utilizado es *Minimax* (Figura 4.4.). Los valores de partida se escalan de forma lineal por lo que el valor más pequeño en el set de entrenamiento se escalará al valor mínimo y el valor más elevado, al valor máximo. Esto es necesario ya que, aunque la mayoría de las redes neuronales pueden aceptar valores de entrada

de muchos rangos, sólo son sensibles a entradas en un rango más pequeño.

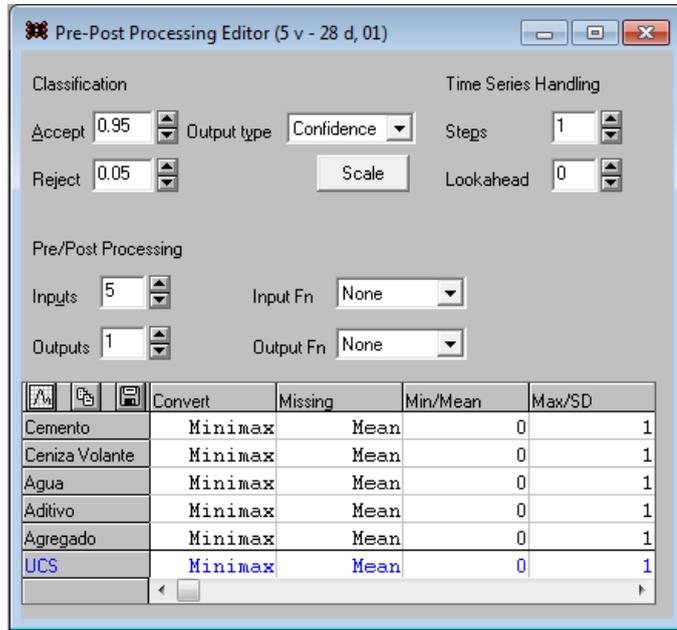


Figura 4.4. Herramienta para el preprocesado de datos: variables numéricas.

Para las variables nominales, la función *Convert* se definirá como *Two-State* en lugar de como *Minimax*. El software reconocerá automáticamente que se trata de una variable nominal de dos opciones y ajustará el preprocesado de datos adecuadamente. Para representar un problema de clasificación con dos opciones de salida para una misma variable, la red asigna el valor de 1,0 para una opción y de 0,0 para la otra. Sin embargo, una red Multilayer Perceptron nunca podrá generar exactamente un 0,0 o un 1,0, aunque sí valores muy cercanos. Por ello, es normal asignar niveles de confianza. Por ejemplo, el nivel de confianza (Figura 4.5.) indica que valores por encima de 0,95 se asignarán a una clase y valores por debajo de 0,05 se asignarán a la otra opción

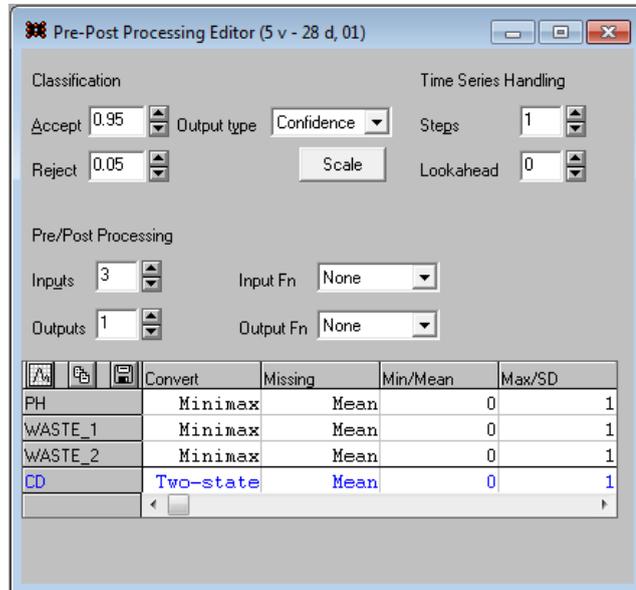


Figura 4.5. Herramienta para el preprocesado de datos: variable de salida nominal.

- *Método para la sustitución de valores perdidos o inexistentes.*

Puede darse la situación de que no todos los pares entrada-salida tengan todas las variables completas. En caso de que no se disponga del valor numérico de esas variables (opción *Missing* en la segunda columna de la tabla, Figura 4.4), el software puede asignarle: el valor medio de esta variable en el resto de los casos de entrenamiento (*Mean*), la mediana de esta variable en el resto de casos de entrenamiento (*Median*), el valor mínimo (*Minimum*) o el valor máximo (*Maximum*) de la misma variable en los casos de entrenamiento, el valor de cero (*Zero*).

Trajan divide los pares de entrada-salida en los sets de entrenamiento, verificación (o validación) y test. Por defecto, todos los pares son asignados al set de entrenamiento. Como se ha comentado con anterioridad, los casos de verificación y test son tratados de forma diferente al de entrenamiento. Las estadísticas reportadas por Trajan son calculadas de forma separada para cada uno de los sets y los casos de verificación y test no se utilizan durante el entrenamiento de la red para el ajuste de pesos, sin embargo el

set de verificación puede utilizarse para evaluar el error de la red, identificar la mejor red y parar el entrenamiento. El usuario puede seleccionar el número de casos que formarán cada uno de los sets. Para que la red neuronal funcione apropiadamente, es importante que los datos de cada set reflejen la distribución de los datos en el problema. Uno de los métodos razonables de división de casos es realizar esta distribución de forma aleatoria siempre que todo el intervalo de la variable de salida esté representado.

Sistema automático de resolución

Dado que la red puede ser entrenada con distintos algoritmos, una de las características del software utilizado es que incluye un sistema automático de búsqueda de los algoritmos que mejor se ajustan al proceso. Mediante esta herramienta el software experimenta con distinto número de unidades ocultas y selecciona la mejor opción en función del error de verificación obtenido. Esto permite reducir el número de entrenamientos previos para determinar el mejor diseño (Figura 4.6.).

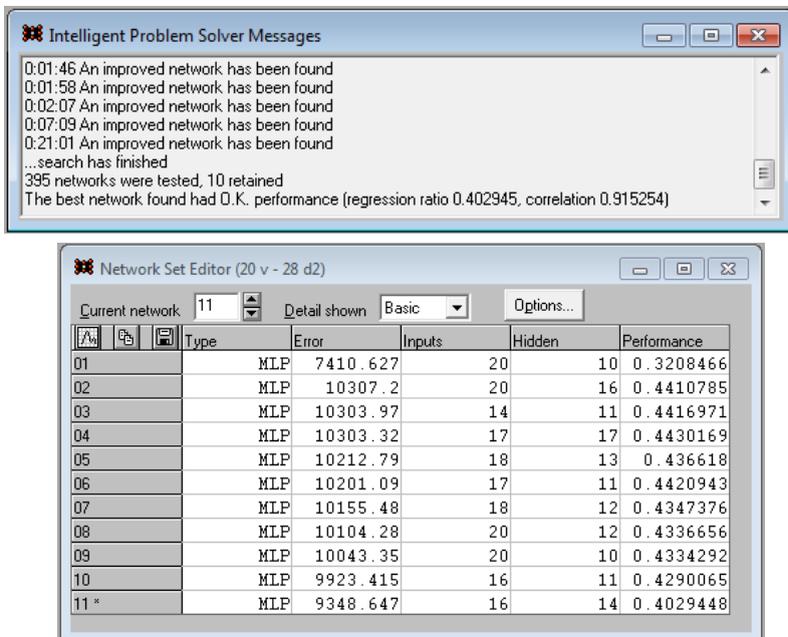


Figura 4.6. Sistema automático de evaluación de redes.

Una vez el sistema automático ha experimentado con distintas alternativas de red neuronal y algoritmo de entrenamiento, se selecciona la mejor opción y se parte de la misma para continuar con el proceso de entrenamiento. De forma general, para la resolución de los problemas planteados en este trabajo, las mejores opciones dadas por el software mediante su sistema automático fueron la arquitectura Multilayer Perceptron y los algoritmos Back Propagation y Conjugate Gradient Descent.

Selección de la red

Para la realización de este trabajo, se ha utilizado la Arquitectura Multilayer Perceptron (MLP) que es la más habitual en aplicaciones de ingeniería. El software permite la construcción de redes de hasta 128 capas, sin embargo, tres o cuatro capas son adecuadas para la resolución de la mayoría de los problemas. La función de activación estándar en el MLP es la función logística o sigmoidea [e.4.1.], se trata de una función continua no lineal y presenta un intervalo de salida comprendido entre 0 y 1. Esto es, aplicado a las unidades de proceso de una red neuronal artificial sea cual sea la entrada, la salida estará comprendida entre 0 y 1.

$$f(x) = \frac{1}{(1 + e^{-x})} \quad [e.4.1.]$$

La arquitectura Multilayer Perceptron puede ser entrenada mediante los algoritmos: Conjugate Gradient Descent, Levenberg-Marquardt, Back Propagation, Quick Propagation y Delta-bar-Delta. Este tipo de red es aplicable en un amplio rango de problemas, sin embargo, el entrenamiento puede ser prolongado y puede tener tendencia a la extrapolación de datos.

Selección de algoritmo

Para la ejecución de este trabajo, se han empleado los algoritmos de Back Propagation y Conjugate Gradient Descent.

Back Propagation (BP): el software permite el ajuste de distintos parámetros dentro del algoritmo (Figura 4.7.):

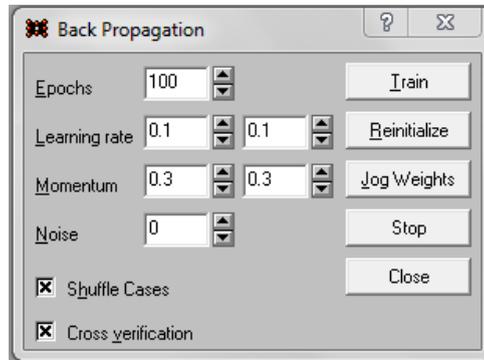


Figura 4.7. Parámetros de ajuste del algoritmo *Back Propagation*

- *Iteraciones (Epochs)*: es el número de iteraciones que correrá el algoritmo. En cada iteración, todo el set de entrenamiento es presentado a la red y utilizado para ajustar los pesos y umbrales.
- *Tasa de aprendizaje (Learning rate)*: esta variable controla el cambio de tamaño en los pesos después de cada iteración. Un ritmo de aprendizaje más grande puede dar lugar a una convergencia más rápida siempre que el error no sea elavado. Hay dos campos para este parámetro, el primero es el valor de partida y el segundo es el de finalización. Si estos campos son distintos, Trajan ajustará este parámetro en cada iteración, interpolando entre los dos valores.
- *Momento (Momentum)*: la inclusión de este parámetro permite “coger velocidad” si un número consecutivo de pasos cambia los pesos en la misma dirección consiguiendo la convergencia en menor número de iteraciones. Con ello, si el incremento de un peso es alto, en la siguiente iteración también lo será. Si los incrementos de un peso oscilan (a veces son positivos y otras veces negativos), el incremento efectivo se reduce al cancelarse. Si los dos campos tienen distinto valor, el software actúa como en el caso anterior, esto es, interpolando entre ambos.
- *Casos aleatorios (Shuffle cases)*: si se selecciona esta alternativa, los casos serán presentados a la red en orden distinto en cada iteración. De lo contrario, algunas veces el algoritmo puede empezar a aprender los primeros casos de la iteración y no tener en cuenta los últimos.

- *Ruido (Noise)*: añadir ruido durante el entrenamiento permite una mejor generalización del sistema, previniendo casos de sobreajuste del set de entrenamiento.
- *Entrenamiento (Train)*: cada vez que se presiona el botón de entrenamiento, el algoritmo de entrenamiento corre el número de iteraciones dado o bien hasta que se alcancen las condiciones de parada establecidas. Si se han finalizado las iteraciones señaladas y se vuelve a pulsar el botón, el software continúa a partir de la última iteración.
- *Reinicio (Reinitialize)*: en caso de que se desee empezar un nuevo entrenamiento, mediante esta posibilidad se resetean los pesos en la red neuronal comenzando el entrenamiento de nuevo.
- *Estímulo de pesos (Jog Weights)*: algunas veces el algoritmo de entrenamiento se queda bloqueado en un mínimo local y no puede realizar progresos dado que el gradiente de error es positivo en todas direcciones. Esta alternativa añade una pequeña cantidad aleatoria a cada peso. Algunas veces, estimular los pesos es suficiente para conseguir que el algoritmo de entrenamiento se mueva de nuevo sin tener que reiniciar desde cero.
- *Parada (Stop)*: es posible detener el entrenamiento en cualquier momento pulsando este botón.

La versión de Trajan del algoritmo Back Propagation calcula el gradiente local de cada peso con respecto a cada caso durante el entrenamiento. Los pesos son actualizados una vez por cada caso de entrenamiento. La fórmula de actualización es [e.4.2.]:

$$\Delta w_{i,j}(t) = \eta \delta_j o_i + \alpha \Delta w_{i,j}(t-1) \quad [e.4.2.]$$

Donde:

η – tasa de aprendizaje

Δ – gradiente del error local

α – el coeficiente del momento

o_i – la salida de la unidad i

Los umbrales son tratados como pesos con $o_i = -1$

El cálculo del gradiente del error local depende de si la unidad en la que se alimentan los pesos se encuentra en la capa de salida o en las capas ocultas. Los gradientes locales en las capas de salida son el producto de las derivadas de la función error de la red y las funciones de activación de las unidades. Los gradientes locales en las capas ocultas son las sumas ponderadas de los pesos salientes de las unidades y los gradientes locales de las unidades conectadas por esos pesos.

Conjugate Gradient Descent (CGD):

Se trata de un método avanzado para el entrenamiento de Multilayer Perceptron. Es un algoritmo recomendado para redes con un elevado número de pesos (más que unos cientos) o para múltiples variables de salida. Se trata de un algoritmo de actualización por lotes, mientras el Back Propagation ajusta los pesos de la red después de cada caso, el Conjugate Gradient Descent funciona evaluando la media del gradiente del error a lo largo de todo el set de entrenamiento antes de ajustar los pesos después de cada iteración. Esta puede ser una desventaja si el set de entrenamiento cuenta con muchos casos o si existe redundancia entre ellos. Este algoritmo tarda más en cada iteración sin una mejora sustancial en cada una de ellas, mientras que el Back Propagation cubre más pasos por iteración por lo que, aunque cada iteración es larga, los progresos son más notables en cada una.

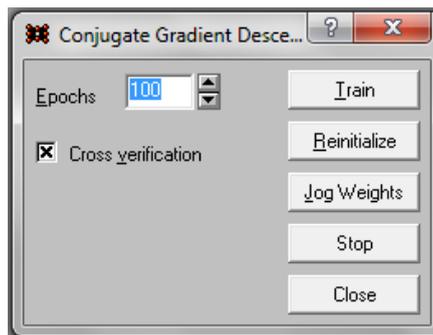


Figura 4.8. Parámetros de ajuste del algoritmo *Conjugate Gradient Descent*

En este caso (Figura 4.8), no tiene sentido añadir aleatoriedad a la presentación de casos y tampoco se asignan tasas de aprendizaje o momentos por lo que puede ser más sencillo de utilizar que el Back Propagation. En este caso, se seleccionarán el número de iteraciones que

debe correr el algoritmo. En cada una de ellas, la totalidad del set de entrenamiento alimenta la red y es utilizado para ajustar los pesos y umbrales.

Para utilizar el set de verificación o validación durante el entrenamiento, es necesario indicarlo. De esta forma, el ajuste de la red se podrá testear con este set. En caso contrario, será ignorado durante el entrenamiento aun cuando se hayan seleccionado casos para formar parte de este set.

Al igual que en el caso anterior, cada vez que el usuario pulsa el botón de Entrenamiento (Train) el algoritmo correrá por el número de iteraciones señalado. Si se desea reiniciar el entrenamiento y borrar todos los pesos, se podrá hacer mediante el comando Reinitialize. La opción de estimular los pesos (Jog Weights) tiene el mismo objetivo que en Back Propagation ya que este algoritmo puede presentar una problemática similar.

Además de detener el entrenamiento una vez se han cumplido las iteraciones marcadas o bien pulsando la opción de Stop, es posible fijar las condiciones de parada basándose en el error de los diferentes sets (Figura 4.9).



Figura 4.9. Condiciones de parada

La condición más simple es la del número de iteraciones, sin embargo, dado que el algoritmo trata de reducir el error de entrenamiento en cada iteración, es posible fijar las condiciones de parada atendiendo a esta variable. Existen dos opciones: detener la red cuando el error sea inferior a

un valor dado (Target error) o bien cuando el error no mejore después de un número dado de iteraciones (Minimum Improvement).

Durante el entrenamiento realizado por el usuario, es posible visualizar gráficamente la evolución del error de los set de entrenamiento y verificación (Figura 4.10.). De esta forma, es más sencillo apreciar si el error en el set de verificación comienza a incrementarse, lo que indicaría que la red ha llegado a un problema de sobreajuste o sobre entrenamiento.

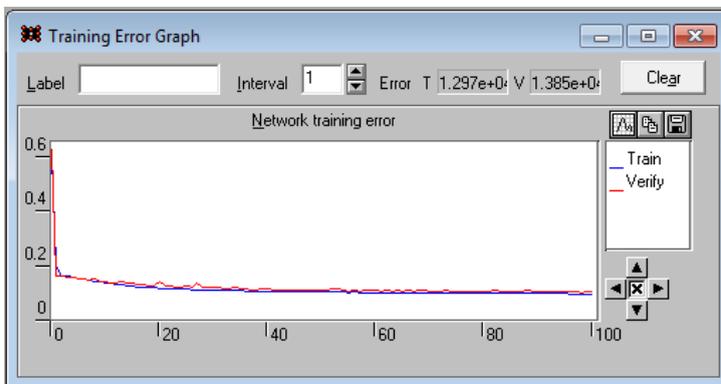


Figura 4.10. Evolución del error durante el entrenamiento.

La gráfica de evolución del error muestra el error global de la red. Sin embargo, en ocasiones en los que el número de casos no es muy elevado, es útil observar la evolución del error en cada caso individual. Mediante una gráfica de barras (Figura 4.11.) es posible ver el error en cada caso; la gráfica se actualiza después de cada entrenamiento o bien, si se selecciona la actualización en tiempo real (Real-time update), se ve la evolución del error mientras dura el entrenamiento.

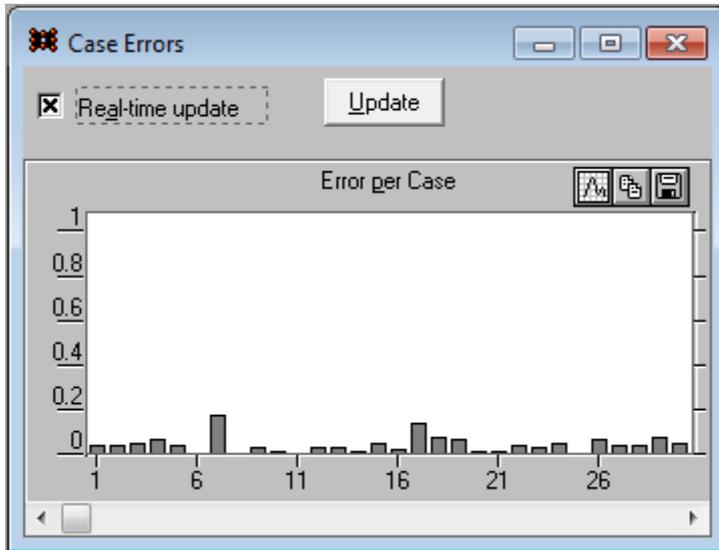


Figura 4.11. Evolución del error en cada caso individual.

Análisis de sensibilidad:

El software empleado puede elaborar un análisis de sensibilidad con las variables de entrada. Éste indicará que variables son consideradas como más importantes por la red neuronal. El software también dispone de facilidades para eliminar las variables con baja sensibilidad.

El análisis de sensibilidad puede aportar información importante sobre la utilidad de variables de entrada individuales. Normalmente, identifica variables que podrían ser ignoradas sin que por ello disminuyera la exactitud de las predicciones realizadas por la red. Para ello, el programa elimina o ignora cada vez una variable y realiza la predicción de los valores de salida sin tener en cuenta a esa variable. Seguidamente calcula el error de esa predicción y lo compara con el error calculado cuando todas las variables eran tenidas en cuenta.

Existen variables de entrada que no son independientes, pudiendo presentarse interdependencias entre variables similares. El análisis de sensibilidad estudia el deterioro de la predicción si cada una de estas variables fuera eliminada del modelo, asignando a cada una de ellas un grado de importancia determinado pero sin tener en cuenta la posible dependencia o interrelación de las variables entre sí.

Por lo tanto, el análisis de sensibilidad da una idea sobre la utilidad de las diferentes variables de entrada pero se debe ser cauto a la hora de interpretar estos resultados. De cualquier forma, en la práctica es bastante útil ya que permite distinguir entre las variables que siempre son imprescindibles y las que no son útiles.

El análisis de sensibilidad ofrece los siguientes parámetros:

- *Raíz del error cuadrático medio* (RMS error, Root Mean Square error): habrá un error para cada variable. Corresponde al error RMS cuando cada una de las variables es ignorada. Las variables importantes tienen un error alto, indicando que la predicción se deterioraría bastante si esa variable no estuviera disponible.
- *Error de línea de base* (Baseline Error): es constante y corresponde al error RMS al concluir el entrenamiento y será comparado con los errores RMS que se calculan para la ausencia de cada variable.
- *Ratio*: es el cociente entre el RMS calculado si se ignora la variable y el RMS resultante del entrenamiento con todas las variables. Si el ratio es uno o menor, entonces la eliminación de la variable no tiene ningún efecto o no beneficia a la red neuronal.
- *Ranking*: es la lista de las variables en orden de importancia siguiendo un orden descendente de error.

4.3. Parámetros estadísticos para evaluar el desempeño de los modelos

Para evaluar el desempeño de los modelos desarrollados mediante redes neuronales artificiales se tendrán en cuenta algunos de los parámetros estadísticos que calcula el software Trajan Neural Network Simulator a partir de las observaciones y de las predicciones del modelo, de tal forma que si la calidad del modelo desarrollado no es la deseada se continuará con el entrenamiento hasta alcanzar los valores de calidad requeridos.

Los parámetros estadísticos correspondientes a los datos medidos experimentales y a los predichos que facilita el software utilizado son los siguientes:

- ✓ Valor medio de los datos observados (Data Mean) [e.4.3.]

$$Data\ Mean = \frac{\sum x_i}{N} \quad [e.4.3.]$$

- ✓ Desviación estándar de los datos observados (Data S.D.) [e.4.4.]

$$Data\ S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad [e.4.4.]$$

- ✓ Raíz del error cuadrático medio (RMS error): mide el promedio de los errores al cuadrado, es decir, la diferencia entre la predicción y el valor observado de la variable de salida [e.4.5.]

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (y_i - x_i)^2}{N}} \quad [e.4.5.]$$

- ✓ Media del error (Error Mean): valor medio de las diferencias entre los datos predichos y los observados [e.4.6.]

$$Error\ Mean = \frac{\sum (y_i - x_i)}{N} \quad [e.4.6.]$$

- ✓ Desviación estándar del error (Error S.D.): desviación estándar de las diferencias entre los datos predichos y los observados [e.4.7.]

$$Error\ S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((y_i - x_i) - (\overline{y_i - x_i}))^2}{N}} \quad [e.4.7.]$$

- ✓ Media del error absoluto (Absolute Error Mean): valor medio de las diferencias entre los datos predichos y los observados en valor absoluto [e.4.8.].

$$Absolute\ Error\ Mean = \frac{\sum |y_i - x_i|}{N} \quad [e.4.8.]$$

- ✓ Ratio de las desviaciones (S.D. Ratio): cociente entre la desviación estándar del error (Error S.D.) y la desviación estándar de los datos observados (Data S.D.) [e.4.9.]

$$S.D. Ratio = \frac{Error S.D.}{Data S.D.} \quad [e.4.9.]$$

- ✓ Correlación (Correlation): coeficiente de regresión r [e.4.10.].

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} * \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad [e.4.10.]$$

Donde:

x – valor observado

\bar{x} – promedio de los valores observados

y – valor de la predicción

\bar{y} – promedio de las predicciones

N – número de casos

A la hora de observar el grado de aproximación en las predicciones de una red neuronal son importantes los dos últimos parámetros estadísticos señalados. De tal modo, cuanto mejor sea la aproximación más próximo estará el coeficiente r a 1,0 y más cercano a cero estará el S.D. Ratio.

En caso de haber dividido los casos en entrenamiento, verificación y set, estas estadísticas aparecen calculadas para los tres sets.

4.4. Predicción de propiedades mecánicas en sistemas cenizas volantes/cemento

4.4.1. Selección de casos

El Análisis mediante Redes Neuronales ha sido utilizado inicialmente para construir modelos de resistencia a compresión (UCS) como función de la composición de la mezcla empleando datos existentes en la bibliografía de productos que contuvieran al menos: cemento (se han tenido en cuenta distintos tipos de cemento), agua y cenizas volantes (Clase C, Clase F o Clase

sin especificar). Los modelos son capaces de describir relaciones no lineales entre la UCS y la composición de la mezcla. Los datos de UCS son considerados a 28 días de curado con el fin de compararlos con los estándares de la normativa EN que exige una UCS mínima a 28 días ($\geq 32,5$ MPa).

Los datos para la Red Neuronal son obtenidos de una amplia lista de referencias de propiedades para distintas formulaciones de cemento a partir de la base de datos MONOLITH. Mediante la realización de la consulta detallada en la Figura 4.12., es posible extraer la composición de los productos para los que se mide la resistencia a compresión a 28 días y las referencias bibliográficas de las que se han obtenido dichos productos.

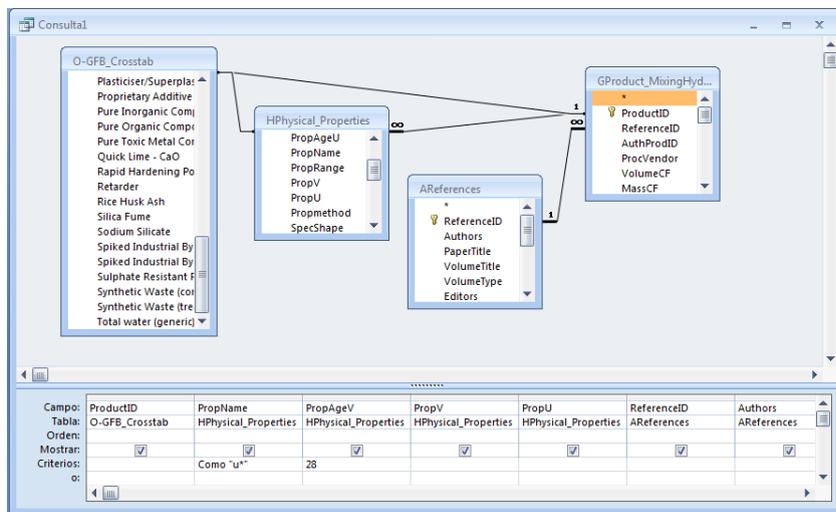


Figura 4.12. Consulta para la extracción de datos UCS-Cenizas volantes.

De las 1.816 formulaciones extraídas de la lista que contienen cenizas volantes y cemento, 1.345 de ellas miden la resistencia a 28 días. Además de cenizas volantes y cemento, 453 de estos productos contienen también otro residuo, siendo el objetivo de estas formulaciones el uso de las cenizas volantes como aglomerante complementario en la estabilización/solidificación de los residuos, por lo que no se han considerado en este estudio. Finalmente, en 180 productos no se aporta el contenido de agua. De acuerdo a estas restricciones, se utilizan 712 productos para la predicción de UCS como función de la composición de la mezcla. Estos productos pertenecen a 40 referencias bibliográficas [145, 184].

Los productos resultantes del filtrado de la base de datos tienen distintas composiciones, encontrándose un total de 21 componentes distintos, lo que constituirían las variables de entrada. De ellos, los áridos indefinidos sólo están presentes en 6 casos, por lo que se elimina esta variable de entrada, quedando 20 variables de composición como punto de partida para la predicción de la resistencia a compresión.

Los componentes estudiados se señalan en la segunda columna de la Tabla 4.2; el número de productos que contienen la sustancia en la tercera columna; y los valores máximo y mínimo de la variable, cuando difiere de cero, en la última columna. La formulación de los productos debe sumar 100% en peso seco. La variable de salida, UCS, oscila entre 0,327 y 120 MPa. Una vez que las variables de entrada y salida son definidas en la subbase de datos preparada a partir de MONOLITH, el siguiente paso es exportar los datos a una hoja de Excel desde la cual ya pueden introducirse los valores de las variables seleccionadas en el software comercial Trajan.

El objetivo de la red es la predicción de la UCS de los productos a los 28 días de curado como una función de la composición de la mezcla. Debido a las dificultades de ajustar las condiciones de curado de los datos bibliográficos, no ha sido posible la introducción de esta variable en el modelo de la red neuronal.

Para alcanzar el objetivo propuesto, se desarrollan tres redes neuronales distintas. La primer red constará de todas la variables de entrada (20 componentes de las fomulaciones). Para simplificar el modelo, se construirá una nueva red en la que estas variables se agruparán por tipología de compuesto pero manteniendo aún la identidad de algunos de ellos tales como el tipo de ceniza volante. Finalmente, se diseñará una nueva red en la que todas las variables son agrupadas por tipología/función dentro de la mezcla (áridos, aditivos, agua, cemento y ceniza volante).

Tabla 4.2. Componentes de los productos cemento/cenizas volantes incluidos en la sub-base de datos empleada

	VARIABLE	Nº DATOS	INTERVALO DE LA VARIABLE (%)
CEMENTOS	Cemento de aluminato cálcico	29	16 – 90
	Cemento Portland	541	2,86 - 90
	Otro cemento	22	20 – 69,2
	Cemento Portland de endurecimiento rápido	27	13,7 - 90
	Cemento Portland resistente a sulfatos	36	15,3 - 90
CENIZAS VOLANT.	Cenizas volantes – ASTM C618 Class C	107	2,45 – 92,3
	Cenizas volantes – ASTM C618 Class F	112	2,9 – 92,3
	Cenizas volantes – Tipo sin especificar	493	1,3 – 95
AGUA	Agua añadida	609	0,5 – 70
	Agua total	103	5,17 – 81,8
ADITIVOS	Aire – agente de arrastre	14	0,012 – 0,06
	Arcilla	27	1 – 22
	Cenizas de fondo	17	30 – 51,4
	Yeso/Hemihidrato	19	0,4 – 36
	Cal hidratada – Ca(OH) ₂	11	9 – 14,5
	Plastificante/Superplastificante /Reductor de agua	105	0,04 - 2
	Humo de sílice	22	0,7 – 6,3
ARIDOS	Áridos gruesos	175	30 – 54,5
	Áridos finos	380	24,4 – 77,8

4.4.2. Diseño de la red

Para la realización de este trabajo, se ha utilizado la Arquitectura Multilayer Perceptron que es la más habitual en aplicaciones de ingeniería y es una de las arquitecturas disponibles en la Versión 4.0 del Simulador Trajan Neural Network.

En todos los casos, se controla la evolución e idoneidad del entrenamiento de acuerdo al coeficiente de regresión, r , y examinando el valor predicho frente al valor experimental de la resistencia a compresión a través del análisis de las curvas de paridad. Este valor “ r ” viene dado en las estadísticas resultantes del entrenamiento a través del parámetro *Correlation*.

Una de las claves en el diseño de una red neuronal es elegir el número de variables de entrada; para ello se han tenido en cuenta varias agrupaciones entre dichas variables de entrada (porcentajes de cada componente que forma parte de la mezcla). En primer lugar se han considerado todos los casos en los que figuraba el empleo de cenizas volantes y algún tipo de cemento en la base de datos, y se han planteado tres estructuras de la red teniendo en cuenta diferentes niveles de agregación de las variables de entrada (20, 10 y 5 variables de entrada). En segundo lugar se ha restringido el total de la base de datos a aquellos casos en los que el contenido de cenizas volantes se encontraba por debajo del máximo especificado en las normas europeas para cemento y hormigones. A partir de esta sub-base se ha repetido la agrupación de variables de entrada, constituyendo 15, 9 y 5 entradas o inputs. A continuación se explica con más detalle cómo se han elegido las variables de entrada.

4.4.2.1. Diseños de red empleando el total del conjunto de casos de la base de datos

Red 1: 20 variables de entrada

El primer modelo de red neuronal es construido utilizando las 20 variables de composición mostradas en la Tabla 4.2. como variables de entrada. El primer paso es crear la base de datos con los pares entrada-salida para el entrenamiento de la red y la identificación de las variables de entrada y salida. Los datos pueden ser copiados del Excel resultante del filtrado de productos.

Una vez seleccionado el número de variables de entrada y salida se deberán tener en cuenta que, para que el entrenamiento pueda ser efectivo, el número de casos deber ser entre tres y diez veces superior al número de variables de entrada.

Trajan divide los casos introducidos para el entrenamiento en tres secciones: el set de entrenamiento, el set de verificación y el set de test. Por defecto, todos los casos son asignados al entrenamiento y es el usuario quien decide el número de ellos que van a cada set. En este caso, el 10% de los datos de partida se han asignado al set de verificación o validación (identificadas en rojo en la Figura 4.13.) y otro 10% ha sido identificado como set de test (se muestran en azul en la Figura 4.13.). De esta forma, 572 casos se utilizaron para el entrenamiento, 70 para la verificación y 70 para los modelos de red neuronal.

Variables	20	1	Cases	572	70	70			
	Added Water	Air entraining a	Blended Cem.	Calc. Alum. Ce	Clay	Coal Bottom As	Coal Fly Ash C	Coal Fly Ash F	Coal Fly Ash Un
29	6.13	0	0	0	0	0	0	0	6.52
30	6.13	0.017	0	0	0	0	0	0	6.52
31	1.2	0	0	0	0	0	80	0	0
32	1.2	0	0	0	5	0	75	0	0
33	1.2	0	0	0	10	0	70	0	0
34	1.4	0	0	0	0	0	80	0	0
35	1.4	0	0	0	5	0	75	0	0
36	1.4	0	0	0	10	0	70	0	0
37	5.31	0	0	0	7.69	0	38.5	0	0
38	5.27	0	0	0	7.69	0	30.8	0	0
39	5.27	0	0	0	7.69	0	23.1	0	0
40	23.8	0	0	0	18	0	0	41	0
41	39.3	0	0	0	18	0	0	41	0
42	59.5	0	0	0	18	0	0	41	0

Figura 4.13. División de casos para el desarrollo de modelos de redes neuronales con 20 variables de entrada.

Para una primera aproximación, se utiliza la búsqueda automática de arquitecturas y algoritmos con el fin de agilizar el proceso de entrenamiento. La opción que aporta una mejor predicción de la variable de salida es una arquitectura MLP entrenada mediante los algoritmos de Back Propagation y Conjugate Gradient Descent con ocho neuronas en la capa oculta (Figura 4.14.).

The screenshot shows a window titled "Network Set Editor (20 v - 28 d)". At the top, there are controls for "Current network" (set to 10), "Detail shown" (set to Basic), and an "Options..." button. Below these controls is a table with the following data:

	Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01	RBF	23258.1	20	2	1.050355
02	RBF	23005.55	20	1	1.039103
03	Linear	12429.59	20	-	0.5427616
04	MLP	10454.1	20	1	0.4622506
05	MLP	9702.721	20	6	0.4363053
06	MLP	9632.139	20	6	0.4350362
07	MLP	9427.745	20	9	0.4222443
08	MLP	9411.301	20	11	0.4245625
09	MLP	9363.322	20	8	0.4197085
10*	MLP	9340.919	20	8	0.4177565

Figura 4.14. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 20 variables de entrada.

Se parte de la arquitectura sugerida pero, después del proceso de entrenamiento, no es posible minimizar el error en la predicción de la variable de salida para los tres sets. Se producen problemas de sobreajuste de la red por lo que, manteniendo el tipo de arquitectura y algoritmos de entrenamiento, se prueban alternativas con distinto número de neuronas en la capa oculta. Finalmente, los mejores resultados se logran con una capa oculta formada por diez neuronas (Figura 4.15.).

Network Set Editor (20 v - 28 d)

Current network: 1 Detail shown: Basic Options...

Type	Error	Inputs	Hidden	Performance	
01 *	MLP	6948 . 658	20	10	0 . 3123417

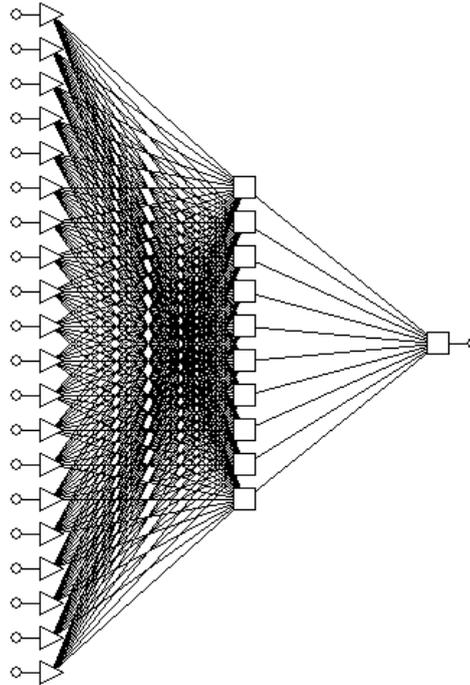


Figura 4.15. Arquitectura para la predicción de UCS con 20 variables de entrada.

Este entrenamiento de la red se ha realizado utilizando los algoritmos de Back Propagation (BP) y Conjugate Gradiente Descent (CGD).

En un primer momento, se selecciona un entrenamiento con un máximo de 500 iteraciones en ambos algoritmos, a medida que el error disminuye, el número de iteraciones por cada ciclo de entrenamiento se disminuye a 100 con el fin de ajustar el entrenamiento pero sin caer en un sobreajuste o sobreaprendizaje de la red. El entrenamiento de la red se realiza observando tanto la evolución de la gráfica de evolución del error (RMS)

como los datos estadísticos resultantes después de cada ciclo de iteraciones, especialmente el coeficiente de regresión.

Se comienza el entrenamiento de la red utilizando el algoritmo BP que progresa de una forma más rápida en la disminución de error de la red. Sin embargo, después de cada ciclo, el error del set de verificación presenta una notable oscilación (Figura 4.16.) por lo que se continúa el entrenamiento utilizando el algoritmo CGD que, si bien es más lento, aporta una mayor estabilidad.

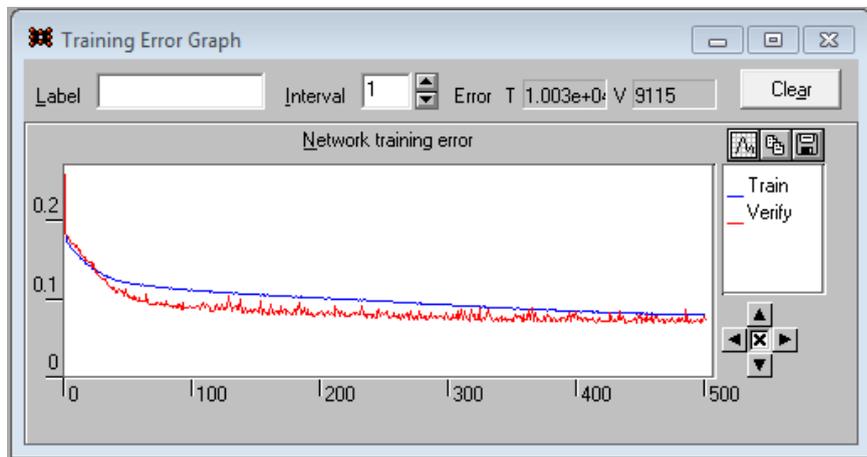


Figura 4.16. Gráfica de evolución del error: 500 iteraciones BP.

Otro de los problemas encontrados es el sobreaprendizaje de la red (Figura 4.17.) antes de llegar a unos resultados de predicción óptimos. Ante esta situación, es necesario reiniciar los pesos y el entrenamiento o bien modificar los parámetros de aprendizaje en el algoritmo BP, en caso de que la diferencia entre los errores de ambos sets no sea muy elevada.

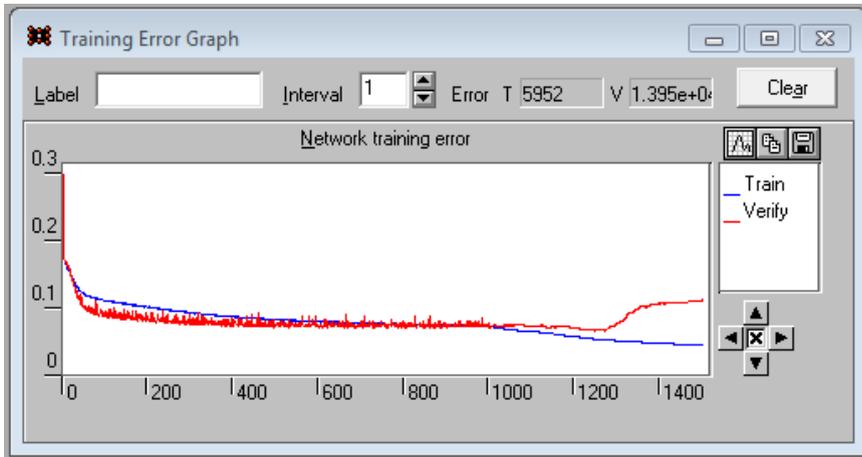


Figura 4.17. Gráfica de evolución del error: sobreaprendizaje de la red.

El entrenamiento que mejores resultados arroja es detenido después de 15.700 iteraciones cuando el error RMS en el set de entrenamiento desciende hasta 5.903 y el de verificación a 6.949 kPa.

A modo de ejemplo se muestran en la Figura 4.18. los parámetros estadísticos conseguidos para el mejor modelo desarrollado con 20 variables de entrada.

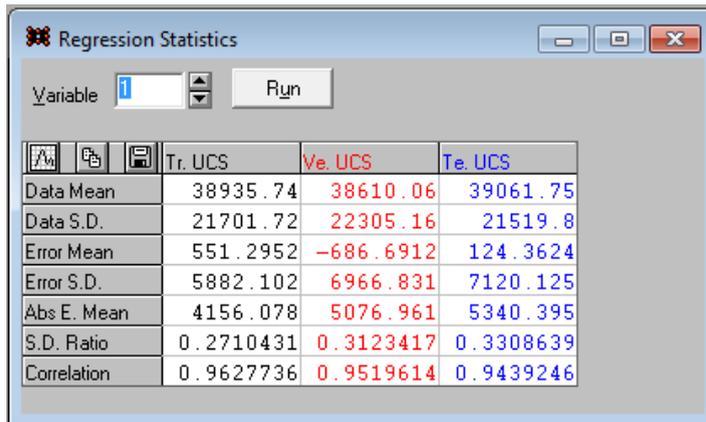


Figura 4.18. Resultados estadísticos para el mejor modelo desarrollado con 20 variables de entrada.

Para cada red diseñada el software realiza el análisis de sensibilidad, revelando así las variables más influyentes para la predicción de la

resistencia a compresión. En la Figura 4.19. se muestra a modo de ejemplo la salida de datos del programa para el análisis de sensibilidad.

	Added Water	Air entraining a	Blended Cem.	Calc. Alum. Ce	Clay	Coal Bottom As	Coal Fly Ash C	Coal Fly Ash F	Coal Fly Ash Un	Coarse Aggreg.
Rank	1	20	13	11	17	10	14	6	9	3
Error	38252.6	6022.288	9750.953	11207.78	6255.398	12142.67	8539.168	17820.93	12876.79	34786.84
Ratio	6.480432	1.020245	1.651924	1.898727	1.059737	2.057108	1.446634	3.019072	2.181477	5.893293
Rank	1	17	11	10	16	14	19	5	9	2
Error	43317.36	7173.331	10939.87	11083.49	7282.025	7650.71	7082.692	23021.3	11535.08	36913.78
Ratio	6.233918	1.032333	1.574387	1.595055	1.047976	1.101034	1.019289	3.313057	1.660044	5.312362

	Fine Aggreg	Gypsum/Hemih	Hid. Lime-Ca(O)	OPC	Other Cem.	Plast/Supsep/	RHP Cem.	Silica Fume	SRP Cem.	Total Water
Rank	2	8	16	4	18	15	12	19	7	5
Error	36716.07	13366.69	6317.109	30808.94	6180.236	8000.614	10005.44	6104.916	14053.2	22925.03
Ratio	6.220126	2.264472	1.070191	5.219391	1.047003	1.355397	1.695037	1.034243	2.380775	3.883764
Rank	4	8	18	3	15	13	12	20	7	6
Error	32472.13	11805	7101.687	34340.4	7479.034	8364.104	9092.218	6842.836	12836.36	21163.49
Ratio	4.673151	1.698889	1.022023	4.942019	1.076328	1.203701	1.308486	0.9847709	1.847315	3.045695

Figura 4.19. Análisis de sensibilidad para el entrenamiento con 20 variables de entrada.

Red 2: 10 variables de entrada

A partir de aquí, se llevan a cabo redes neuronales más sencillas mediante la agrupación de varias de estas variables de entrada con las siguientes consideraciones:

- Análisis de sensibilidad: las variables, que tienen una menor influencia en el entrenamiento de la red con las 20 variables de entrada, son agrupadas.
- Número de casos: las variables de entrada incluidas en algunos productos son agrupadas en familias con propiedades similares de forma que esta nueva unión de lugar a variables que estén presentes en, al menos, 100 formulaciones.

Las variables de entrada utilizadas para esta red neuronal se muestran en la Tabla 4.3. La segunda columna de esta tabla indica las variables agrupadas

para dar lugar a la variable indicada en la primera columna. Como se puede observar, se emplean 10 variables de entrada para la predicción de la UCS.

Tabla 4.3. Variables agrupadas para 10 variables de entrada

VARIABLE DE ENTRADA	AGRUPACIÓN DE VARIABLES	Nº DE CASOS
Cemento Portland		541
Otros cementos	Cemento mezclado	171
	Cemento de aluminato cálcico	
	Otro cemento	
	Cemento Portland de endurecimiento rápido	
	Cemento Portland resistente a sulfatos	
Cenizas volantes-ASTM C618 Class C		107
Cenizas volantes-ASTM C618 Class F		112
Cenizas volantes-Tipo sin especificar		493
Agua añadida		609
Agua total		103
Aditivos	Aire – agente de arrastre	
	Arcilla	
	Cenizas de fondo	
	Yeso/Hemihidrato	
	Cal hidratada – Ca(OH) ₂	215
	Plastificante/Superplastificante /Reductor de agua /Humo de sílice	
Áridos gruesos		175
Áridos finos		380

La división de casos entre los tres sets es la misma que en el entrenamiento anterior: 572 casos de entrenamiento y el 10% de los pares entrada-salida (70 casos) para los set de verificación y test.

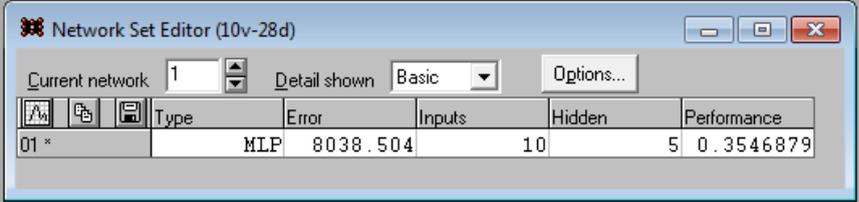
El primer paso es definir la arquitectura y algoritmos mediante el Sistema Automático de Evaluación. La solución que mejores resultados arroja es una arquitectura MLP entrenada mediante Back Propagation y Conjugate Gradient Descent formada por tres capas, conteniendo inicialmente la capa oculta un total de nueve neuronas.

	Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01	Linear	19341.28	10	-	0.867634
02	MLP	17462.66	10	1	0.7918359
03	RBF	14859.75	10	16	0.6388065
04	RBF	14768.75	10	17	0.6323221
05	RBF	14005.82	10	14	0.6123419
06	RBF	13858.74	10	15	0.6102082
07	MLP	11669.41	10	7	0.534648
08	MLP	10949.5	10	13	0.4940963
09	MLP	10872.28	10	15	0.4948909
10*	MLP	10869.68	10	9	0.4869731

Figura 4.20. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 10 variables de entrada.

Se comienza el entrenamiento partiendo de esa solución pero no se logra llegar a minimizar el error. El error en set de verificación comienza a incrementarse pasadas las 4.500 iteraciones lo que denota la aparición de un sobreajuste en la red. Se prueban distintas alternativas manteniendo la arquitectura MLP de tres capas, modificándose el número de neuronas en la capa oculta y ajustando los parámetros de los algoritmos como la tasa de aprendizaje o el momento.

Finalmente, el mejor resultado se obtiene con una red que contiene cinco neuronas en su capa oculta (Figura 4.21.). Nuevamente, el entrenamiento comienza con ciclos de 500 iteraciones que se reducen a 100 a medida que se minimiza el error con el fin de lograr optimizar el mismo sin caer en problemas de sobreajuste. El entrenamiento es detenido cuando el RMS del set de test es de 6.895 y el de verificación de 8.038 kPa.



Network Set Editor (10v-28d)

Current network: 1 | Detail shown: Basic | Options...

Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01 *	MLP	8038.504	10	5 0.3546879

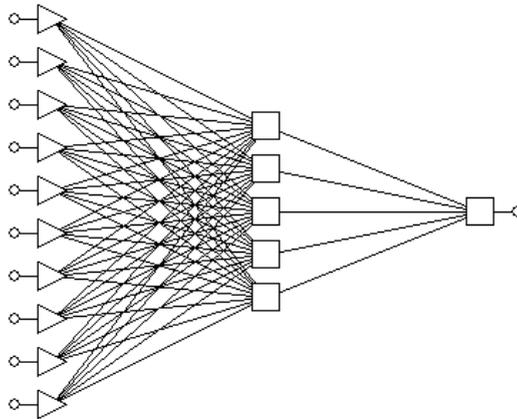


Figura 4.21. Arquitectura para predicción con 10 variables de entrada.

Red 3: 5 variables de entrada

Finalmente, un análisis incluso más simplificado se realiza agrupando las variables de entrada indicadas en la Tabla 4.2 en 5 grupos: cementos, cenizas volantes, aditivos, áridos y agua. Estos grupos describen los componentes habituales del cemento y hormigón sin especificar el tipo de aditivo o árido. Las características de estos grupos se muestran en la Tabla 4.4. Para la predicción de UCS a partir de esta red, los datos se dividen también como sigue: 572 casos para entrenamiento, 70 casos para verificación y 70 casos para test.

Tabla 4.4. Variables agrupadas para 5 variables de entrada

VARIABLE	Nº DATOS	INTERVALO DE LAS VARIABLES (%)
Cemento	712	2,86 - 90
Cenizas volantes	712	1,3 - 95
Agua	712	0,5 – 81,8
Aditivos	181	0,012 – 51,4
Áridoss	397	30 – 77,8

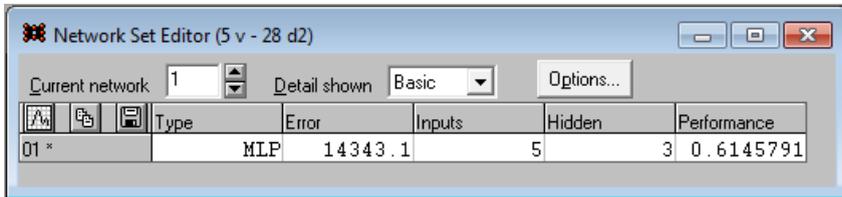
En este caso, el sistema automático de resolución encuentra los mejores resultados a partir de una red MLP entrenada mediante BP y CGD con una única capa oculta de cuatro neuronas (Figura 4.22.).

Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01	RBF 21786.38	5	1	0.9364149
02	RBF 21253.72	5	2	0.9119729
03	RBF 21125.61	5	4	0.9005235
04	Linear 20944.14	5	-	0.8935006
05	MLP 20575.37	5	1	0.8849203
06	RBF 19962.09	5	8	0.8543949
07	MLP 19720.91	5	2	0.8427947
08	MLP 16106.9	5	4	0.6922066
09	MLP 15350.31	5	6	0.6602269
10 *	MLP 15184.03	5	4	0.6530435

Figura 4.22. Resultados del Sistema automático de evaluación de redes: 5 variables de entrada.

Se parte de esa red y se sigue una sistemática de entrenamiento idéntica a los casos anteriores, esto es, se comienza con un número de iteraciones elevado para ir disminuyendo las mismas a medida que desciende el error. Sin embargo, el coeficiente de correlación es todavía demasiado elevado cuando el error del test de verificación comienza a ascender.

Se prueban otras alternativas y parámetros para cada algoritmo (tasa de aprendizaje y momento) y el mejor resultado se obtiene con tres neuronas en la capa oculta (Figura 4.23.). El entrenamiento se detiene cuando el RMS del test de entrenamiento llega a 12.275 y el de verificación a 14.343 kPa.



Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01 * MLP	14343.1	5	3	0.6145791

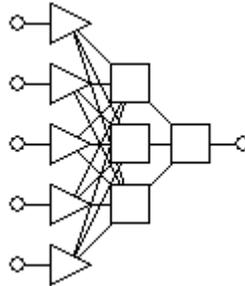


Figura 4.23. Arquitectura para predicción con 5 variables de entrada.

4.4.2.2. Diseños de red empleando casos restringidos por las Normas Europeas para cemento y hormigones

Red 4: mezclas restringidas por las Normas Europeas. 15 variables de entrada

Otra posibilidad para simplificar el sistema es restringir la base de datos teniendo en cuenta el máximo contenido de cenizas volantes en las formulaciones de cemento y hormigón permitido de acuerdo a las Normas Europeas para cemento y hormigón.

Siguiendo la Norma Europea EN 196-1:1995. Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength [22] (actualmente derogada por la Norma EN 196-1:2005) para el cemento y la Norma ENV 206:1990. Concrete. Performance, production, placing and compliance criteria [23] (actualmente derogada por la Norma ENV 206-1:2000), los productos que no contienen Cemento Portland o con un porcentaje de cenizas volantes que supere el máximo (>35% para cementos y >55% para hormigones) son excluidos de los datos de entrada.

Se construyeron nuevos modelos de redes neuronales para la predicción de UCS para mezclas con cenizas volantes que contengan por debajo de 35%

para cementos y 55 % para hormigón. Para la extracción de los pares entrada-salida de la red, fue posible partir de la misma consulta a la base de datos MONOLITH (Figura 4.12.) teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- Se eliminaron los casos con una dosificación de cenizas volantes superior a los % indicados por la normativa.
- Se eliminaron aquellas mezclas que contuvieran cementos que no fueran cemento Portland ordinario: cemento mezclado, cemento de aluminado cálcico, otro cemento, cemento Portland de endurecimiento rápido, cemento Portland resistente a sulfatos.

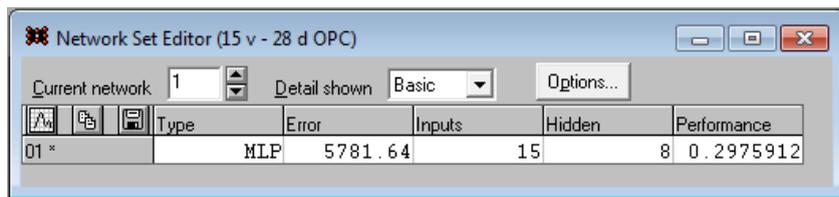
Una vez filtrados, las variables de entrada se reducen a 15 y los datos de partida se componen de 489 casos, de los cuales 389 se destinan al set de entrenamiento y, aproximadamente un 10% a cada uno de los otros sets: 50 casos para verificación y 50 casos para test.

Se parte definiendo la arquitectura y algoritmos mediante el Sistema Automático de Evaluación. La solución que mejores resultados aporta es una arquitectura MLP entrenada mediante BP y CGD formada por tres capas, conteniendo inicialmente la capa oculta un total de cinco neuronas (Figura 4.24.).

ID	Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01	RBF	19012.17	15	1	0.940042
02	RBF	18245.44	15	2	0.8941555
03	RBF	17185.7	15	4	0.8560439
04	RBF	14432.78	15	8	0.7308772
05	Linear	12629.94	15	-	0.6462177
06	MLP	10689.65	15	1	0.543164
07	MLP	10536.98	15	7	0.5388847
08	MLP	10515.07	15	6	0.5372716
09	MLP	10397.21	15	8	0.5308702
10*	MLP	10162.78	15	5	0.5176511

Figura 4.24. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 15 variables de entrada.

Con la arquitectura sugerida no se logra alcanzar un error aceptable antes de que aparezcan problemas de sobreajuste de la red. Después de sólo 1.300 iteraciones, el set de verificación comienza a incrementarse por lo que se detiene el entrenamiento y se construyen nuevas alternativas de red. Manteniéndose la MLP de tres capas, el mejor resultado se obtiene con una red que contiene ocho neuronas en su capa oculta (Figura 4.25.). Nuevamente, el entrenamiento comienza con ciclos de 500 iteraciones que se reducen a 100 a medida que se minimiza el error con el fin de lograr optimizar el mismo sin caer en problemas de sobreajuste. El entrenamiento es detenido cuando el RMS del set de test es de 5.364 y el de verificación de 5.782 KPa.



Network Set Editor (15 v - 28 d OPC)

Current network: 1 Detail shown: Basic Options...

Type	Error	Inputs	Hidden	Performance	
01 *	MLP	5781.64	15	8	0.2975912

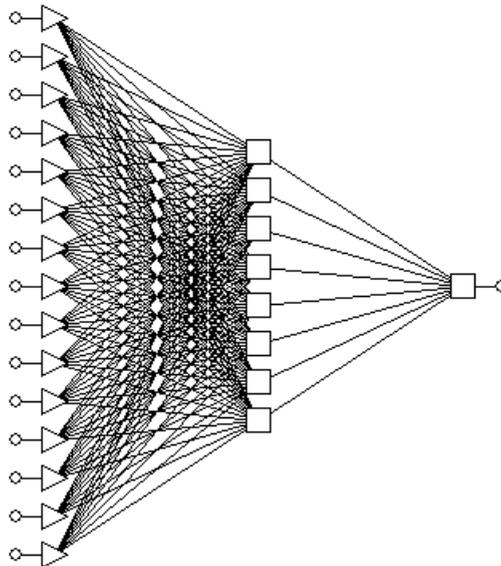


Figura 4.25. Arquitectura para predicción con 15 variables de entrada.

Red 5: mezclas restringidas por las Normas Europeas. 9 variables de entrada

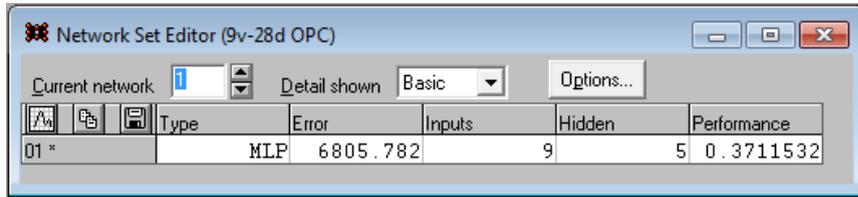
Una segunda simplificación se lleva a cabo siguiendo el mismo criterio, esto es, agrupando aquellas variables con una menor influencia en la predicción de la resistencia a compresión según el análisis de sensibilidad. De esta forma, quedan las mismas variables de entrada referidas en la Tabla 4.3, excluyendo el grupo denominado “Otros cementos”, es decir, en total, nueve variables de entrada.

El Sistema Automático de Evaluación encuentra como mejor alternativa una red MLP de tres capas con ocho neuronas en la capa oculta (Figura 4.26.). Esta red se entrena con los algoritmos BP y CGC pero, después de 1.500 iteraciones, el error del set de verificación comienza a incrementarse debido al sobreajuste de la red.

Type	Error	Inputs	Hidden	Performance	
01	RBF	17239.84	9	1	0.9467642
02	RBF	15735.98	9	4	0.8578722
03	RBF	15655.16	9	3	0.8537702
04	RBF	15649.63	9	2	0.8536539
05	Linear	15183.27	9	-	0.8329862
06	MLP	14757.59	9	1	0.8026753
07	MLP	14542.16	9	4	0.7987659
08	MLP	12352.29	9	10	0.6785778
09	MLP	12210.26	9	6	0.6688311
10 *	MLP	12155.13	9	8	0.6677099

Figura 4.26. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 9 variables de entrada.

Finalmente, el mejor resultado se obtiene con una red que contiene cinco neuronas en su capa oculta (Figura 4.27.). El entrenamiento es detenido cuando el RMS del set de test es de 6.232 y el de verificación de 6.805 kPa.



Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
MLP	6805.782	9	5	0.3711532

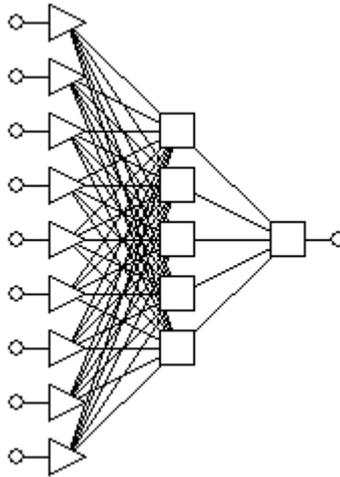


Figura 4.27. Arquitectura para predicción con 9 variables de entrada.

Red 6: mezclas restringidas por las Normas Europeas. 5 variables de entrada

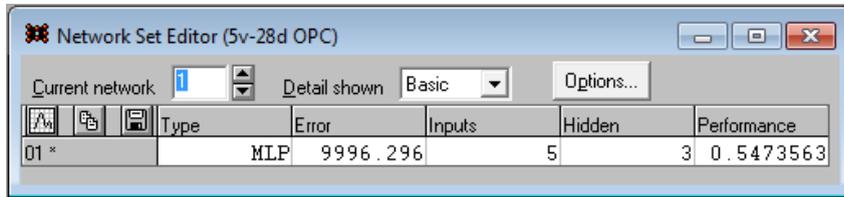
Finalmente, de forma equivalente al procedimiento seguido con el todo el conjunto de casos, las variables de entrada se agrupan en cinco categorías: aditivos, áridos, cenizas volantes, cemento Portland y agua, y se elabora una nueva red neuronal. Se parte de la arquitectura sugerida por Sistema Automático de Evaluación, una MLP de tres capas con cuatro neuronas en su capa oculta (Figura 4.28.).

The screenshot shows the 'Network Set Editor' window for '5v-28d OPC'. The 'Current network' is set to '10' and 'Detail shown' is 'Basic'. The table below lists 10 different network configurations (01 to 10*) with their respective types, errors, input and hidden neuron counts, and performance values.

	Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
01	Linear	17884.41	5	5	- 0.9681136
02	RBF	17733.32	5	1	0.9738906
03	RBF	16884.45	5	3	0.9237369
04	RBF	16801.15	5	4	0.9196567
05	RBF	16794.21	5	2	0.9206274
06	MLP	15897.03	5	18	0.8695743
07	MLP	15536.59	5	4	0.8514487
08	MLP	13718.04	5	11	0.7535938
09	MLP	13642.23	5	11	0.7481096
10*	MLP	11459.95	5	4	0.6294776

Figura 4.28. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 5 variables de entrada.

Sin embargo, al igual que en el anterior entrenamiento con cinco variables de entrada (Figura 4.23.), la propuesta inicial de cuatro neuronas en la capa oculta resulta en un problema de sobreajuste antes de alcanzar un error aceptable. Dado que en ese caso, la mejor opción fue la de construir una red con tres neuronas en la capa oculta, se parte de la misma alternativa para el actual entrenamiento (Figura 4.29.). El entrenamiento se detiene después de 26.000 iteraciones cuando el RMS del set de entrenamiento es de 9.659 y el de verificación 9.996 kPa.



Type	Error	Inputs	Hidden	Performance
MLP	9996.296	5	3	0.5473563

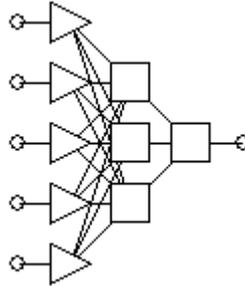


Figura 4.29. Arquitectura para predicción con 5 variables de entrada.

4.5. Predicción de propiedades medioambientales en sistemas polvo de acería/cemento

4.5.1. Selección de casos

Se utilizó el Análisis mediante Redes Neuronales para desarrollar modelos de predicción de las concentraciones de cadmio, cromo y plomo así como el pH en los lixiviados de polvo de acería de horno de arco eléctrico estabilizado/solidificado con cemento. Los residuos peligrosos que contienen metales pesados son generados a partir de una amplia variedad de procesos industriales. Uno de estos residuos es el polvo de acería que se produce en forma de un sólido fino en las unidades de filtración de las acerías de horno de arco eléctrico. En general, es posible distinguir dos tipos de polvo de acería:

- Polvo generado en la fabricación de acero especial (SSFD): donde la chatarra es previamente clasificada y aleada con otros metales dependiendo de las características deseadas para el producto final.
- Polvo generado en la fabricación de acero común (CSFD): con un mayor contenido en carbono y niveles significativos de Zn, Cd y Pb.

Los pares de entrada-salida para la Red Neuronal son obtenidos a partir de la base de datos MONOLITH. Mediante una primera consulta (Figura 4.30.) se extrae la composición de los productos solidificados, mientras que una segunda (Figura 4.31.) aporta la composición y pH de los lixiviados y el tipo de ensayo de lixiviación al que han sido sometidos.

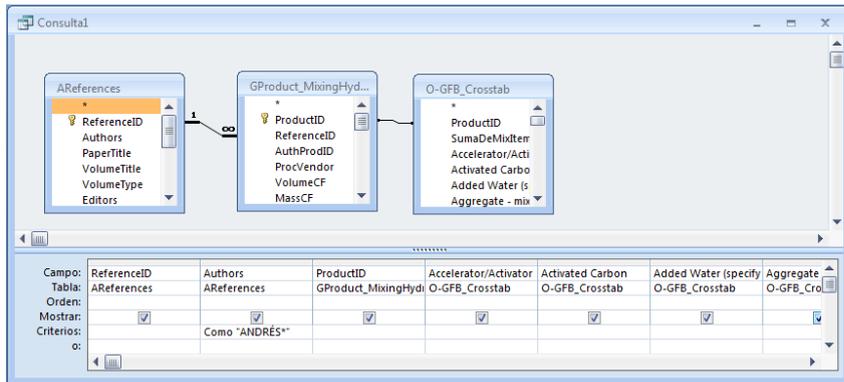


Figura 4.30. Consulta para la extracción de datos de composición de polvo de acería E/S.

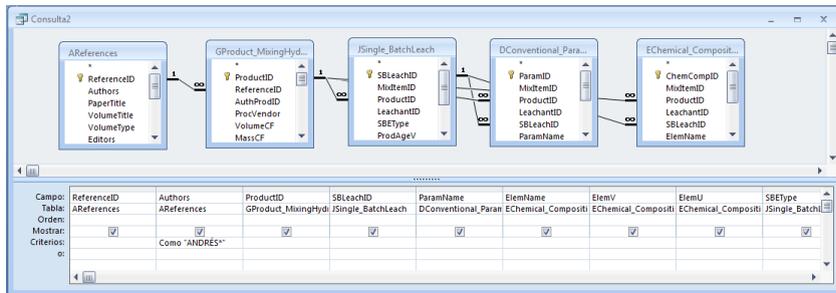


Figura 4.31. Consulta para la extracción de composición y pH de los lixiviados.

La subbase de datos generada contiene dos tipos de residuo (SSFD y CSFD) los cuales habían sido previamente caracterizados por fluorescencia de Rayos X [185] y los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Composición de los polvos de acería incluidos en la subbase de datos [185]

COMPONENTE	%PESO SECO (CSFD)	% PESO SECO (SSFD)
Zn	24,37	12,9
Pb	6,20	3,2
Cd	0,07	0,03
Cr	0,30	0,35
Ni	0,06	0,05
Cu	0,50	0,10
Fe	28,9	32,3
SiO ₂	1,60	1,2
CaO	4,00	4,9
MgO	1,10	0,3
Al ₂ O ₃	0,60	0,7
Mn	4,00	3,7
Cu	0,50	0,1
Sn	0,08	0,12
K	2,00	0,8
Cl	4,60	1,6

Para el proceso de E/S de estos polvos de acería se emplearon tres tipos de cemento: Cemento Portland de escoria II-S/35A (PSC), cemento de alto horno III-1/35A (BFC), y cemento Portland ordinario I/45A (OPC), de acuerdo a la EN - UNE 80301:88 (Tabla 4.6) actualmente derogada por la Norma UNE-EN 197-1:2011 [7], y dos tipos de aditivo cálcico: CaO y Ca(OH)₂.

Tabla 4.6. Composición de los cementos empleados en la E/S del polvo de acería

TIPO DE CEMENTO	COMPOSICIÓN (% PESO SECO)		
	Clinker	Escoria	Yeso
Cemento Portland de escoria II-S/35A (PSC)	81,5	12	6,5
Cemento de alto horno III-1/35A (BFC)	63,5	30	6,5
Cemento Portland ordinario I/45A (OPC)	93	-	7

La toxicidad de los sólidos finales fue evaluada de acuerdo a las regulaciones de la USEPA basadas en la concentración de Pb, Cr y Cd en el lixiviado del ensayo TCLP [19]. Después de completarse este ensayo, los análisis de la concentración de los metales en el lixiviado fueron llevados a cabo mediante Espectrometría de Absorción Atómica [186]. La lixiviación del residuo tratado depende de dos factores: (i) aquel que viene dado por las características del residuo en sí y (ii) los que son función del escenario de lixiviación. La combinación de estos factores determina la lixiviación del material.

Existen varios factores que influyen en el lixiviado de metales. En general, la capacidad de un sistema para inmovilizar metales es normalmente función del pH resultante de poner en contacto el residuo estabilizado con el agente lixivante, porque la solubilidad de los metales más comunes en los productos E/S es función del pH. La adición de agentes alcalinos incrementa el pH resultante y la capacidad de neutralización ácida de los productos E/S. La mayoría de los metales exhiben la mínima solubilidad a algún pH en el intervalo alcalino, con un incremento de la misma a medida que el pH se modifica entorno a ese punto [10].

Existen varios métodos para modelar el lixiviado de metales como función del pH del lixiviado. Una posibilidad es utilizar aproximaciones empíricas para predecir las concentraciones de metal en el lixiviado utilizando la cantidad de residuo, cemento y aditivo en el producto. Debido a que la relación entre estas variables se caracteriza por ser no lineal y compleja, es preciso utilizar un modelo de aproximación no lineal siendo el análisis neuronal una técnica válida para el modelado de sistemas no lineales complejos.

Se realizó la predicción de las variables de salida tanto de forma cuantitativa (mg/L) como de forma cualitativa esto es, si los lixivados cumplían o no con los límites establecidos según el ensayo TCLP: 1, 5 y 5 mg/L para Cd, Cr y Pb, respectivamente [19].

Los datos de partida para la red de análisis neuronal se han basado en la evaluación de 162 mezclas de polvo de acería de horno arco eléctrico con cemento y cal. Las variables de entrada estudiadas han sido la cantidad de (i) tres cementos: PSC, BFC y OPC; (ii) dos residuos: SSFD y CSFD; (iii) dos tipos de cal: CaO y Ca(OH)₂. El pH fue utilizado como variable de entrada

adicional para la predicción de la concentración de metal en los primeros modelos. Los intervalos de entrada y salida de las variables se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Intervalos de las variables de entrada y salida para la subbase de datos de polvo de acería E/S

VARIABLE	MATERIAL	MINIMO	MAXIMO	PROMEDIO
VARIABLES DE ENTRADA	CEMENTO (% PESO SECO)	5,42	25	4,60
	PSC	0	25	13,81
	BFC	0	25	13,81
	OPC	0	25	13,81
	RESIDUO (% PESO SECO)	67,73	94,45	44,94
	SSFD	0	94,45	82,35
	CSFD	0	94,45	82,35
	CAL (% PESO SECO)	0	9,69	1,92
	CaO	0	9,69	1,92
	Ca(OH) ₂	0	9,69	1,92
VARIABLES DE SALIDA	TCLP CONCENTRACIÓN LIXIVIADO			
	Cadmio (mg/L)	0,01	14	2,97
	Cromo (mg/L)	0,02	8,7	1,71
	Plomo (mg/L)	0,12	223	38,43
	pH	5,8	12,91	9,01

Cada producto contiene únicamente un tipo de cemento, un tipo de residuo y un tipo de cal al mismo tiempo y todas las composiciones deben sumar 100% de peso seco. La relación agua/sólido va de 0,33 a 0,50. Los 162 productos fueron formulados en 18 series diferentes (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Composición de cada serie de productos de polvo de acería E/S [186]

	COMPOSICIÓN (% PESO SECO)	Nº DE MUESTRAS
PRODUCTOS BINARIOS	SSFD (5,5-25 %) + PSC (75-94,4 %)	9
	SSFD (5,5-25 %) + BFC (75-94,4 %)	9
	SSFD (5,5-25 %) + OPC (75-94,4 %)	9
	CSFD (5,5-25 %) + PSC (75-94,4 %)	9
	CSFD (5,5-25 %) + BFC (75-94,4 %)	9
	CSFD (5,5-25 %) + OPC (75-94,4 %)	9
PRODUCTOS TERCIARIOS	SSFD (5,4-22,6 %) + PSC (67,7-92,2 %) + CaO (2,3-9,7%)	9
	SSFD (5,4-22,6 %) + BFC (67,7-92,2 %) + CaO (2,3-9,7%)	9
	SSFD (5,4-22,6%) + OPC (67,7-92,2%) + CaO (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + PSC (67,7-92,2%) + CaO (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + BFC (67,7-92,2%) + CaO (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + OPC (67,7-92,2%) + CaO (2,3-9,7%)	9
	SSFD (5,4-22,6%) + PSC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9
	SSFD (5,4-22,6%) + BFC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9
	SSFD (5,4-22,6%) + OPC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + PSC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + BFC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9
	CSFD (5,4-22,6%) + OPC (67,7-92,2%) + Ca(OH) ₂ (2,3-9,7%)	9

Una vez se definen las variables de entrada y de salida, el siguiente paso es la introducción de estas variables en el software comercial. Se desarrollaron dos tipos de red neuronal: para la predicción cuantitativa de los valores de salida y para la predicción cualitativa.

4.5.2. Diseño de la red

Red 7: Predicción del pH del lixiviado del TCLP y concentración de metal

Se diseñan por separado distintas redes neuronales para la predicción de la concentración de cada metal en el lixiviado. Las variables de entrada son introducidas numéricamente pero las concentraciones de metal son normalizadas dividiendo las concentraciones en mg/L según los límites del TCLP: 1, 5 y 5 mg/L para Cd, Cr y Pb, respectivamente. El objetivo es el de desarrollar modelos para predecir concentraciones de los metales estudiados alrededor del valor límite del TCLP, por lo que únicamente casos con concentraciones normalizadas comprendidas entre 0,1 y 10 son tenidos en cuenta con el fin de eliminar: (i) formulaciones con una elevada

concentración de metales en el lixiviado que nunca cumplirían los límites del TCLP, y (ii) formulaciones con concentraciones de metales cerca del límite de detección.

Después de esta normalización, el número de casos varía según el metal. Para el modelo del Cd, los sets de entrenamiento, validación y test cuentan con 118, 10 y 10 casos, respectivamente. Para el modelo del Cr, el set de entrenamiento contiene 39 casos, y los de validación y test 5 casos cada uno. Finalmente, para el modelo del Pb, los set de entrenamiento, validación y test contienen cada uno 98, 10 y 10 casos respectivamente. Dado que el pH no ha sido normalizado, todos los casos son adecuados para el análisis, por lo que el set de entrenamiento contiene 132 casos, y el de validación y test 15 casos cada uno.

Por lo tanto, en total se construyen cuatro redes neuronales para la predicción de los tres metales y el pH. Esta última variable, fue considerada como variable de entrada en la predicción de la concentración de metales en los primeros modelos.

Así, para la predicción de la concentración de Pb, Cr y Cd, las redes que se diseñaron fueron MLP formadas por tres capas con cuatro neuronas en la capa oculta, pudiendo disponer de ocho variables de entrada: composición + pH (Figura 4.32.) o de siete variables de entrada: composición (Figura 4.33.). Para la predicción del pH, se utilizó la arquitectura mostrada en la Figura 4.33, es decir con siete variables de entrada.

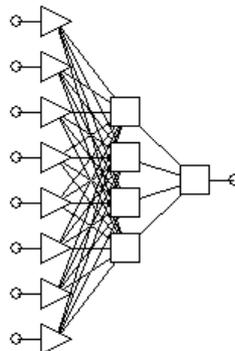


Figura 4.32. Red neuronal para la predicción de la concentración de metales en el lixiviado: ocho variables de entrada (incluyendo el pH).

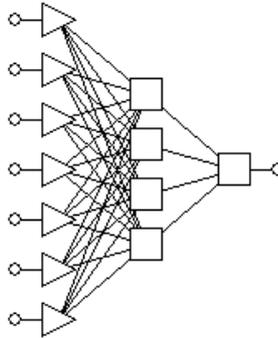


Figura 4.33. Red neuronal para la predicción de la concentración de metales y pH del lixiviado: siete variables de entrada.

Las redes fueron entrenadas siguiendo los algoritmos BP y CGD. De forma general, cuando se introduce el pH como variable de entrada no se produce una mejora en el error del modelo. Incluso, dicho error, mejora cuando se trata de la predicción de variables teniendo en cuenta sólo la composición.

Red 8: Predicción cualitativa de los resultados del ensayo TCLP

Se diseñaron nuevas redes neuronales para predecir si una formulación superaría o no los límites establecidos en el ensayo TCLP. Para estas redes, la variable de salida es introducida como una variable binaria: 1= SI (el producto supera el ensayo TCLP) o 0=NO (el producto no supera el ensayo TCLP) (Figura 4.34.).

Del modelo se obtienen resultados englobados en las siguientes categorías:

- Correcto: el modelo predice correctamente el comportamiento del producto.
- Incorrecto: la predicción es incorrecta.
- Desconocido: el modelo no es capaz de predecir el comportamiento del producto debido a que la predicción numérica está fuera del intervalo de confianza.

Se trata de un problema de doble clasificación, la variable de salida tiene dos estados asociados (Figura 4.34.) que se identifican mediante el valor de 1,0 para una clase y 0,0 para la otra. Sin embargo, la red neuronal nunca va a generar un valor exacto e igual a 0,0 o 1,0 de salida. Por lo tanto, se

emplean niveles de confianza que consideran que todos los puntos por encima de 0,95 pertenecen a una clase y todos los puntos por debajo de 0,05 a la otra (Figura 4.35.). Los casos que generan salidas entre 0,05 y 0,95 se clasifican como Desconocidos.

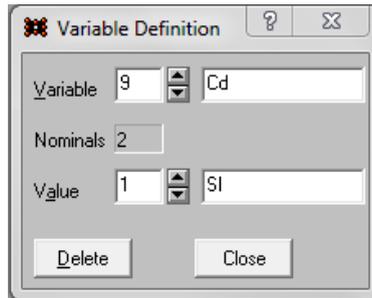


Figura 4.34. Definición nominal de variables de salida (Cd).

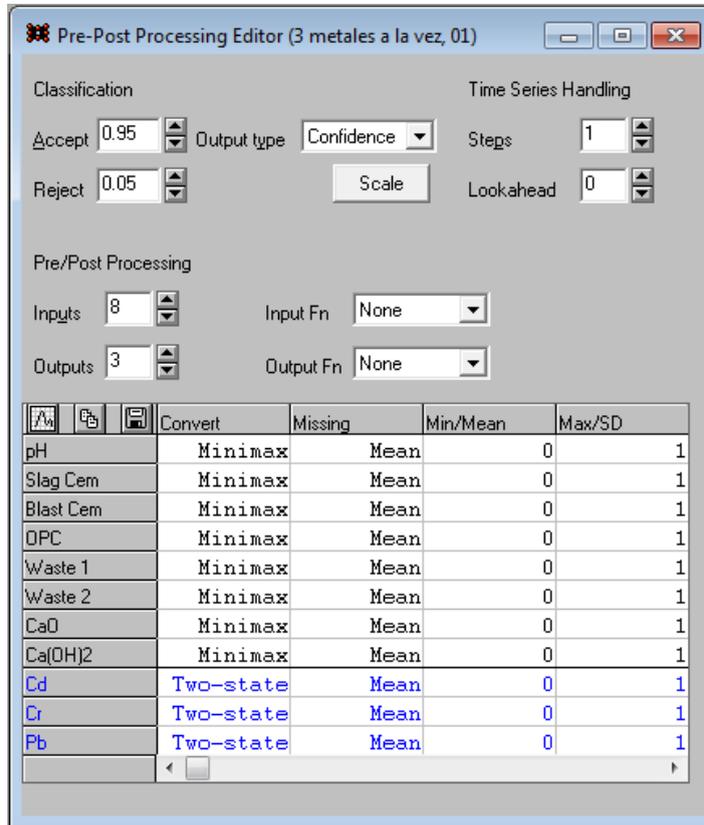
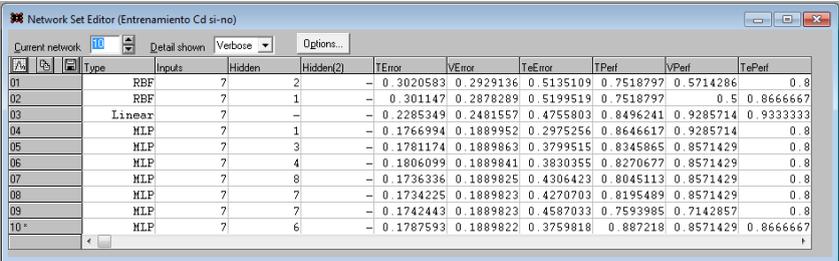


Figura 4.35. Preprocesado de datos y límites de confianza para problemas de doble clasificación.

Para los modelos del Cd, Cr y Pb se utilizan 132 casos en el set de entrenamiento, 15 en validación y 15 en test. La red neuronal es diseñada tanto para la predicción cualitativa de cada metal de forma individual como para la predicción simultánea del comportamiento en el ensayo TCLP de los tres metales puesto que, con que sólo uno de ellos supere los límites establecidos por el ensayo, la mezcla cemento/polvo de acería no cumpliría la normativa. En todos los casos, las variables de entrada fueron las siete variables correspondientes a la composición de las mezclas, excluyéndose el pH del lixiviado.

Red 8.1: Predicción cualitativa de los resultados del TCLP - Cd

En el caso de problemas de clasificación, además de observar el error del set de verificación como uno de los factores a considerar a la hora de seleccionar la mejor arquitectura, es interesante tener en cuenta los parámetros: TPerf, VPerf y TePerf (Figura 4.36.). En este tipo de problemas, estos parámetros miden la proporción de casos que han sido clasificados de forma correcta, si bien es necesario indicar que no consideran las opciones dudosas, esto es, fuera de los límites de confianza establecidos. Cuanto más próximo esté el valor a 1, más casos han sido clasificados de forma correcta.



	Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TeError	TPerf	VPerf	TePerf
01	RBF	7	2		0.3020583	0.2929136	0.5135109	0.7518797	0.5714286	0.8
02	RBF	7	1		0.301147	0.2878289	0.519519	0.7518797	0.5	0.8666667
03	Linear	7	-		0.2285349	0.2481557	0.4755803	0.8496241	0.9285714	0.9333333
04	MLP	7	1		0.1766994	0.1889952	0.2975256	0.8646617	0.9285714	0.8
05	MLP	7	3		0.1781174	0.1889863	0.3799515	0.8345865	0.8571429	0.8
06	MLP	7	4		0.1806099	0.1889841	0.3830355	0.8270677	0.8571429	0.8
07	MLP	7	8		0.1736336	0.1889825	0.4306423	0.8045113	0.8571429	0.8
08	MLP	7	7		0.1734225	0.1889823	0.4270703	0.8195489	0.8571429	0.8
09	MLP	7	7		0.1742443	0.1889823	0.4587033	0.7593985	0.7142857	0.8
10*	MLP	7	6		0.1787593	0.1889822	0.3759818	0.887218	0.8571429	0.8666667

Figura 4.36. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Cd.

Según el Sistema Automático de Evaluación (Figura 4.36.), la opción más adecuada sería una red MLP con seis neuronas en su única capa oculta. Se parte de esta arquitectura y se lleva a cabo un entrenamiento mediante los algoritmos BP y CGD, sin embargo, no es posible incrementar de forma significativa el número de casos clasificados correctamente. En este tipo de problemas, no tiene sentido revisar datos estadísticos o el coeficiente de regresión para valorar la evolución de la red sino que, durante el entrenamiento, se monitoriza el número de casos clasificado correctamente tanto para el set de entrenamiento como para el de verificación.

Se prueban arquitecturas adicionales siendo la formada por nueve neuronas en la capa oculta la que mejores resultados aporta (Figura 4.37.).

Network Set Editor (Entrenamiento Cd si-no)

Current network: 3 Detail shown: Verbose Options...

	Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TaError	TPerf	VPerf	TaPerf
01	MLP	7	4		0.1741159	0.1889882	0.02942	0.9097744	0.8571429	1
02	MLP	7	5		0.1787593	0.1889822	3.582e-05	0.9323308	0.8571429	1
03	MLP	7	5		0.1787594	0.1889822	0.0005932	0.9323308	0.8571429	1

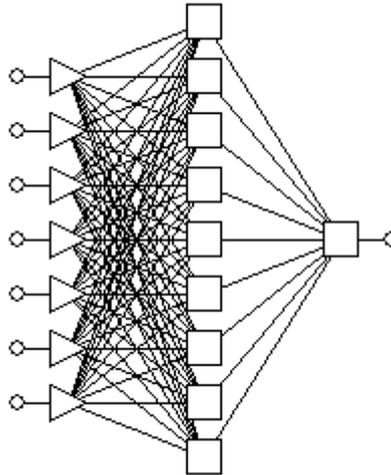


Figura 4.37. Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Cd.

En este caso, los resultados extraídos del software, en cuanto a comportamiento de la red, no hacen referencia al error de los distintos sets, sino al número de casos clasificados correctamente, incorrectamente o que no ha sido posible clasificar (Figura 4.38.).

Classification Statistics

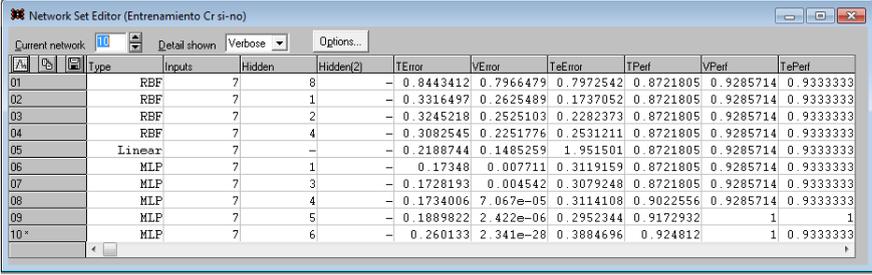
Variable: 1 Run

	si		no		si		no		si		no	
Total	66	66	5	10	7	8						
Correct	64	59	4	9	7	8						
Wrong	0	3	0	0	0	0						
Unknown	2	4	1	1	0	0						
si	64	3	4	0	7	0						
no	0	59	0	9	0	8						

Figura 4.38. Ejemplo de resultados para la predicción cualitativa de Cd.

Red 8.2: Predicción cualitativa de los resultados del TCLP – Cr

Para la predicción cualitativa del Cr en el lixiviado, el Sistema Automático de Evaluación encuentra la mejor opción en una red MLP con seis neuronas en la capa oculta (Figura 4.39.).



Current network	Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TaError	TPerf	VPerf	TaPerf
01	RBF	7	8		- 0.8443412	0.7966479	0.7972542	0.8721805	0.9285714	0.9333333
02	RBF	7	1		- 0.3316497	0.2625489	0.1737052	0.8721805	0.9285714	0.9333333
03	RBF	7	2		- 0.3245218	0.2525103	0.2282373	0.8721805	0.9285714	0.9333333
04	RBF	7	4		- 0.3082545	0.2251776	0.2531211	0.8721805	0.9285714	0.9333333
05	Linear	7	-		- 0.2188744	0.1485259	1.951501	0.8721805	0.9285714	0.9333333
06	MLP	7	1		- 0.17348	0.007711	0.3119159	0.8721805	0.9285714	0.9333333
07	MLP	7	3		- 0.1728193	0.004542	0.3079248	0.8721805	0.9285714	0.9333333
08	MLP	7	4		- 0.1734006	7.067e-05	0.3114108	0.9022556	0.9285714	0.9333333
09	MLP	7	5		- 0.1889822	2.422e-06	0.2952344	0.9172932	1	1
10*	MLP	7	6		- 0.260133	2.341e-28	0.3884696	0.924812	1	0.9333333

Figura 4.39. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Cr.

Se comienza el entrenamiento con dicha red pero no es posible disminuir la predicción errónea de 13 de los casos por lo que se prueban otras alternativas de red. Finalmente, mediante una red MLP de cuatro neuronas en la capa oculta entrenada con BP y CGD se logra disminuir a cero el número de casos predichos erróneamente si bien ocho casos del set de entrenamiento son clasificados como Desconocido (Figura 4.40).

Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TEror	VError	TEror	TPerf	VPerf	TEror
01*	MLP	7	4	- 0.1151522	0.007833	0.007763	0.9398496	1	1

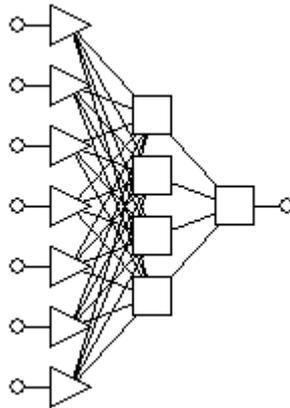


Figura 4.40. Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Cr.

Red 8.3: Predicción cualitativa de los resultados del TCLP – Pb

El sistema automático de evaluación de redes encuentra la mejor opción en una red MLP con ocho neuronas en su capa oculta (Figura 4.41.). Esta red predice erróneamente 49 casos del set de entrenamiento y se comienza a entrenar con los algoritmos de BP y CGD. Se logran disminuir las predicciones erróneas hasta 25 casos antes de que el sistema comience a presentar un sobreajuste de la red.

Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TEror	VError	TEror	TPerf	VPerf	TEror
01	RBF	7	2	- 0.4720594	0.463304	0.7162609	0.3560606	0.3333333	0.4666667
02	RBF	7	1	- 0.4726411	0.4621461	0.7156351	0.3560606	0.3333333	0.4666667
03	Linear	7	-	- 0.3575561	0.3299384	2.222785	0.3560606	0.3333333	0.4666667
04	MLP	7	1	- 0.3074433	0.2367385	0.8386188	0.4015152	0.4	0.5333333
05	MLP	7	2	- 0.2240972	0.04543	0.811483	0.8787879	0.9333333	0.9333333
06	MLP	7	2	- 0.2102771	0.04179	0.832262	0.3712121	0.4	0.5333333
07	MLP	7	7	- 0.1910154	0.04166	0.8052832	0.4166667	0.4	0.5333333
08	MLP	7	8	- 0.2058313	0.0415257	0.8607469	0.7424242	0.6666667	1
09	MLP	7	5	- 0.2381811	0.03964	0.8549039	0.8484848	0.9333333	0.9333333
10*	MLP	7	8	- 0.2615346	0.01469	0.8506853	0.7878788	0.8	1

Figura 4.41. Resultados del Sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Pb.

Se evalúan distintas alternativas a la red propuesta por el Sistema Automático de Evaluación (Figura 4.42.) siendo la mejor la red MLP con cinco neuronas en la capa oculta, logrando disminuirse los casos predichos de forma errónea a seis en el set de entrenamiento.

Current network	Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TeError	TPerf	VPerf	TePerf
01	MLP	7	4	5	0.1756953	0.01223	0.1932037	0.8863636	1	0.8666667
02	RBF	7	15		0.3685523	0.3263662	0.2354893	0.5151515	0.5333333	0.6
03	MLP	7	2		0.2100077	0.04778	0.2537861	0.8863636	0.8666667	0.9333333
04*	MLP	7	5		0.2132614	0.0004925	0.3153098	0.9545455	1	0.8666667

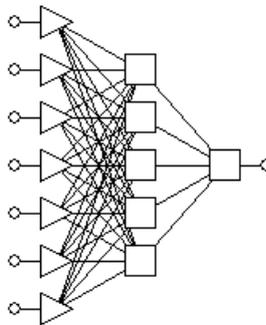


Figura 4.42. Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Pb.

Red 8.4: Predicción cualitativa de los resultados del TCLP – tres metales

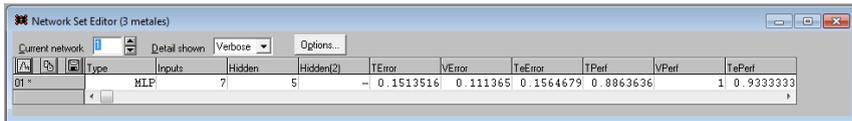
Por último, se construye una red neuronal para la predicción cualitativa simultánea de los tres metales por lo que la red tendrá tres variables de salida. El Sistema Automático de Evaluación propone como mejor opción una red MLP con cuatro neuronas en su capa oculta (Figura 4.43.).

Current network	Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TeError	TPerf	VPerf	TePerf
01	RBF	7	3		0.3589259	0.3600007	0.5428173	0.280303	0.4	0.2
02	RBF	7	4		0.3311513	0.3423549	0.6060279	0.469697	0.4	0.4666667
03	RBF	7	1		0.3779325	0.3344171	0.5173699	0.280303	0.4	0.2
04	RBF	7	2		0.3782527	0.3330875	0.5178745	0.280303	0.4	0.2
05	Linear	7	-		0.2681929	0.3012278	1.788956	0.5	0.2666667	0.4
06	MLP	7	1		0.3805012	0.2972618	0.4738127	0.280303	0.4	0.2
07	MLP	7	8		0.1699368	0.11208	0.5709699	0.8257576	0.9333333	0.8666667
08	MLP	7	6		0.1701874	0.1114179	0.5535654	0.8484848	0.8666667	0.8666667
09	MLP	7	8		0.1684158	0.1109349	0.5533176	0.8484848	0.8666667	0.8666667
10*	MLP	7	4		0.1797228	0.0991	0.5173259	0.8257576	0.8666667	0.7333333

Figura 4.43. Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de tres metales.

En este caso, los errores de predicción corresponden al sumatorio de los errores para cada una de las variables de salida. Si bien la red propuesta no arroja muchos casos predichos de forma errónea, sí que existe un elevado número de casos, más de 50 para el Pb, clasificados como Desconocidos. A través del entrenamiento de la arquitectura propuesta, no es posible disminuir ese número de casos hasta valores aceptables por lo que otras alternativas son evaluadas.

Mediante una red MLP con cinco neuronas en la capa oculta es posible mejorar notablemente el número de casos desconocidos (Figura 3.44.). El entrenamiento se detiene cuando el número de casos erróneos es de tres en total para las variables de salida y el número de casos desconocidos es de 15 para el Cd, 7 para el Cr y 11 para el Pb.



Type	Inputs	Hidden	Hidden(2)	TError	VError	TeError	TPerf	VPerf	TePerf
MLP	7	5		-0.1513516	0.111365	0.1564679	0.8863636	1	0.9333333

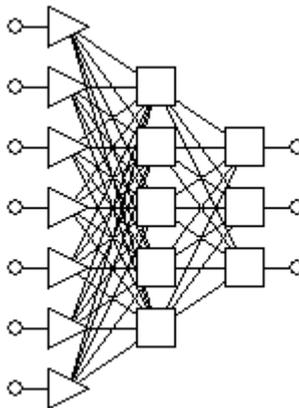


Figura 4.44. Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de tres metales.

5. RESULTADOS



En este capítulo se evalúan los resultados obtenidos para los dos casos de estudio que se van a abordar mediante el diseño y la aplicación de redes neuronales: (i) predicción de la resistencia a compresión a 28 días de mezclas que al menos contengan cenizas volantes de carbón y cemento; (ii) predicción de la lixiviación de metales en el ensayo TCLP de polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento. En todos los casos, la evolución e idoneidad del entrenamiento se realiza de acuerdo al coeficiente de regresión, r , y examinando el valor predicho frente al valor experimental de las variables respuesta estudiadas (gráfico de paridad). La regresión lineal multivariable también es aplicada a los dos casos de estudio para poder comparar el desempeño de los modelos no lineales aportados por la red neuronal respecto a los modelos más simples lineales.

Como se ha detallado en la metodología, también se ha realizado un análisis de sensibilidad de las variables de entrada mediante el software Trajan Neural Network Simulator, que estudia el error del modelo después de eliminar la variable de entrada cuya influencia se pretende chequear y el error del modelo utilizando el resto de variables de entrada.

5.1. Sistemas cenizas volantes/cemento

5.1.1. Predicción de la resistencia a compresión empleando todos los casos de la base de datos cenizas volantes/cemento

Se han construido redes neuronales para la predicción de la resistencia a compresión a 28 días de mezclas formadas al menos por cemento y cenizas volantes de carbón. Las variables de entrada consideradas fueron los contenidos de cada uno de los componentes de dichas mezclas diseñándose una primera red con 20 variables de entrada, que corresponde con la mayor definición sobre las formulaciones disponible en la base de datos (ver Tabla 4.1.). La Tabla 5.1. muestra los datos estadísticos resultantes del entrenamiento de la red neuronal para los tres sets: entrenamiento, verificación y test, aportando información sobre el funcionamiento de la misma de cara a predecir nuevos casos.

Tabla 5.1. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 20 variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	38.935	38.610	39.061
Desviación estándar (kPa)	21.701	22.305	21.519
Media del error (kPa)	551	-687	124
Desv. estándar del error (kPa)	5.882	6.967	7.120
Media del error absoluto (kPa)	4.156	5.077	5.340
Ratio Desviaciones	0,27	0,31	0,33
RMS (kPa)	5.903	6.949	7.068
r	0,963	0,952	0,944

La Figura 5.1. recoge la gráfica de paridad que enfrenta los valores medidos de resistencia a compresión frente a los valores predichos por la red neuronal para 20 variables de entrada.

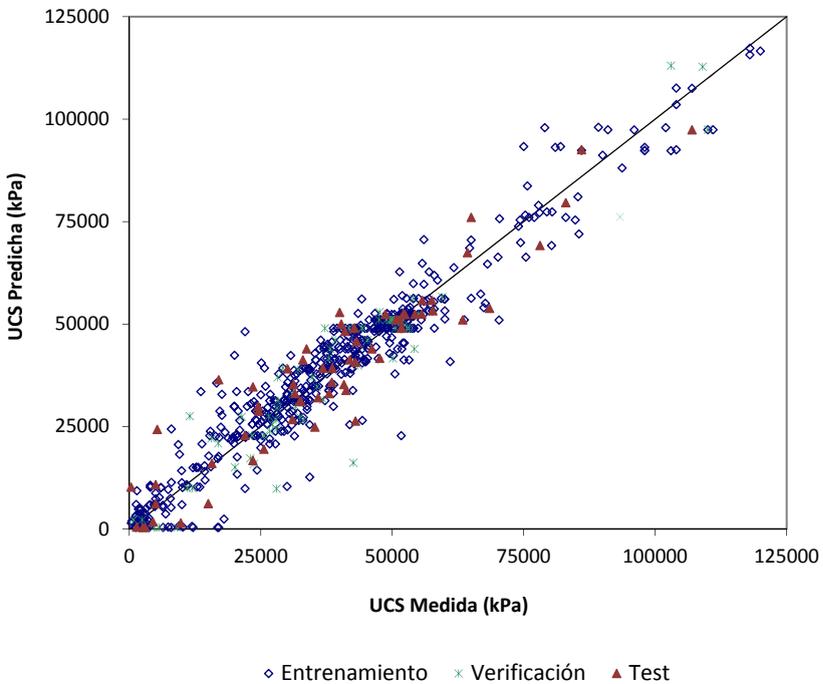


Figura 5.1. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 20 variables de entrada.

Aislando sólo los casos del set de test (Figura 5.2.), se puede observar el comportamiento de la red cuando se le presentan casos desconocidos para ella y la precisión de su predicción.

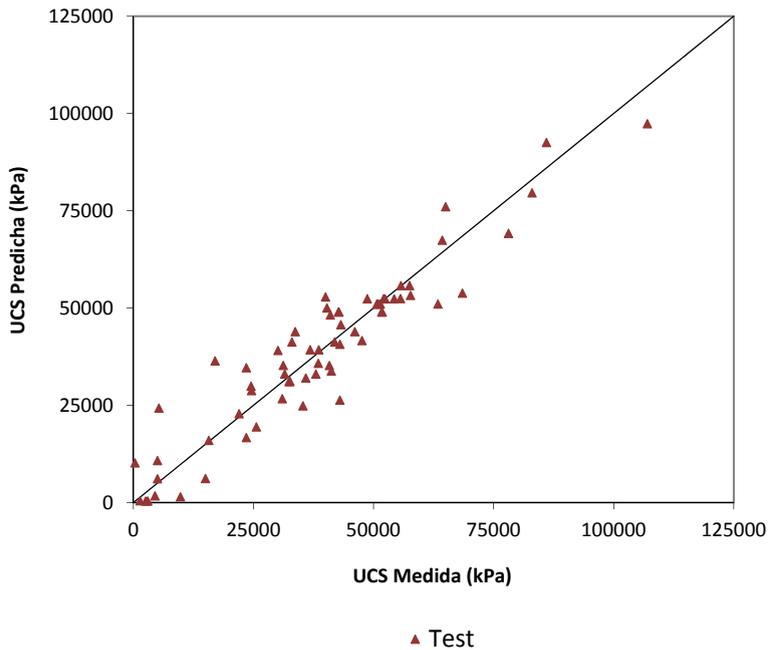


Figura 5.2. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 20 variables de entrada: set de test

El error RMS de la mejor red neuronal es, aproximadamente, de 6 MPa para el entrenamiento realizado utilizando 20 variables de entrada, como se muestra en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.1. Para esta figura, las discrepancias más notables entre los valores medidos y predichos se observan para productos con bajos valores de UCS.

El error RMS de 6 MPa es importante para bajas UCS pero, para elevadas resistencias a compresión, puede considerarse dentro del intervalo de error experimental. La Figura 5.2. extrae los resultados del set de test utilizado para evaluar el funcionamiento de la red ante casos no presentados previamente. En este caso, el RMS es de 7 MPa y, al igual que en el set de

entrenamiento, las desviaciones significativas se producen para bajas UCS (>2,5 MPa).

Los coeficientes de regresión obtenidos son similares a los encontrados en la bibliografía [115, 116], si bien estos estudios incluyen la edad como una variable de entrada más permitiendo la predicción de la resistencia a compresión a varios días. Sin embargo, las redes neuronales parten de un número inferior de variables de entrada, habitualmente un máximo de 8, utilizando un único tipo de cemento y de ceniza volante por lo que se trata de modelos más sencillos.

Por otro lado, el intervalo de valores en la variable de salida (UCS) presente en bibliografía está más acotado. Yeh [118] predijo la resistencia a compresión partiendo de ocho variables de entrada para mezclas con una UCS comprendida entre 3 y 65 MPa. Por su parte Hakim y col. [120], partiendo del mismo número de variables de entrada, diseñaron redes neuronales para resistencia a compresión entre 40 y 140 MPa.

En este sentido, la red neuronal construida en este trabajo para la predicción de la resistencia a compresión de mezclas cemento/ceniza volante presenta las siguientes ventajas:

- El hecho de contar con 20 variables de entrada posibilitaría la predicción de la resistencia a compresión de mezclas de muy distinto tipo ya que se han modelado formulaciones con varios tipos de cemento y ceniza volante.
- Los casos utilizados en la red neuronal presentan resistencias a compresión comprendidas entre 0,327 y 120 MPa, lo que, por un lado, arroja una mayor dispersión a la muestra pero, por otro, permite que la red, una vez entrenada, pueda predecir un amplio intervalo de valores de resistencia a compresión.

El software Trajan 4.0 también aporta datos sobre la influencia de cada variable de entrada en la predicción del valor de salida. Esto es definido como Análisis de Sensibilidad y calcula el error RMS para los set de test y validación si la variable estudiada no hubiera formado parte de las variables de entrada. El ratio relaciona ese error con el RMS resultante del entrenamiento de la red. A mayor ratio, mayor es la influencia de la variable en la predicción de la UCS (Tabla 5.2.). En este ranking, además de la

posición que ocupa la variable, es importante también valorar el error y el ratio ya que, en algunos casos, las diferencias entre una posición y las siguientes son mínimas.

Tabla 5.2. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 20 variables de entrada.

		Agua añadida	Aire	Cem. Mezcl.	Calc.Al. Cem.	Arcilla	Cenizas de fondo	Ceniz. Volant. C
TEST	Rank.	1	20	13	11	17	10	14
	Error (kPa)	38.252	6.022	9.751	11.208	6.255	12.143	8.539
	Ratio	6,48	1,02	1,65	1,90	1,06	2,06	1,45
VAL.	Rank.	1	17	11	10	16	14	19
	Error (kPa)	43.317	7.173	10.940	11.083	7.282	7.651	7.083
	Ratio	6,23	1,03	1,57	1,60	1,05	1,10	1,02

		Ceniz. Volant. F	Ceniz. Volant. No esp.	Arido Grueso	Arido Finos	Yeso	Cal.Hid. Ca(OH) ₂	Cem.Por tl.
TEST	Rank.	6	9	3	2	8	16	4
	Error (kPa)	17.821	12.877	34.787	36.716	13.367	6.317	30.809
	Ratio	3,02	2,18	5,89	6,22	2,26	1,07	5,22
VAL.	Rank.	5	9	2	4	8	18	3
	Error (kPa)	23.021	11.535	36.914	32.472	11.805	7.102	34.340
	Ratio	3,31	1,66	5,31	4,67	1,70	1,02	4,94

		Otros Cem.	Plastif.	Cem.End. Rápido	Humo de sílice	Cem.Portl. Resist.S.	Agua Total
TEST	Rank.	18	15	12	19	7	5
	Error (kPa)	6.180	8.001	10.005	6.105	14.053	22.925
	Ratio	1,05	1,36	1,70	1,03	2,38	3,88
VAL.	Rank.	15	13	12	20	7	6
	Error (kPa)	7.479	8.364	9.092	6.843	12.836	21.163
	Ratio	1,08	1,20	1,31	0,98	1,85	3,05

El análisis de sensibilidad muestra una elevada influencia de las variables agua añadida, áridos (finos y gruesos) y cemento Portland en la resistencia a compresión siendo los aditivos los que menor influencia presentan. La influencia de estas variables también ha sido evaluada por otros autores; Nikoo y col [187] estudiaron la predicción de la resistencia a compresión del hormigón utilizando redes neuronales artificiales evolucionadas, esto es, mediante la combinación de redes neuronales y algoritmos genéticos. En su modelo de red neuronal, el ratio agua/cemento y el contenido en cemento de las mezclas fueron las variables de mayor importancia.

A partir de los resultados del análisis de sensibilidad, se diseñaron redes neuronales más sencillas mediante la agrupación de las variables de entrada que presentaron una menor influencia en el entrenamiento de la red.

En este sentido, y tal como se ha detallado en la metodología, se construyó una red neuronal con las 10 variables de entrada indicadas en la Tabla 4.3., cuyo comportamiento después del entrenamiento se recoge en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 10 variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	39.168	35.396	40.154
Desviación estándar (kPa)	21.552	21.891	22.443
Media del error (kPa)	-375	2.278	-312
Desv. estándar del error (kPa)	6.891	7.764	8.053
Media del error absoluto (kPa)	4.977	6.175	6.147
Ratio Desviaciones	0,32	0,35	0,36
RMS (kPa)	6.895	8.038	8.001
r	0,948	0,935	0,934

La Figura 5.3. y la Figura 5.4. muestran las gráficas de paridad que enfrentan los valores medidos frente a los valores predichos mediante una red neuronal con 10 variables de entrada para los tres sets y para el set de test, respectivamente.

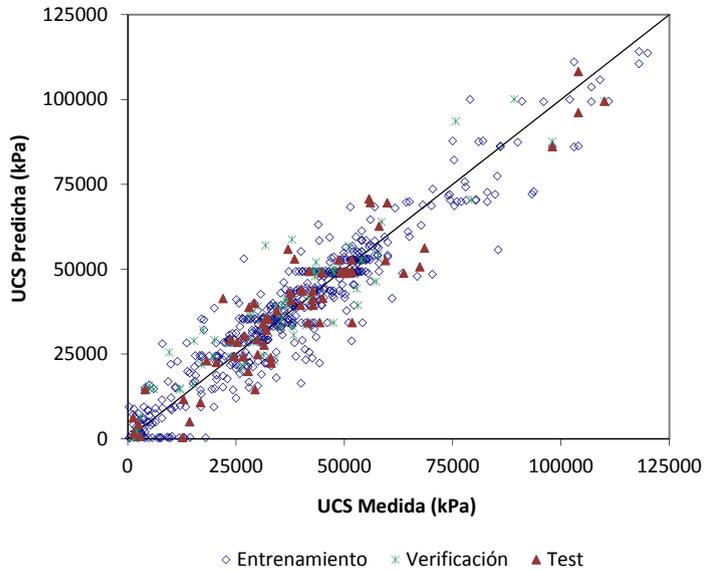


Figura 5.3. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 10 variables de entrada.

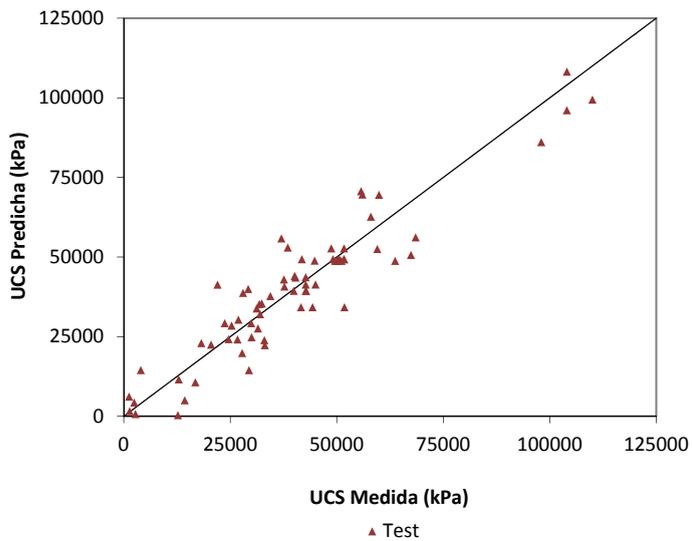


Figura 5.4. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 10 variables de entrada: set de test

Los resultados obtenidos en cuanto a la precisión de las predicciones medida como el valor del coeficiente “r” son similares a las encontradas en bibliografía. Yeh [118] logró un coeficiente de 0,940 para el set de entrenamiento y de 0,929 para el set de test para una red neuronal con ocho variables de entrada construida para la predicción de UCS en hormigón, si bien, en este caso, la edad de la mezcla fue tratada como una variable de entrada más. Hakim y col. [120] lograron una “r” de 0,969 para en la predicción de la resistencia a compresión a 28 días de la resistencia a compresión partiendo de la composición de la mezcla (ocho variables de entrada).

El análisis de sensibilidad en este caso (Tabla 5.4.) indica el siguiente orden en la influencia de las variables: otros cementos > áridos finos > cemento Portland ordinario > aditivos > áridos gruesos > agua añadida > agua total > cenizas volantes tipo C > cenizas volantes tipo F > cenizas volantes sin especificar. Los cementos son todavía las principales variables, sin embargo, para este caso, los aditivos presentan un mayor rango en el análisis de sensibilidad. Este hecho puede ser debido a la agrupación de las variables, que incrementa el número de casos aumentando la influencia de estas variables. Debido al mayor número de pares entrada-salida con la presencia de aditivos en su composición, el hecho de eliminar esta variable de las variables de entrada, afectaría a la predicción de un elevado número de casos por lo que el error también aumentaría.

Tabla 5.4. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 10 variables de entrada.

		Cem. Portl.	Otros Cem.	Ceniz. Vol. C	Ceniz. Vol. F	Ceniz. Vol. No esp.
TEST	Rank.	3	1	9	8	10
	Error (kPa)	31.872	48.620	13.500	17.966	9.948
	Ratio	4,62	7,05	1,96	2,61	1,44
VAL.	Rank.	3	1	9	8	10
	Error (kPa)	35.401	47.579	15.954	23.816	10.323
	Ratio	4,40	5,92	1,98	2,96	1,28

		Aditivos	Árido Grueso	Árido Fino	Agua añadida	Agua total
TEST	Rank.	4	5	2	6	7
	Error (kPa)	29.625	28.625	39.433	24.815	23.756
	Ratio	4,30	4,15	5,72	3,60	3,45
VAL.	Rank.	4	5	2	6	7
	Error (kPa)	31.927	30.413	41.947	26.399	25.70
	Ratio	3,97	3,78	5,22	3,28	3,20

Finalmente, las variables de entrada son resumidas en 5 tipos que agrupan la tipología de cada componente en la formulación: cementos, agua, aditivos, áridos y cenizas volantes. Los resultados para la predicción de UCS se dan en la Tabla 5.5. y en las Figuras 5.5. y 5.6.

Tabla 5.5. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 5 variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	39.255	39.408	35.404
Desviación estándar (kPa)	21.479	23.411	21.667
Media del error (kPa)	-274	-1.289	1.223
Desviación estándar del error (kPa)	12.283	14.388	9.991
Media del error absoluto (kPa)	8.964	10.505	8.146
Ratio Desviaciones	0,57	0,61	0,46
RMS (kPa)	12.275	14.343	9.995
r	0,820	0,789	0,890

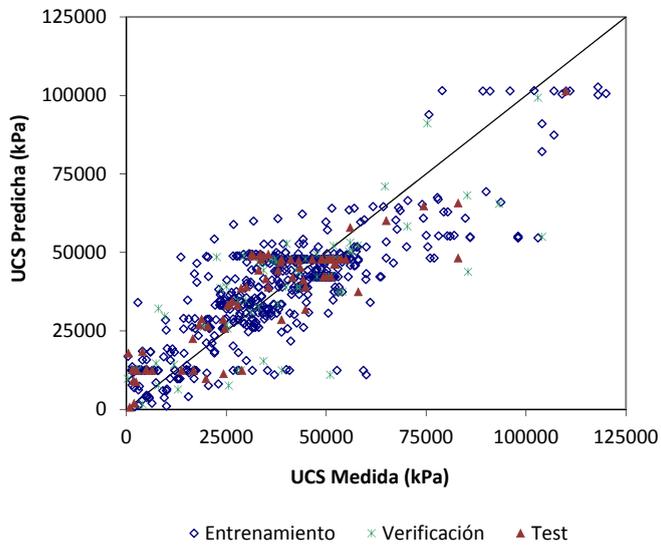


Figura 5.5. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada.

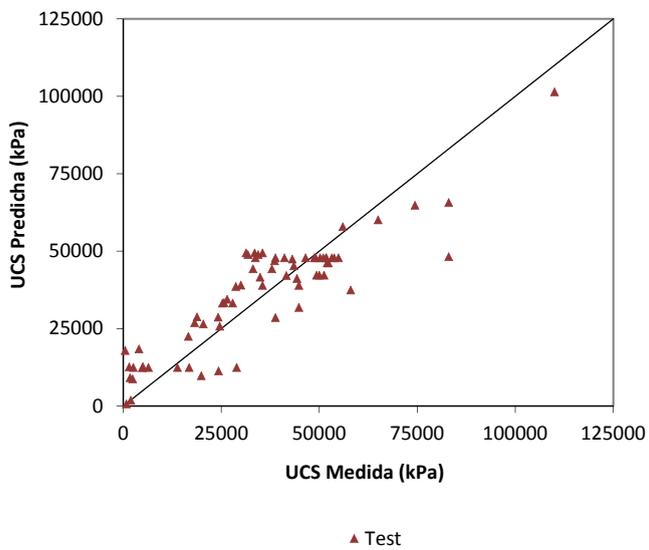


Figura 5.6. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada: set de test

Para este entrenamiento, los coeficientes de regresión son claramente menores que los encontrados para las redes neuronales previas. Más aún, en la Figura 5.5. y la Figura 5.6. se observan formulaciones con un amplio intervalo experimental de UCS en las que la red neuronal predice prácticamente la misma UCS. Todo esto indica que la reducción del número de variables de entrada a cinco supone una simplificación excesiva del sistema y que por tanto no da resultados apropiados para la predicción de UCS, mostrando que la complejidad del sistema no puede ser descrita con únicamente cinco componentes, cuando como en este estudio dentro de cada tipo de componentes hay una gran variedad de los mismos.

Estos resultados son peores que los encontrados en bibliografía para sistemas de predicción de resistencia a compresión partiendo de un bajo número de variables de entrada. Así, Öztas y col. [110] construyeron redes neuronales para la predicción de la resistencia de hormigón utilizando como variables de entrada los valores de la composición (siete variables de entrada), logrando un coeficiente r de 0,99. Subai [121] diseñó redes neuronales MLP para la predicción de UCS de cementos a distintas edades partiendo de tres variables de entrada y obteniendo una “ r ” de 0,998. Sin embargo, en este caso, cada una de las variables de entrada sólo presentó cinco valores posibles y la resistencia a compresión estuvo acotada entre 22,23 y 51,28 MPa, lo que simplificó de forma notable el sistema.

La agrupación de las 20 variables iniciales en 5 variables de entrada aporta una elevada distorsión a los datos de entrada ya que se están agrupando diferentes tipos de cementos, aditivos y cenizas volantes. En las referencias encontradas en bibliografía, además de contar con valores para las variables más acotados, el tipo de compuesto en la formulación de la mezcla es único, simplificando el sistema y permitiendo desarrollar un modelo del mismo mediante redes neuronales.

A pesar de ser un sistema más simplificado y cuyos resultados en cuanto a predicción de la UCS son peores que en los dos anteriores, la influencia de las variables de entrada (Tabla 5.6.) en la predicción realizada sigue situando al cemento y los áridos en primera posición, siendo las cenizas volantes las que presentan una menor influencia.

Tabla 5.6. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 5 variables de entrada.

		Cemento	Ceniza Volante	Agua	Aditivo	Áridos
TEST	Rank.	1	5	3	4	2
	Error (kPa)	35.476	13.454	29.095	27.178	32.543
	Ratio	2,89	1,10	2,37	2,21	2,65
VAL.	Rank.	1	5	4	3	2
	Error (kPa)	33.159	15.594	26.888	29.302	32.646
	Ratio	2,31	1,09	1,87	2,04	2,28

A modo de comparación, la Tabla 5.7. resume los errores de predicción de la UCS a 28 días para cada uno de los sets de entrenamiento, verificación y test y cada uno de los entrenamientos: 20, 10 y 5 variables de entrada. Además, se comparan los resultados obtenidos mediante la red neuronal con un modelo de regresión lineal múltiple. El ajuste de los modelos lineales tomados como referencia no es tan bueno como el obtenido mediante redes neuronales no lineales, como puede observarse en dicha tabla.

Tabla 5.7. Comparación de los estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento

	MODELO LINEAL	RED NEURONAL					
	Todos los datos	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN			ERROR CUADRÁTICO MEDIO (RMS), kPa		
		E	V	T	E	V	T
20 variables	0,77	0,963	0,952	0,944	5.903	6.949	7.068
10 variables	0,57	0,948	0,935	0,934	6.895	8.038	8.001
5 variables	0,47	0,820	0,789	0,890	12.275	14.343	9.995

Los coeficientes de regresión para 10 variables de entrada (Tabla 5.3.) son comparados con los obtenidos para 20 variables de entrada, observándose que éstos se sitúan en un valor similar que para el caso de las variables unidas y que no presentan una gran influencia en las estadísticas. Sin embargo, el coeficiente de regresión utilizando únicamente análisis lineal con 10 variables de entrada fue de sólo 0,57, un valor mucho más bajo que el obtenido con 20 variables (0,77). Es por tanto con 10 variables de entrada cuando se consigue la mayor mejora al pasar de un modelo lineal a un modelo no lineal de red neuronal.

Siguiendo los resultados de los entrenamientos de las redes neuronales para la predicción de UCS, se puede observar que el mejor de los resultados se obtiene cuando se tienen en cuenta 20 variables de entrada o mediante su reducción a la mitad (10 variables de entrada). Sin embargo, los resultados no son lo suficientemente buenos cuando se disminuye el número de variables de entrada hasta 5 variables.

En cuanto a los análisis de sensibilidad, la Tabla 5.8. muestra el ranking de variables de más a menos influyentes para cada una de las redes diseñadas.

Tabla 4.8. Análisis de sensibilidad para la predicción de la UCS a 28 días.

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	NÚMERO DE VARIABLES		
	20 VARIABLES	10 VARIABLES	5 VARIABLES
1	Agua añadida	Otros cementos	Cemento
2	Áridos finos	Áridos finos	Áridos
3	Áridos gruesos	Cemento	Agua
4	Cemento Portland	Aditivos	Aditivos
5	Agua total	Áridos gruesos	Cenizas volantes
6	Cenizas volantes tipo F	Agua añadida	-
7	Cem.Port.Resist.Sulf.	Agua total	-
8	Yeso	Cenizas volantes tipo C	-
9	Cenizas volantes sin esp.	Cenizas volantes tipo F	-
10	Cenizas de fondo	Cenizas volantes sin esp.	-
11	Cemento de alum. cálcico	-	-
12	Cem.Port.Endur.Rapid.	-	-
13	Cemento mezclado	-	-
14	Cenizas volantes tipo C	-	-
15	Plastificante/Superplast. /Reductor de agua	-	-
16	Cal hidratada-Ca(OH) ₂	-	-
17	Arcilla	-	-
18	Otros cementos	-	-
19	Humo de sílice	-	-
20	Aire – agente de arrastre	-	-

En todos los casos, el cemento, los áridos y el agua son seleccionadas por la red neuronal como las variables de mayor influencia para la predicción de la resistencia a compresión de las mezclas cemento/ceniza volante.

5.1.2. Predicción de la resistencia a compresión empleando casos restringidos por las Normas Europeas para cemento y hormigones

Otra posibilidad que se tuvo en cuenta para simplificar el sistema fue atendiendo al máximo contenido de cenizas volantes de acuerdo a las Normas Europeas para cemento y hormigón.

Siguiendo estas Normas, los productos que no contienen cemento Portland o con un porcentaje de cenizas volantes que supere el máximo (>35% para cementos y >55% para hormigones) son excluidos de los datos de entrada por lo que, en un primer modelo, se cuenta con 15 variables de entrada, tal como se indicó en la metodología, y el intervalo de la variable de salida se situó entre 1,24 y 120 MPa.

Tabla 5.9. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	42.322	35.981	42.179
Desviación estándar (kPa)	18.401	19.589	22.073
Media del error (kPa)	-138	-352	209
Desv. estándar del error (kPa)	5.369	5.829	5.902
Media del error absoluto (kPa)	3.738	4.346	4.089
Ratio Desviaciones	0,29	0,30	0,27
RMS (kPa)	5.364	5.782	5.847
r	0,957	0,955	0,965

Los resultados estadísticos obtenidos para este nuevo entrenamiento se dan en la Tabla 5.9. y la Figura 5.7. muestra la gráfica de paridad. Los coeficientes de correlación son tan elevados como los obtenidos utilizando 20 variables de entrada (Tabla 4.1.). Sin embargo, en este caso, la predicción para valores bajos de UCS es mejor que la de 20 variables observándose una reducción del error RMS a 5,3 MPa, como resultado de eliminar las mezclas fuera de regulación.

A pesar de haberse eliminado el tipo de cemento de las variables de entrada, el sistema continúa siendo más complejo que los existentes en bibliografía [115,116,118,119,120] lo que resta precisión en las predicciones respecto a algunos de estos trabajos.

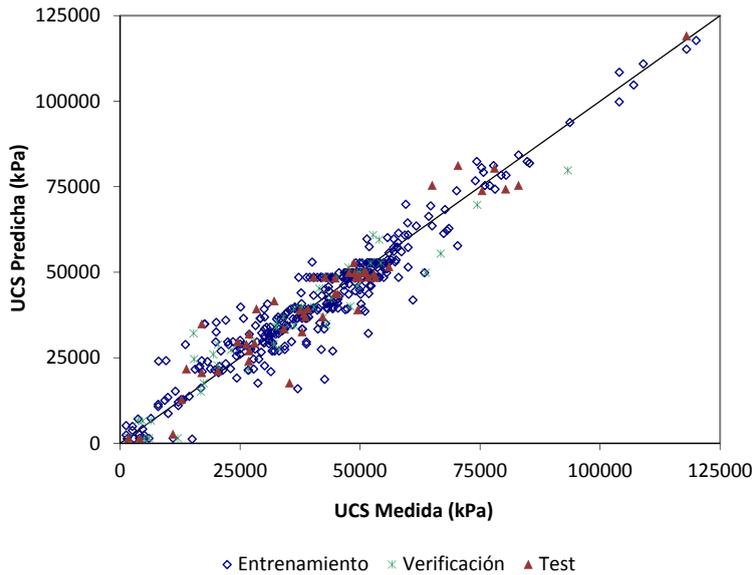


Figura 5.7. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

La Figura 5.8. muestra el set de test empleado para comprobar el funcionamiento de la red neuronal mediante la predicción de pares entrada-salida no presentados con anterioridad. El comportamiento de este set es sólo ligeramente peor que el del set de entrenamiento, siendo su RMS de 5,8 MPa.

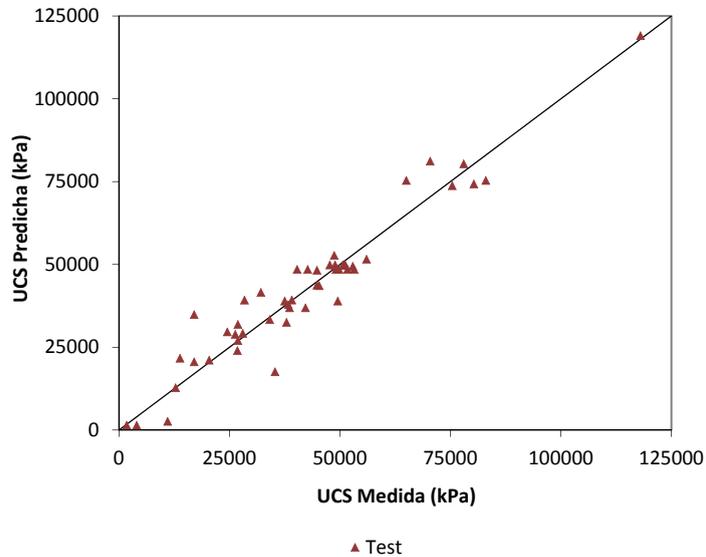


Figura 5.8. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test

El análisis de sensibilidad de este modelo recogido en la Tabla 5.10. ordena las 15 variables principales en: agua añadida > áridos finos y gruesos > cemento Portland ordinario > agua total > cenizas volantes tipo C > cenizas volantes tipo F > yeso > plastificante/superplastificante > cenizas volantes sin especificar > cenizas de fondo. Los cementos, a excepción del cemento Portland ordinario han sido eliminados de las variables de entrada dando lugar a un nuevo orden en el análisis de sensibilidad, donde algunos aditivos cobran mayor influencia.

Tabla 5.10. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

		Agua añadida	Aire	Arcilla	Cenizas de fondo	Ceniz. volant. C
TEST	Rank.	2	12	15	10	11
	Error (kPa)	37.992	6.353	5.363	8.536	6.508
	Ratio	7,08	1,18	1,00	1,59	1,21
VAL.D	Rank.	2	13	15	9	14
	Error (kPa)	37.680	6.281	5.799	8.915	6.053
	Ratio	6,52	1,09	1,00	1,54	1,05

		Ceniz. Volant. F	Ceniz. Volan.No esp.	Árido Grueso	Árido Fino	Yeso
TEST	Rank.	6	9	1	3	8
	Error (kPa)	15.251	10.849	38.722	34.033	11.028
	Ratio	2,84	2,02	7,22	6,34	2,06
VAL.D	Rank.	5	7	3	1	8
	Error (kPa)	28.534	14.477	35.241	40.820	12.762
	Ratio	4,94	2,50	6,10	7,06	2,21

		Cal Hid. Ca(OH) ₂	Cem. Portl.	Plastif.	Humo de sílice	Agua total
TEST	Rank.	13	4	7	14	5
	Error (kPa)	6.032	32.590	11.362	5.804	24.500
	Ratio	1,12	6,08	2,12	1,08	4,57
VAL.D	Rank.	11	4	10	12	6
	Error (kPa)	7.039	32.295	7.888	6.441	21.800
	Ratio	1,22	5,59	1,36	1,11	3,77

Una segunda simplificación se lleva a cabo siguiendo el mismo criterio que en la serie de entrenamientos anterior, quedando las nueve variables de entrada indicadas en la Tabla 4.3., excluyendo el grupo denominado “Otros cementos”. Para estas nueve variables, la Tabla 5.11. recoge los resultados estadísticos del entrenamiento y la Figura 5.9. y la Figura 5.10. muestran las gráficas de paridad para los tres sets y para el set de test, respectivamente.

Tabla 5.11. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	41.980	41.433	39.784
Desviación estándar (kPa)	19.159	18.388	21.127
Media del error (kPa)	-142	-821	1.208
Desv. estándar del error (kPa)	6.297	6.825	4.856
Media del error absoluto (kPa)	4.355	5.272	3.781
Ratio Desviaciones	0,33	0,37	0,23
RMS (kPa)	6.233	6.806	4.957
r	0,945	0,929	0,974

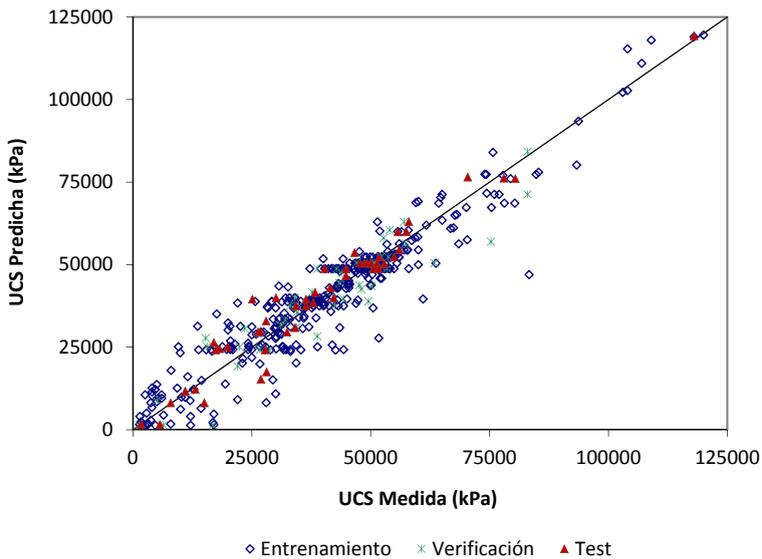


Figura 5.9. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

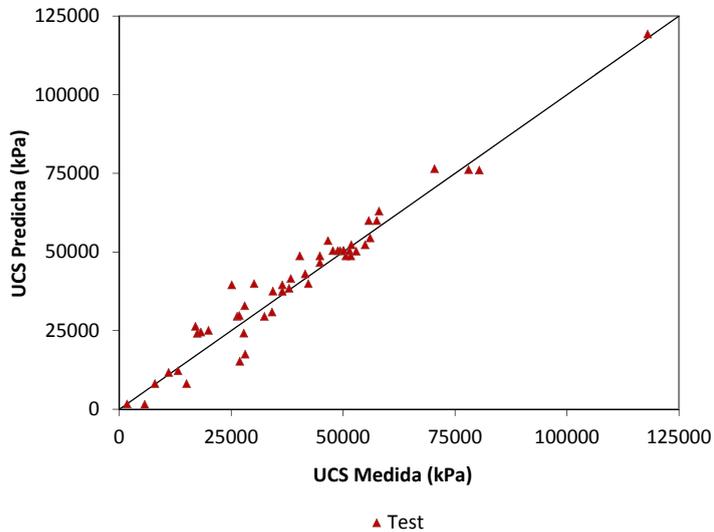


Figura 5.10. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test.

Los coeficientes de correlación para las nueve variables y para las 15 variables son bastante similares y los resultados obtenidos no se ven afectados por la agrupación de variables. El RMS para los set de entrenamiento y verificación es similar y, en ambos casos, supera los 6 MPa. Sin embargo, este valor para el set de test disminuye hasta los 4,9 MPa mostrando la capacidad de la red para predecir nuevos casos de una forma más precisa.

El análisis de sensibilidad (Tabla 5.12.) en este caso viene dado por la siguiente serie: áridos finos > agua añadida > áridos gruesos > cemento Portland ordinario > aditivos > agua total > cenizas volantes sin especificar > cenizas volantes tipo F > cenizas volantes tipo C. Siguiendo el análisis de sensibilidad, se puede apreciar que la variable cenizas volantes tiene una influencia inusualmente baja.

Tabla 5.12. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

	Agua Añadida	Aditivos	Ceniz. Volant. C	Ceniz. Volant. F	Ceniz. Volant. No esp.	
TEST	Rank.	2	5	9	8	7
	Error (kPa)	46.328	37.694	7.465	20.158	27.047
	Ratio	7,43	6,05	1,20	3,23	4,34
VAL.D	Rank.	2	4	9	8	7
	Error (kPa)	48.678	44.357	13.611	16.850	27.906
	Ratio	7,15	6,52	2,00	2,48	4,10

	Árido Grueso	Árido Fino	Cem. Portl.	Agua total	
TEST	Rank.	3	1	4	6
	Error (kPa)	44.695	49.460	39.775	31.476
	Ratio	7,17	7,94	6,38	5,05
VAL.	Rank.	5	1	3	6
	Error (kPa)	40.707	52.746	45.263	37.944
	Ratio	5,98	7,75	6,65	5,58

Finalmente, las variables de entrada se unen en 5 grupos: aditivos, áridos, cenizas volantes, cemento Portland y agua, y se elabora una nueva red neuronal. Los resultados de este modelo se dan en la Tabla 5.13., en la Figura 5.11 y en la Figura 5.12. Como ocurre cuando el cemento y las cenizas volantes son tenidas en cuenta de forma conjunta, la simplificación a 5 variables afecta notablemente a los resultados estadísticos, con coeficientes de correlación mucho menores que para 15 y 9 variables de entrada.

Tabla 5.13. Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio (kPa)	42.238	41.433	39.791
Desviación estándar (kPa)	19.002	18.388	21.116
Media del error (kPa)	-136	808	2.425
Desv. estándar del error (kPa)	9.671	10.065	12.655
Media del error absoluto (kPa)	7.059	7.821	9.042
Ratio Desviaciones	0,51	0,55	0,60
RMS (kPa)	9.659	9.996	12.760
r	0,862	0,867	0,815

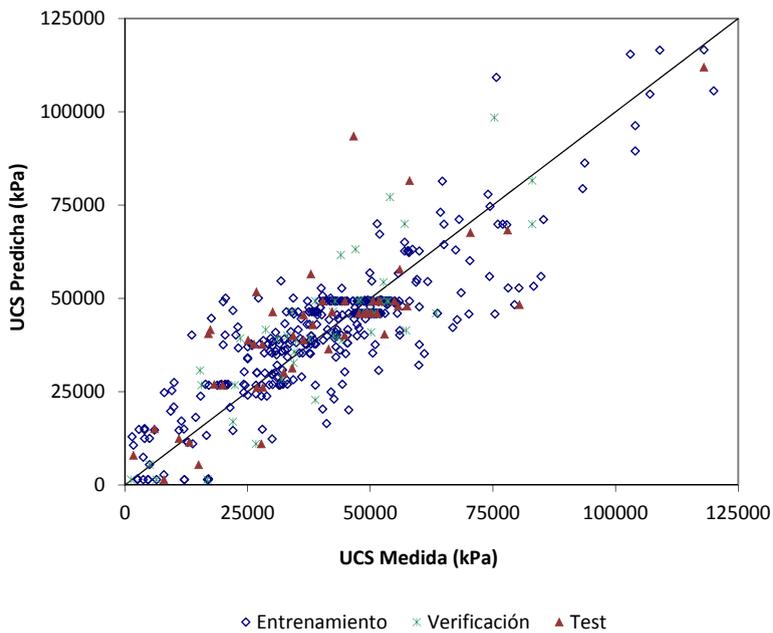


Figura 5.11. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

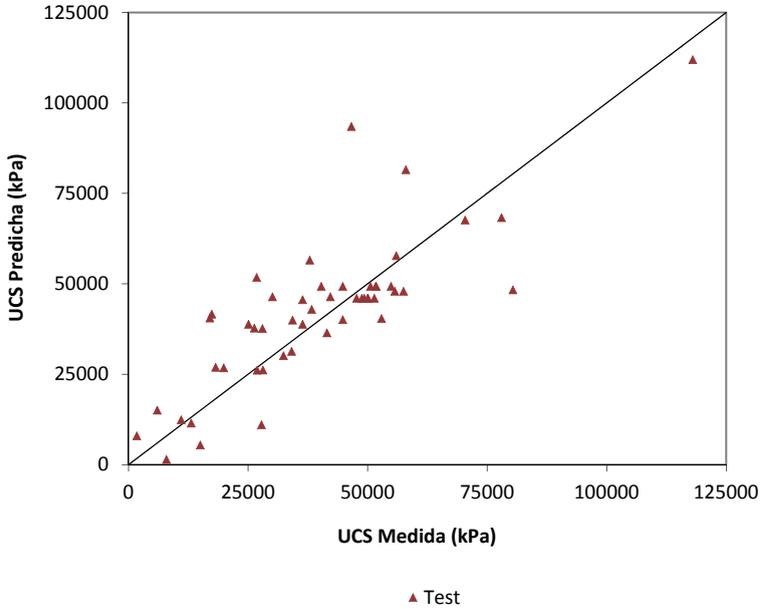


Figura 5.12. Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test

La influencia de las cinco variables es similar (Tabla 5.14.): áridos > cemento Portland ordinario > aditivos > agua > cenizas volantes. Una vez más, los áridos son la variable más importante, con las cenizas volantes como la menos influyente.

Tabla 5.14. Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.

		Agua	Aditivos	Cenizas volantes	Áridos	Cemento Portland
TEST	Rank.	3	4	5	1	2
	Error (kPa)	18.620	16.576	15.331	35.100	25.636
	Ratio	1,93	1,72	1,59	3,63	2,65
VAL.	Rank.	4	5	3	1	2
	Error (kPa)	18.181	14.898	19.607	39.984	25.003
	Ratio	1,82	1,49	1,96	4,00	2,50

Finalmente, y a modo de comparación la Tabla 5.15. resume los coeficientes de regresión de los tres modelos y el RMS de cada red neuronal para los tres sets, comparando estos valores con los del modelo lineal desarrollado.

Tabla 5.15. Estadísticas para la predicción de la UCS a 28 días de acuerdo a las Normas EN

	MODELO LINEAL	RED NEURONAL					
	Todos los datos	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN			ERROR CUADRÁTICO MEDIO (RMS), kPa		
		E	V	T	E	V	T
15 variables	0,75	0,957	0,955	0,965	5.364	5.782	5.847
9 variables	0,56	0,945	0,929	0,974	6.233	6.806	4.957
5 variables	0,42	0,862	0,867	0,815	9.659	9.996	12.760

La eliminación de los distintos tipos de cemento a excepción del cemento Portland de las variables de entrada no supone una mejora significativa en los parámetros de predicción de la red. Se parte todavía de 15 variables de entrada lo que sigue siendo un sistema complejo en relación a otros estudios sobre la predicción de propiedades mecánicas basada en redes neuronales.

Para 9 variables de entrada, el RMS obtenido es menor que para su homóloga en este trabajo, esto es, agrupación en 10 variables de entrada. En el caso de la red con 10 variables de entrada, fue “Otros Cementos”, la variable resultante de agrupar todos los tipos de cemento a excepción del cemento Portland, la más influyente. Este hecho pudo ser debido a la existencia de un mayor número de casos con valores en esta variable distintos a cero lo que hizo que se incrementara su influencia. Al eliminar esta variable de la entrada a la red, se logra un mejor comportamiento de la misma, sobre todo en lo referente a la predicción de nuevos casos no presentados hasta el momento (set de test).

Por último, la simplificación de las variables de entrada hasta su agrupación en 5 sigue siendo insuficiente para lograr resultados óptimos. Si bien en el caso de la red diseñada siguiendo las Normas EN, los resultados en el set de test son mejores que para la red neuronal más general sobre todo en lo que se refiere a la predicción de nuevos casos, los resultados siguen siendo poco precisos.

En cuanto al ranking de influencia de las variables sobre la predicción de la resistencia a compresión siguiendo las Normas EN (Tabla 5.16.), el orden de las mismas sigue colocando al cemento, los áridos y el agua en las primeras posiciones.

Tabla 5.16. Análisis de sensibilidad para la predicción de la UCS a 28 días de acuerdo a las Normas EN

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	NÚMERO DE VARIABLES		
	15 VARIABLES	9 VARIABLES	5 VARIABLES
1	Agua añadida	Áridos finos	Áridos
2	Áridos finos	Agua añadida	Cemento Portland
3	Áridos gruesos	Áridos gruesos	Aditivos
4	Cemento Portland	Cemento Portland	Agua
5	Agua total	Aditivos	Cenizas volantes
6	Cenizas volantes tipo F	Agua total	-
7	Yeso	Cenizas volantes sin esp.	-
8	Plastificante/Superplast/ reductor de agua	Cenizas volantes tipo F	-
9	Cenizas volantes sin esp.	Cenizas volantes tipo C	
10	Cenizas de fondo	-	-
11	Cenizas volantes tipo C	-	-
12	Aire – agente de arrastre	-	-
13	Cal hidratada-Ca(OH) ₂	-	-
14	Humo de sílice	-	-
15	Arcilla	-	-

La escasa influencia de la cantidad de cenizas volantes en la formulación de los materiales cementicios y hormigones en la UCS a 28 días se muestra claramente en la Figura 5.13. y la Figura 5.14. donde se grafican las predicciones de UCS para cementos (Figura 5.13.) y hormigones (Figura 5.14.) mediante el uso de redes neuronales. La resistencia requerida para cemento y hormigón a 28 días se puede cumplir con productos que incluyan un amplio porcentaje de cenizas volantes ya que la resistencia a compresión a esa edad de curado viene determinada fundamentalmente por otras variables de composición.

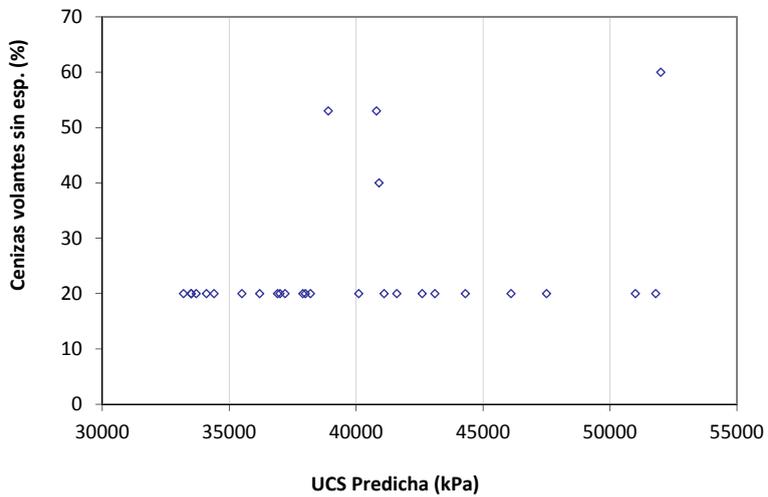


Figura 5.13. Influencia de la adición de cenizas volantes en la predicción de la resistencia a compresión del cemento (cenizas volantes sin especificar)

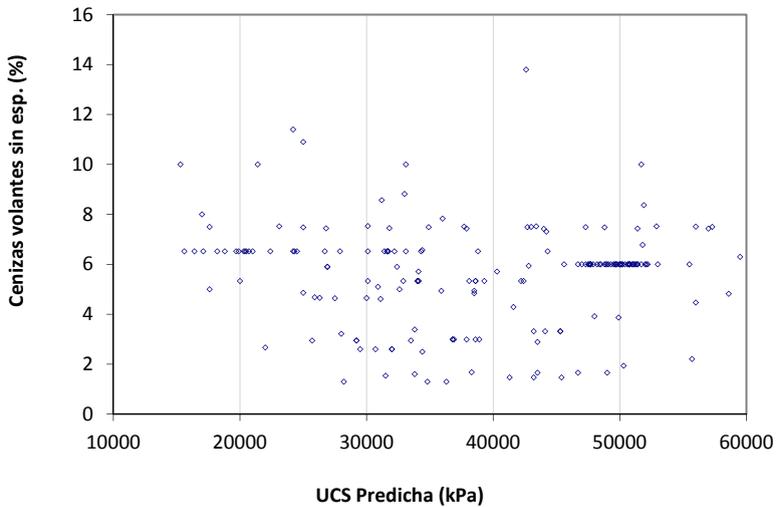


Figura 5.14. Influencia de la adición de cenizas volantes en la predicción de la resistencia a compresión del hormigón (cenizas volantes sin especificar).

A un mismo ratio agua/cemento, cuando se incrementa el contenido en cenizas volantes, la resistencia a compresión a edades tempranas disminuye. Feldman y col. [188] investigaron que las pastas de cemento con un elevado contenido de ceniza volante inician la reacción con la portlandita generada por la hidratación del cemento entre los días 3 y 7. Por su parte, Xu y col. [189] y Xu y Sarkar [190] atribuyen la baja resistencia a edad temprana en sistemas con altos contenidos de ceniza volante al efecto dilución, al sustituir grandes cantidades de cemento; esto haría que la relación agua/cemento fuera más alta y, por lo tanto, perjudicial para el desarrollo de resistencias mecánicas a edades tempranas. A medida que aumenta la edad de curado, las cenizas volantes tienen un doble efecto: mejorar el contacto entre las partículas y también consumir Ca(OH)_2 en la reacción puzolánica desarrollando nuevos productos de hidratación [191].

Sin embargo, la resistencia a compresión mejora a elevadas edades existiendo un punto en el que la resistencia entre hormigones con cenizas volantes y hormigones sin éstas se iguala. La edad a la que estas resistencias se igualan es mayor cuanto más elevado sea el contenido en cenizas volantes.

En muchos casos, el hormigón ha de alcanzar una resistencia mínima a una edad especificada (normalmente 28 días). Esto puede lograrse seleccionando la proporción adecuada agua/cemento para la mezcla de cemento y cenizas volantes que se vaya a usar. El ratio agua/cemento requerido variará dependiendo del nivel de cenizas volantes, la composición de las mismas y de la edad y resistencia especificadas. Si la resistencia especificada es requerida a 28 días o antes, normalmente requerirá menores ratios agua/cemento cuando se utilicen elevados niveles de cenizas. Un ratio más bajo agua/cemento puede lograrse mediante la combinación de (i) reducir el contenido en agua gracias a la menor demanda por la presencia de cenizas volantes e (ii) incrementando el contenido de cemento en la mezcla [192].

Dado que, en las redes neuronales diseñadas, la edad de la mezcla no es una variable de entrada sino que permanece constante e igual a 28 días, se podría pensar que la influencia de las cenizas volantes en la predicción de la resistencia a compresión es menor que otras debido a que ya se han superado las edades tempranas a las que el contenido en cenizas tiene una posición más importante.

5.2. Sistemas polvo de acería/cemento

5.2.1. Predicción de la concentración de metales (Cr, Cd, y Pb) y pH del lixiviado TCLP

Se diseñaron redes neuronales para la predicción de la concentración de metales en el lixiviado resultante de aplicar el ensayo TCLP al polvo de acería E/S, así como del pH del mismo. La misma metodología fue seguida para los tres metales, se construyeron dos redes neuronales para la predicción de la concentración (mg/L) del metal en el lixiviado. En la primera de ellas se consideró el pH como una variable de entrada junto a la composición de la mezcla (ocho variables de entrada), en la segunda se tuvo en cuenta únicamente la composición de la mezcla (siete variables de entrada).

El análisis mediante regresión lineal multivariable también fue aplicado a los datos para obtener aproximaciones lineales del pH del lixiviado y de la concentración de metales, para compararlos con los modelos no lineales de la red neuronal.

5.2.1.1. Predicción del pH del lixiviado

La Tabla 5.17. muestra los resultados obtenidos para la predicción de pH partiendo de las siete variables de composición detalladas en la metodología, apartado 4.5.1. (tres tipos de cementos, dos tipos de residuo y dos tipos de cal).

Tabla 5.17. Estadísticos para la predicción del pH del lixiviado

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	8,882	9,888	9,192
Desviación estándar	2,222	2,587	2,567
Media del error	-0,087	-0,387	-0,100
Desv. estándar del error	0,868	0,553	0,559
Media del error absoluto	0,577	0,478	0,404
Ratio Desviaciones	0,390	0,214	0,217
RMS	0,908	0,559	0,334
r	0,920	0,965	0,987

La Figura 5.15 y la Figura 5.16. representan los gráficos de paridad para los tres sets y el set de test, respectivamente, para los resultados obtenidos en la predicción del pH del lixiviado de mezclas cemento/polvo de acería. El intervalo de esta variable se situó entre 4,9 y 12,9.

Si bien los valores obtenidos en los parámetros estadísticos son buenos, se puede apreciar una desviación en el set de entrenamiento en la predicción de los valores para un elevado pH. Aunque el pH medido se va incrementando desde 11,5 hasta 13, aproximadamente, la predicción de la red se mantiene casi constante y entorno a 11,7. Estos casos se corresponden con los formulados con porcentajes más elevados de CaO y Ca(OH)₂, esto es, 9,7%. Se podría decir que la red asocia cantidades altas de los dos tipos de cal con un pH más elevado pero no es capaz de precisar de una forma ajustada el valor del mismo.

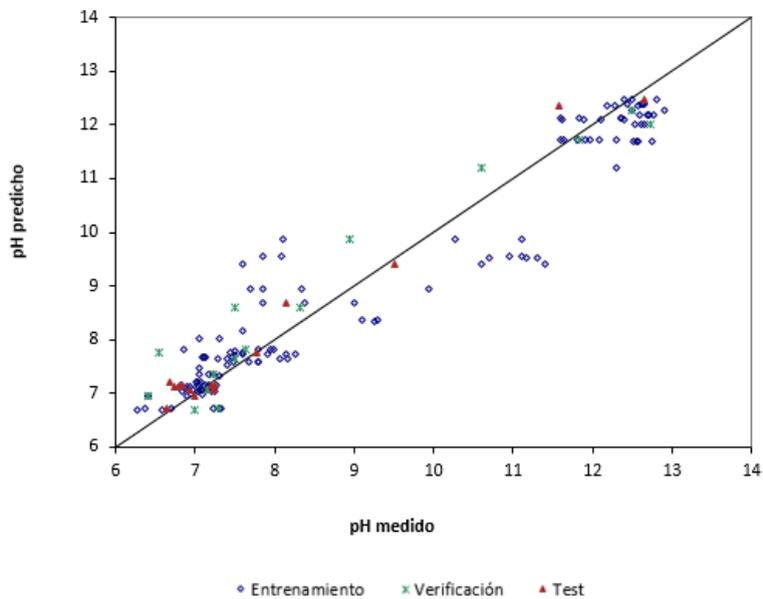


Figura 5.15. Gráfico de paridad para la predicción del pH en el lixiviado.

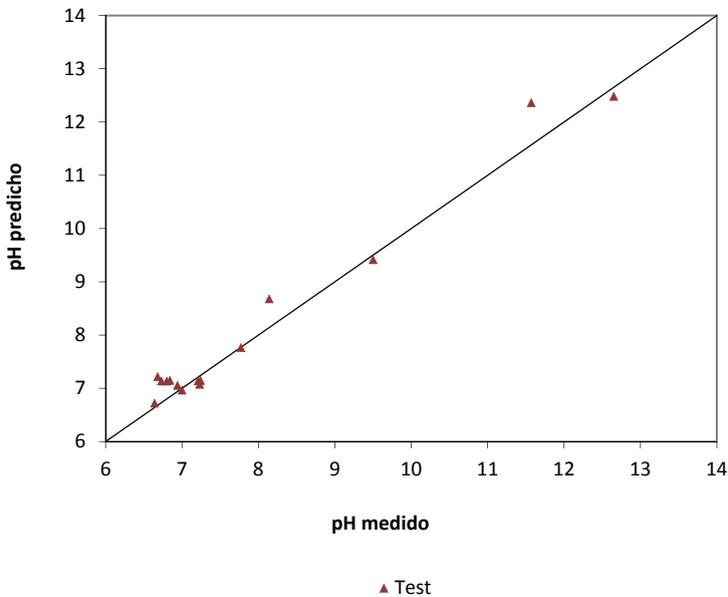


Figura 5.16. Gráfico de paridad para la predicción del pH en el lixiviado: set de test.

Aunque no se encuentran en la literatura muchos estudios sobre el modelado de la concentración de metales y pH del lixiviado para polvo de acería de horno de arco eléctrico E/S con cemento, los resultados de algunas referencias similares son equiparables a los logrados en este trabajo. Stegemann y Buenfeld [123] diseñaron redes neuronales para la predicción del pH del lixiviado de pastas de cemento conteniendo compuestos metálicos puros. El cemento en la mezcla siempre fue cemento Portland siendo las variables de entrada el porcentaje de agua, la concentración de metales y aniones en la mezcla, la edad, el ratio líquido/sólido y la adición ácida. Mediante un total de 16 variables de entrada fue posible predecir el pH con una r en el set de entrenamiento y verificación de 0,98 y de 0,94 en el set de test. Sin embargo, si bien las predicciones eran buenas para valores de pH bajo y elevados, en su caso, la dispersión en la predicción se localizó para el intervalo de valores entre 2 y 10.

El análisis de sensibilidad de este modelo muestra la influencia de las variables de composición del polvo E/S sobre el pH del lixiviado como sigue: $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{OPC} > \text{PSC} > \text{BFC} > \text{CSFD} > \text{SSFD}$. La influencia de los aditivos y los cementos depende de su alcalinidad. La composición de los cementos utilizados puede explicar este orden en la sensibilidad en la predicción del pH del lixiviado: BFC contiene la mayor sustitución de cemento y, por lo tanto, tiene un menor efecto que el PSC y el OPC.

Dado que el mejor modelo de red neuronal basado en la formulación de los productos solidificados/estabilizados es capaz de predecir el pH del lixiviado (Figura 5.16) y considerando la relación no lineal entre el pH y la concentración de metales en el lixiviado, es de esperar que la red neuronal también pueda ser desarrollada para predecir las concentraciones de metales en el ensayo TCLP basadas en la formulación del producto solidificado/estabilizado.

5.2.1.2. Predicción de la concentración de cadmio en el lixiviado

Para la predicción de las concentraciones de metal en el lixiviado, se construyeron dos redes neuronales, en la primera de ellas se tuvo en cuenta la composición junto con el pH como variables de entrada (es decir, en total ocho variables de entrada) y, en la segunda, se excluyó el pH (siete variables de entrada).

En las siguientes tablas (Tablas 5.18. y 5.19.) se muestran los resultados estadísticos de estas dos redes para los tres sets: entrenamiento, verificación y test.

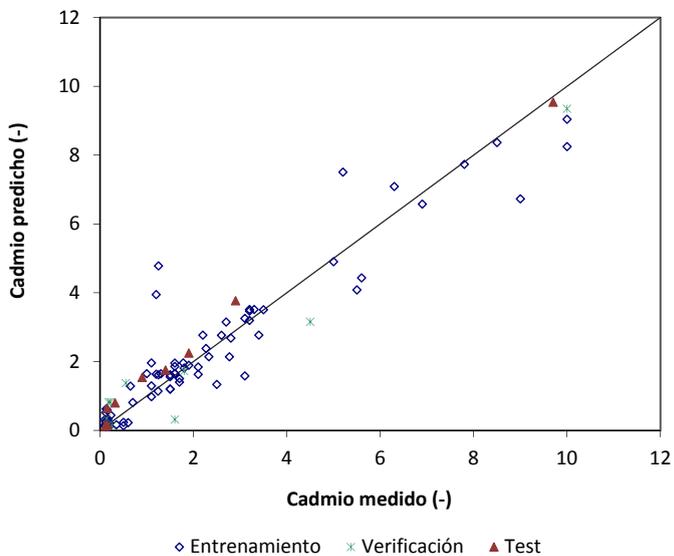
Tabla 5.18. Estadísticos para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado empleando ocho variables de entrada.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	1,811	1,941	1,454
Desviación estándar	2,303	3,142	2,804
Media del error	0,041	-0,186	0,187
Desv. estándar del error	0,715	0,718	0,279
Media del error absoluto	0,372	0,513	0,241
Ratio Desviaciones	0,310	0,228	0,099
RMS	0,714	0,706	0,290
r	0,951	0,976	0,995

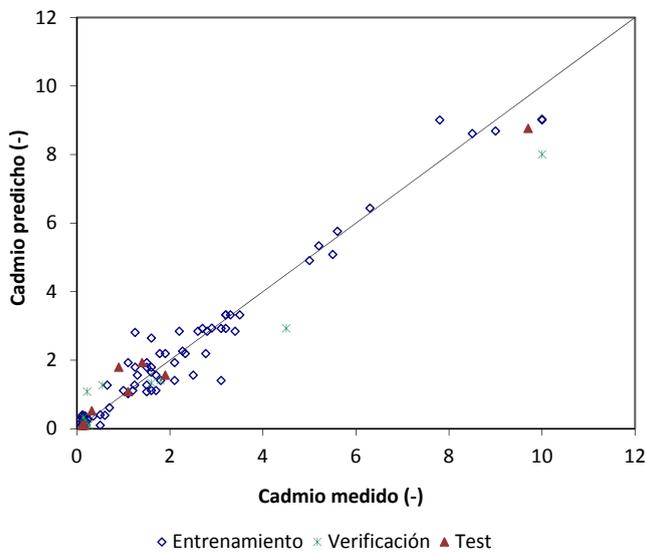
Tabla 5.19. Estadísticos para la predicción de la concentración de Cd (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	1,798	1,941	1,454
Desviación estándar	2,277	3,142	2,804
Media del error	0,001	-0,262	0,106
Desv. estándar del error	0,426	0,901	0,535
Media del error absoluto	0,262	0,626	0,359
Ratio Desviaciones	0,187	0,287	0,191
RMS	0,424	0,894	0,521
r	0,982	0,984	0,986

La Figura 5.17a y la Figura 5.17b recogen la gráfica de paridad que enfrenta los valores medidos de concentración de Cd en el lixiviado frente a los valores predichos por la red neuronal para 7 y 8 variables de entrada, respectivamente.



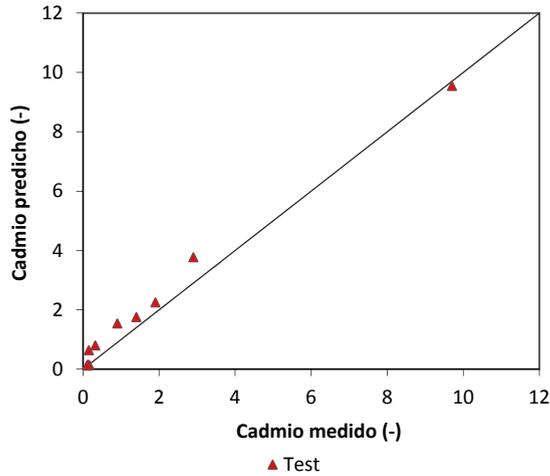
(a)



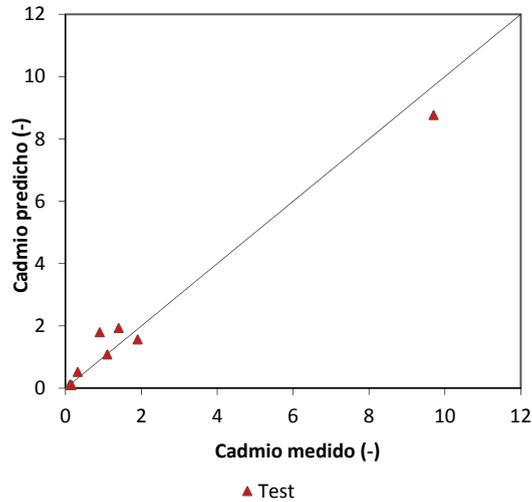
(b)

Figura 5.17. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.

Teniendo en cuenta sólo los casos del set de test (Figura 5.18a y Figura 5.18b), se puede observar el comportamiento de la red cuando se presentan casos no utilizados durante el entrenamiento y su capacidad para predecir la variable de salida de los mismos.



(a)



(b)

Figura 5.18. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de test.

Los resultados obtenidos eliminando el pH incluso mejoran levemente la predicción de la concentración de cadmio en el lixiviado en los sets de entrenamiento y de verificación. La capacidad de un sistema de E/S convencional para inmovilizar metales depende de su alcalinidad y del pH que alcanza cuando entra en contacto con un medio acuoso, entre otras razones, porque la solubilidad de la mayoría de las especies metálicas en matrices estabilizadas es función de dicho pH, ya que los metales se suelen encontrar en forma de hidróxidos. En realidad, el pH que determina la lixivabilidad de un residuo depende, no sólo de la alcalinidad de la matriz inertizada, sino también del tipo de fluido lixivante [10, 17]. Como este tipo de redes neuronales son capaces de predecir correctamente el pH del lixiviado en función de la composición de la mezcla (ver Tabla 4.17), y como la concentración del Cd depende del pH del lixiviado [193], la red no necesita utilizar el pH como variable de entrada para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado.

Una vez demostrada la capacidad de este tipo de redes neuronales de predecir la concentración de Cd en el lixiviado TCLP a partir de la composición de la mezcla, se han empleado dichas redes para estudiar cómo influye la cantidad de cemento en la mezcla sobre la concentración de Cd en el lixiviado TCLP. En particular, se ha evaluado la cantidad de cada tipo de cemento que sería necesario adicionar a una mezcla en función del tipo de residuo (CSFD o SSFD) para que ésta cumpliera el ensayo TCLP en cuanto al metal Cd.

Para ello, se introducen en la red neuronal nuevas formulaciones cemento/polvo de acería con las siguientes composiciones (Tabla 5.20):

Tabla 5.20. Simulación nuevas formulaciones.

COMPONENTE	MÍNIMO (%)	MÁXIMO (%)
PSC	0	50
BSF	0	50
OPC	0	50
CSFD	50	95
SSFD	50	95

La red predice la concentración de Cd en el lixiviado para estas nuevas composiciones. A continuación, se grafican estas predicciones. La Figura 5.19. y la Figura 5.20. muestran la predicción de la concentración de Cd en

el lixiviado para mezclas de SSFD y CSFD con cada cemento, respectivamente.

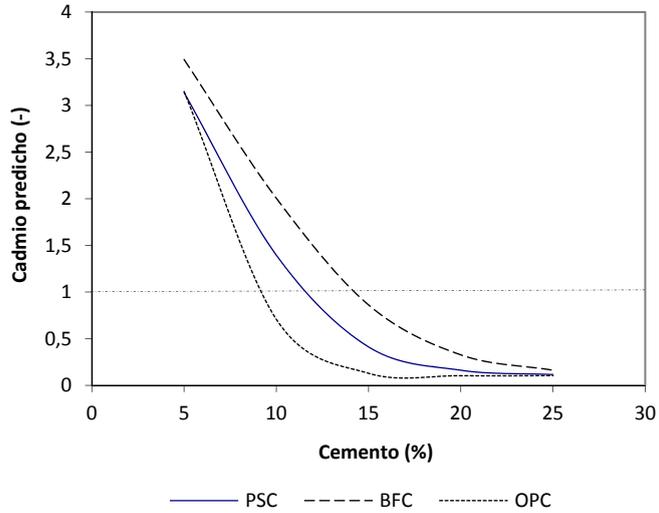


Figura 5.19. Simulación de la concentración de Cd en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento

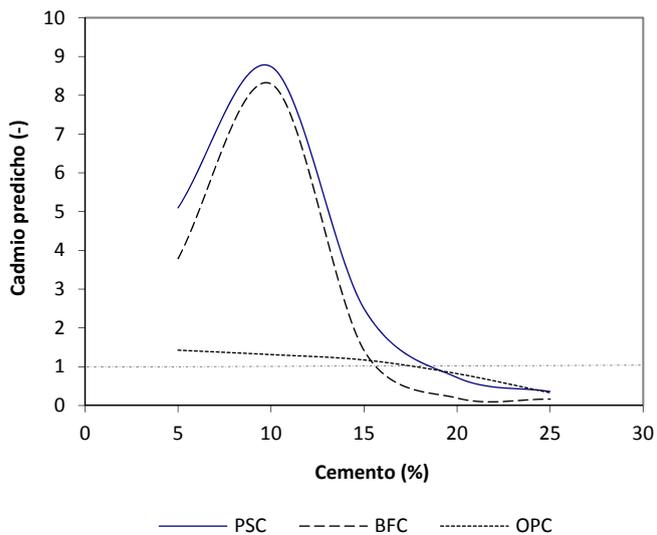


Figura 5.20. Simulación de la concentración de Cd en el lixiviado para el producto CSFD + Cemento

Como se puede observar, a pesar de que los tres cementos presentan un comportamiento similar, el OPC es el más adecuado para la estabilización de residuos SSFD debido a que se necesita una menor cantidad para alcanzar concentraciones de Cd que superen satisfactoriamente el TCLP. Dependiendo del tipo de cemento, entre un 10 y un 15% de cemento es necesario para estabilizar el residuo y evitar superar el límite del TCLP para el Cd.

En el caso del CSFD, las curvas para las mezclas de residuo con PSC y BFC empiezan con un extraño cambio de pendiente debido a que la concentración de metal en el lixiviado se incrementa a pesar de que la cantidad de residuo disminuye. Es posible que esta situación sea debida a que los datos del set de entrenamiento sean insuficientes para definir el sistema con bajos contenidos en cemento.

El hidróxido de cadmio tiene su solubilidad más baja a un pH de 11, mientras que es posible encontrar en el lixiviado elevadas concentraciones de este metal a pH inferiores a 5 [195]. Por lo tanto, será necesaria la adición de un porcentaje de cemento y aditivos hasta lograr una alcalinidad adecuada de la mezcla.

A concentraciones inferiores a las del límite legal, las tres mezclas siguen aproximadamente el mismo comportamiento, sin embargo, la cantidad de cemento necesario para estabilizar el residuo fue superior que para el residuo SSFD ya que las cantidades de este metal en el residuo también son superiores. Aproximadamente el 18% de cemento es necesario para estabilizar el residuo CSFD de forma que cumpla el TCLP.

5.2.1.3. Predicción de la concentración de cromo en el lixiviado

En las Tablas 5.21. y 5.22. se recogen los resultados estadísticos para los dos modelos de red neuronal diseñados: con y sin pH como variable de entrada para cada uno de los tres sets (ocho y siete variables de entrada respectivamente).

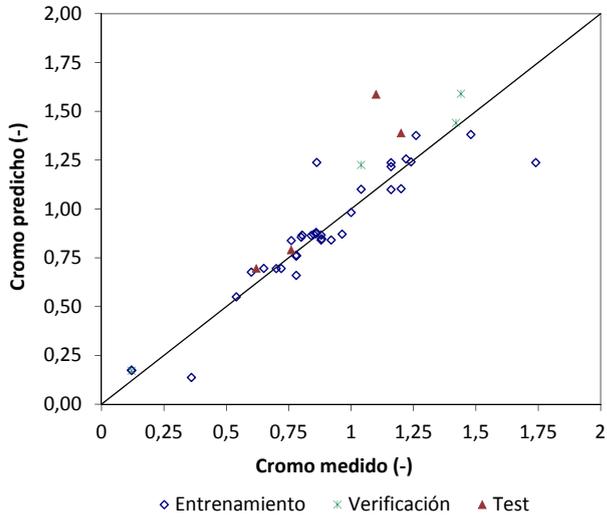
Tabla 5.21. Estadísticos para la predicción de la concentración de Cr (mg/L) en el lixiviado empleando ocho variables de entrada.

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	0,910	0,965	1,018
Desviación estándar	0,340	0,543	0,324
Media del error	-0,011	0,094	0,201
Desv. estándar del error	0,122	0,070	0,179
Media del error absoluto	0,073	0,094	0,201
Ratio Desviaciones	0,360	0,129	0,551
RMS	0,121	0,113	0,257
r	0,933	0,993	0,941

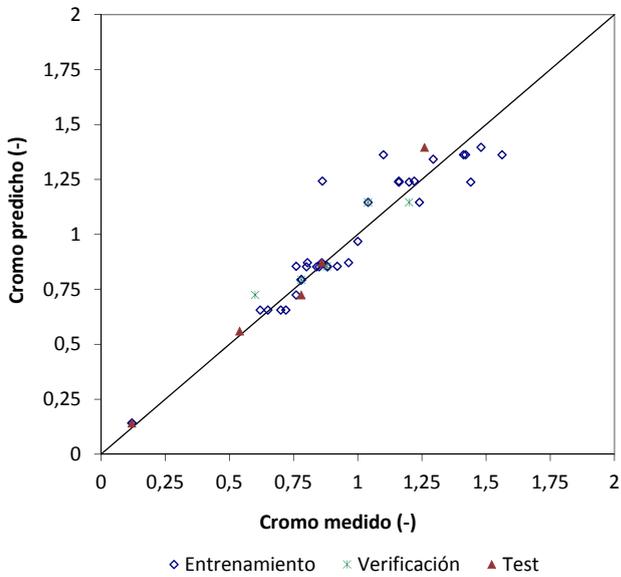
Tabla 5.22. Estadísticos para la predicción de la concentración de Cr (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	0,954	0,900	0,712
Desviación estándar	0,328	0,232	0,420
Media del error	0,011	0,033	0,027
Desv. estándar del error	0,105	0,079	0,069
Media del error absoluto	0,071	0,065	0,049
Ratio Desviaciones	0,321	0,342	0,164
RMS	0,104	0,078	0,067
r	0,947	0,943	0,991

La Figura 5.21.a y Figura 5.21.b muestran la gráfica de paridad que enfrenta los valores medidos de concentración de Cr en el lixiviado frente a los valores predichos por la red neuronal para 7 y 8 variables de entrada, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.21. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cr en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.

La Figura 5.22.a y la Figura 5.22.b aíslan los pares entrada-salida del set de test para visualizar el comportamiento de la red ante nuevos casos.

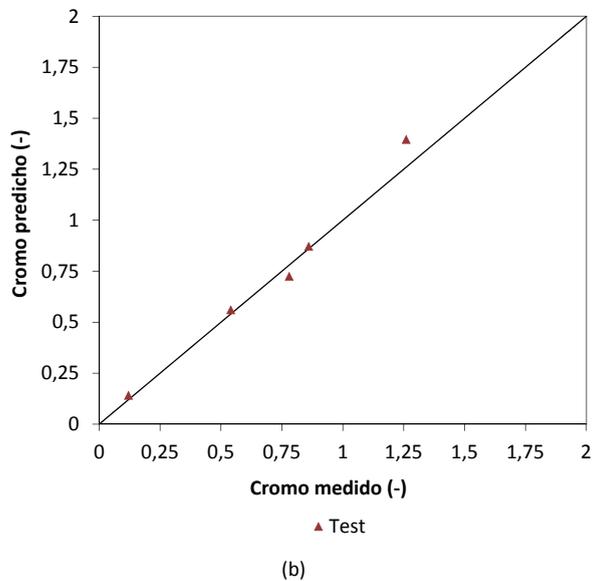
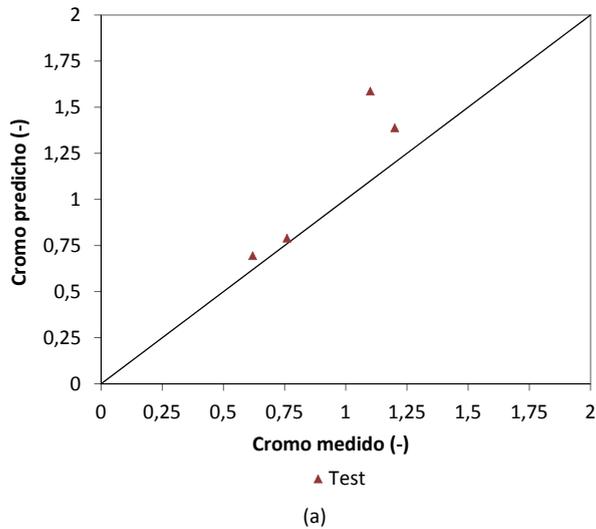


Figura 5.22. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cr en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de test.

Al igual que para el Cd, los resultados de la predicción eliminando el pH de las variables de entrada son similares, e incluso levemente mejores para los sets de entrenamiento y test, que los mismos incluyendo el pH. Para el modelo de Cr, se eliminaron un elevado número de casos que estaban fuera del intervalo de la concentración normalizada entre 0,1-10 por lo que se contó con un menor número de mezclas representativas en el set de entrenamiento.

La situación del Cr es diferente que la de los otros dos metales, Cd y Pb. En la caracterización de ambos polvos de acería, SSFD y CSFD, la concentración de Cr detectado en el lixiviado fue de 0,02 mg/L (pH=6,5), por lo que el límite regulador del TCLP (5mg/L) no era superado. Sin embargo, se observó que, debido a la adición de cementos alcalinos y aditivos, el pH se incrementaba lo que también aumentó la concentración soluble de Cr. A nivel experimental, la concentración de Cr medida en el lixiviado se incrementa a partir de un pH superior a 8,5 lo que se corresponde con formulaciones que contienen la cantidad máxima de CaO o Ca(OH)_2 (9,69%).

Se conoce por un lado que el Cr(III) tiene un carácter anfótero, por lo que si se encuentra en forma de óxido o de hidróxido en el polvo de acería estabilizado aumentaría su concentración a pH alcalinos [196]. Además el Cr(VI) es muy soluble a pH básico. Por tanto, el incremento en la concentración de Cr a pH superiores a 8,5 puede ser debido a que parte del Cr presente originalmente en el residuo esté en forma de Cr(VI), y a que el Cr(III) comienza a redisolverse debido a su carácter anfótero.

Aprovechando la capacidad del modelo para predecir la concentración de Cr en el lixiviado TCLP, se ha empleado para calcular la cantidad máxima de cemento que es posible añadir al polvo de acería sin exceder los límites del TCLP para el Cr.

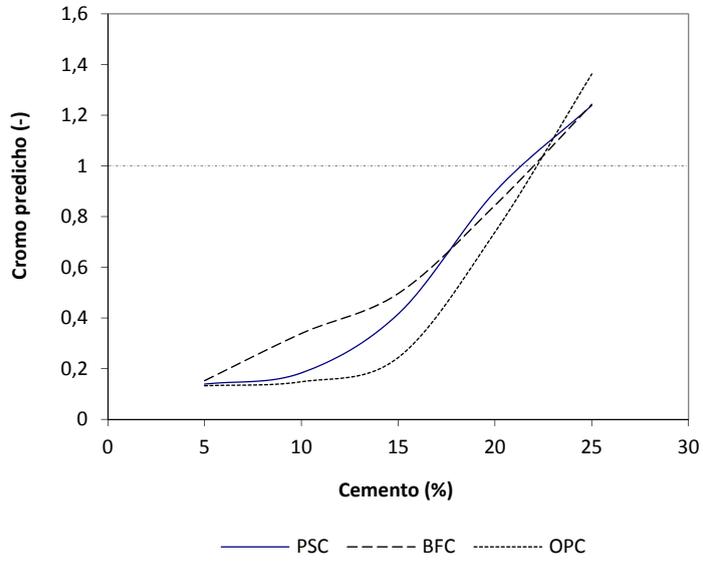


Figura 5.23. Simulación de la concentración de Cr en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento

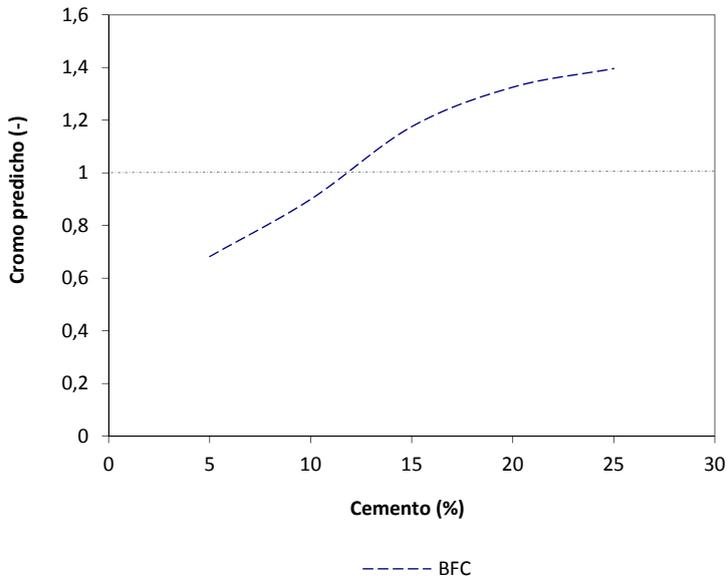


Figura 5.24. Simulación de la concentración de Cr en el lixiviado para el producto CSFD + BFC

La Figura 5.23. muestra la influencia del porcentaje de cemento en la concentración de Cr en el lixiviado TCLP para productos que contienen SSFD + cemento (OPC, PSC o BFC) y la Figura 5.24. para los que contienen CSFD + BFC ya que la concentración de Cr predicha en mezclas del residuo CSFD con OPC o PSC siempre supera los límites TCLP para aquellas formulaciones con una concentración de Cr normalizada entre 0.1 y 10. Para SSFD, independientemente del cemento utilizado, el máximo porcentaje de cemento que puede ser añadido es de, aproximadamente, 23%. El máximo porcentaje de cemento en el caso del CSFD es del 10%.

El carácter alcalino de los productos dado por el contenido de cemento y cal incrementa el pH del lixiviado, y por tanto la solubilidad del Cr(III) y especialmente la del Cr (VI) [197]. El comportamiento del Cr mostrado en la Figura 5.23. y en la Figura 5.24. parece estar relacionado con la existencia de Cr(III) y Cr(VI) en los dos residuos [198]. Por lo tanto, únicamente pequeñas cantidades de cemento han de ser utilizadas para evitar elevadas concentraciones de Cr en el lixiviado.

La diferencia entre el comportamiento de los dos polvos de acería analizados mostrada en las Figuras 5.23. y Figura 5.24. podría ser debida al mayor contenido de Cr(VI) en el residuo CSFD respecto al SSFD. Esto haría que para una misma cantidad de cemento añadido la lixiviación de Cr aumentaría para el residuo CSFD. Por otro lado, existen estudios que muestran un mejor control en la solubilidad del Cr mediante el uso de escorias de alto horno debido a sus propiedades reductoras [199,200]. El hecho de que el cemento BFC contenga escorias de alto horno podría incrementar su poder reductor, facilitando el paso de Cr (VI) a Cr (III) y siendo, por tanto, el único capaz de estabilizar el residuo CSFD para bajos contenidos de cemento, como se observa en la Figura 5.24.

5.2.1.4. Predicción de la concentración de plomo en el lixiviado

Se construyeron dos redes neuronales para la predicción de la concentración (mg/L) del metal en el lixiviado. En la primera de ellas se consideró el pH como una variable de entrada junto a la composición de la mezcla (ocho variables de entrada), en la segunda se tuvo en cuenta únicamente la composición de la mezcla (siete variables de entrada). En las siguientes tablas (Tabla 5.23. y 5.24.) se muestran los resultados

estadísticos de estas dos redes para los tres sets: entrenamiento, verificación y test.

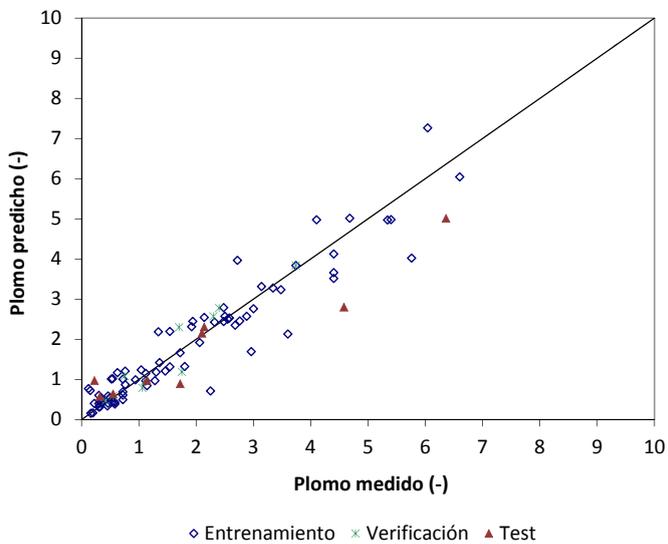
Tabla 5.23. Estadísticos para la predicción de la concentración de Pb (mg/L) en el lixiviado empleando ocho variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	2,029	1,577	2,126
Desviación estándar	1,718	1,027	2,075
Media del error	-0,018	0,080	-0,311
Desv. estándar del error	0,552	0,341	0,828
Media del error absoluto	0,368	0,274	0,604
Ratio Desviaciones	0,321	0,332	0,399
RMS	0,549	0,333	0,960
r	0,947	0,955	0,952

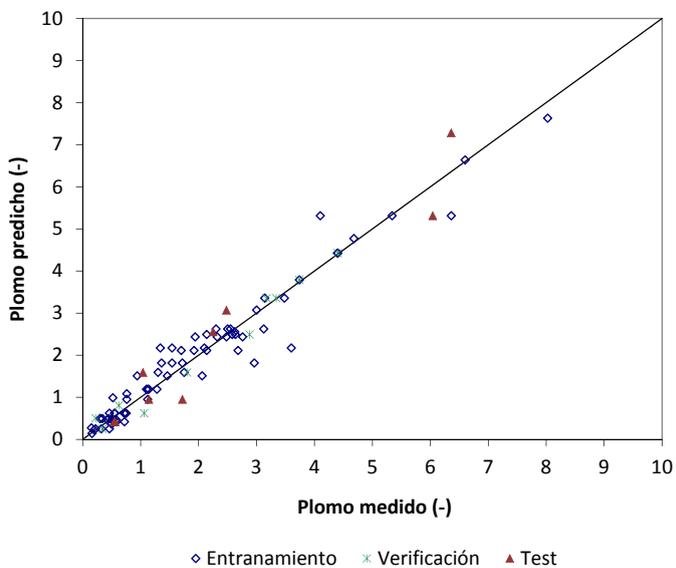
Tabla 5.24. Estadísticos para la predicción de la concentración de Pb (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada

Estadístico	Entrenamiento	Verificación	Test
Valor medio	1,871	2,158	2,352
Desviación estándar	1,647	1,535	2,031
Media del error	0,018	-0,040	0,153
Desv. estándar del error	0,382	0,242	0,586
Media del error absoluto	0,246	0,185	0,444
Ratio Desviaciones	0,232	0,157	0,288
RMS	0,380	0,233	0,573
r	0,973	0,988	0,977

La Figura 5.25a y la Figura 5.25b recogen la gráfica de paridad que enfrenta los valores medidos de concentración de Pb en el lixiviado frente a los valores predichos por la red neuronal para 7 y 8 variables de entrada, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.25. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Pb en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.

Teniendo en cuenta sólo los casos del set de test (Figura 5.26.a y Figura 5.26.b), se puede observar el comportamiento de la red cuando se presentan casos no utilizados durante el entrenamiento y su capacidad para predecir la variable de salida de los mismos. Los parámetros estadísticos, tal y como ocurría para los dos metales anteriores, son mejores si se elimina el pH como variable de entrada, en este caso particular, para los tres sets: entrenamiento, verificación y test.

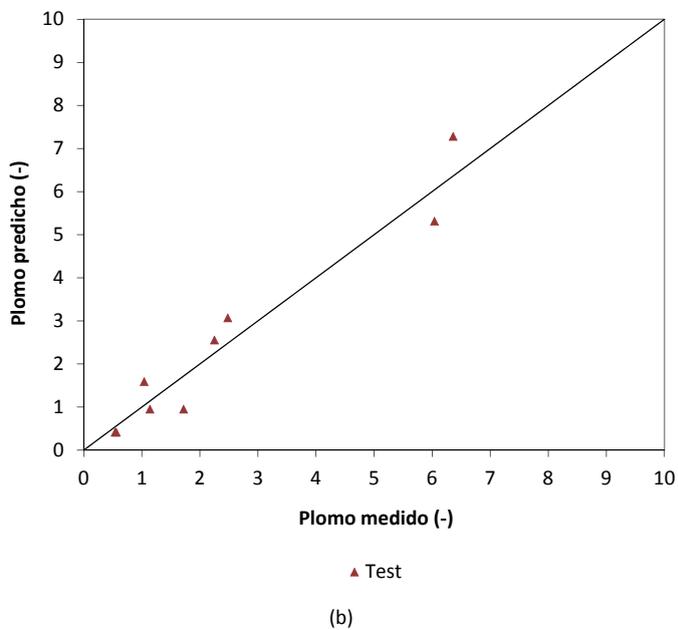
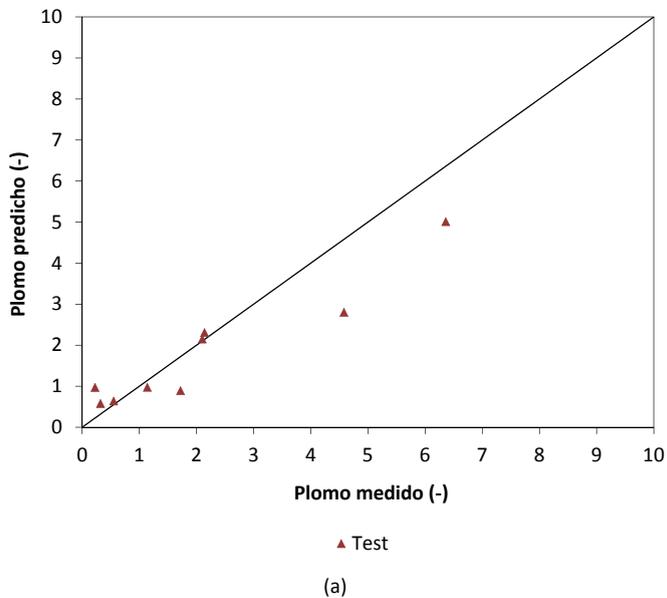


Figura 5.26. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Pb en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de test.

La mayoría de los hidróxidos metálicos, como es el caso del Pb, presentan una solubilidad mínima a un valor de pH comprendido en el intervalo alcalino (entre 9 y 11), aumentando su solubilidad cuando dicho parámetro se aleja de este punto, ya sea hacia valores más ácidos o más básicos. Este comportamiento se atribuye al carácter anfótero de estas especies metálicas [10, 17]. El hecho de que el valor del pH en los pares entrada-salida esté acotado entre 4,9 y 12,9 puede limitar la influencia del mismo en la predicción de algunos metales que presentan su máxima solubilidad en valores fuera de ese intervalo o en valores próximos a estos límites existiendo un limitado número de casos de entrenamiento que presentar a la red.

Al igual que con el Cr y el Cd, se emplearon los modelos de redes neuronales desarrollados para llevar a cabo la simulación del porcentaje de cemento necesario en la mezcla para superar el ensayo TCLP respecto al metal Pb.

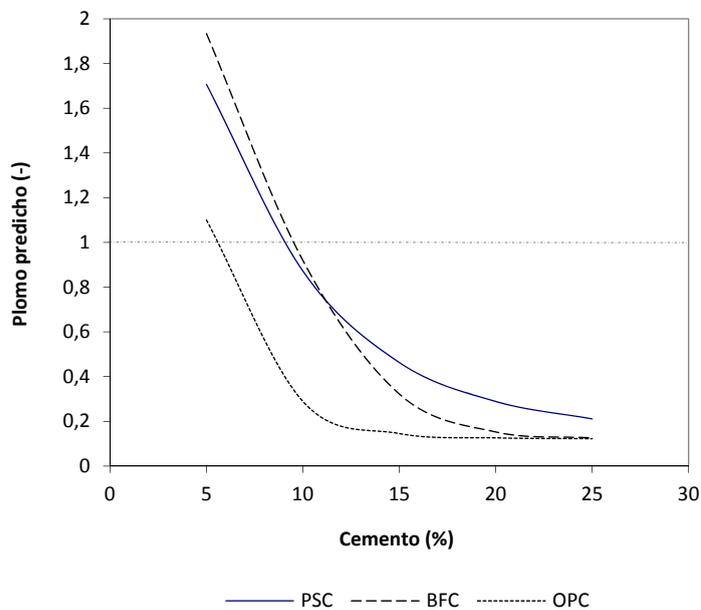


Figura 5.27. Simulación de la concentración de Pb en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento

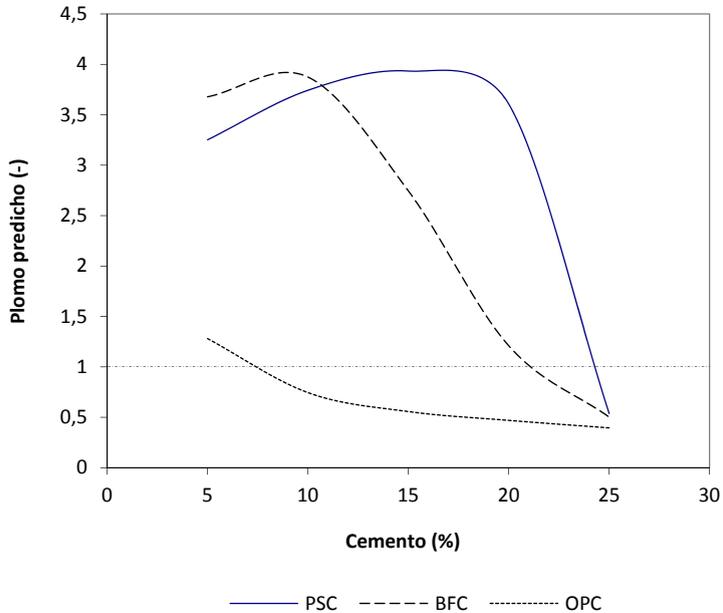


Figura 5.28. Simulación de la concentración de Pb en el lixiviado para el producto CSFD + Cemento

Para el modelo del Pb, la Figura 5.27. muestra las predicciones para mezclas de SSFD con cada cemento. La menor cantidad de cemento necesaria es para el OPC que, para superar el TCLP, permite hasta un 94,5% de residuo en la mezcla. Por otro lado, la Figura 5.28 muestra las concentraciones predichas para el residuo CSFD con cada cemento. Las gráficas para el PSC y BFC siguen un comportamiento inicial similar como ocurría para el Cd, una vez más debido a los limitados casos de entrenamiento de que se dispone. Como en el caso del SSFD, el OPC permite una mayor dosificación de residuo, aproximadamente del 92,5%.

La concentración de plomo en el lixiviado decrece con el pH. Se vuelve prácticamente indetectable cuando el pH se sitúa entre 9 y 11 debido a la formación de hidróxido insoluble pero comienza a crecer de nuevo a pH superiores a 12 debido a la formación de hidróxidos complejos de plomo anfótero [194, 195]. Por lo tanto, una baja adición de cemento limitaría la alcalinidad de la mezcla facilitando la inmovilización del metal. A nivel experimental, el pH superior a 12 se mide con formulaciones cemento/SSFD

o CSFD con un contenido en CaO o Ca(OH)_2 de 9,69%. Cuando la mezcla es exclusiva de cemento/residuo, el pH en el lixiviado no supera el valor de 10 incluso para la mayor adición de cemento establecida (apartado 4.5.1.), esto es, el 25%. Por lo tanto, no se disponen de casos, a nivel de entrenamiento, que permitan simular el comportamiento del Pb en el lixiviado a pH muy elevados.

5.2.1.5. Resumen del desempeño de los modelos de red neuronal para la predicción de la concentración de metales y pH en el ensayo TCLP y comparación frente a un modelo lineal

Las Tablas 5.25. y 5.26. resumen los parámetros estadísticos para la predicción mediante modelos de redes neuronales del pH y de la concentración de metales en el lixiviado TCLP teniendo en cuenta, en este último caso, siete u ocho variables de entrada. La predicción cuantitativa para las concentraciones de Cd, Cr y Pb utilizando siete variables de entrada relativas a la formulación del producto es satisfactoria, incluso mejor que la obtenida utilizando el pH del lixiviado como variable de entrada adicional. Estos resultados se han comparado con los coeficientes de correlación obtenidos mediante el modelado lineal del sistema cemento/polvo de acería. Para la predicción del pH, el coeficiente de regresión para el modelo lineal ha sido relativamente elevado, por lo que la mejora del modelo no lineal no es muy apreciable, por lo que se puede concluir que hay una cierta relación lineal entre la composición de la mezcla y el pH del lixiviado ante un mismo agente lixivante. Mayor mejora se observa en la predicción de la concentración de metales en el lixiviado del ensayo TCLP, ya que en estos casos el coeficiente de regresión del modelo lineal es algo menor.

Tabla 5.25. Estadísticas para la predicción del pH y de la concentración de Cd, Cr y Pb en el lixiviado TCLP utilizando modelos de regresión lineal múltiple y redes de análisis neuronal basados en variables de composición de las mezclas (siete variables de entrada).

	MODELO LINEAL	RED NEURONAL					
	Todos los datos	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN			ERROR CUADRÁTICO MEDIO (RMS), mg/L		
		E	V	T	E	V	T
pH	0,861	0,920	0,965	0,987	0,908	0,599	0,334
Cd	0,705	0,982	0,984	0,986	0,424	0,894	0,521
Cr	0,811	0,947	0,943	0,991	0,104	0,0782	0,067
Pb	0,750	0,973	0,988	0,977	0,380	0,233	0,573

Tabla 5.26. Coeficientes de correlación para la predicción de las concentraciones en el lixiviado TCLP utilizando el pH como variable de entrada adicional.

METAL	VARIABLE DE ENTRADA		COEFICIENTE DE CORRELACIÓN		
	Tipo	Número	E	V	T
Cd	Formulación + pH	8	0,951	0,976	0,995
Cr	Formulación + pH	8	0,933	0,993	0,941
Pb	Formulación + pH	8	0,947	0,955	0,952

El ligero empeoramiento en la predicción de la concentración de metales cuando se emplea el pH como variable de entrada, especialmente en el set de entrenamiento (el que cuenta con el mayor número de casos) puede ser explicado teniendo en cuenta el error experimental en la medida del pH, y la elevada sensibilidad del pH en la concentración de metal en el lixiviado.

En la bibliografía se encuentran muy pocas referencias sobre el empleo de redes neuronales para predecir la lixiviación de metales en determinadas matrices. Entre estas, Bayar y col. [124] modelaron el comportamiento del lixiviado de residuos industriales E/S utilizando redes neuronales. Evaluaron la E/S de lodos de la industria química que contenían notables cantidades de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn y que fueron estabilizados utilizando cemento Portland. La red se diseñó a partir de cinco variables de entrada: concentración en el lixiviado del residuo sin tratar, ratio agua/cemento, ratio residuo/cemento, límite legal en el lixiviado (test EPTox/DIN) y tipo de metal para predecir la concentración en el lixiviado del residuo una vez E/S,

lográndose un coeficiente de correlación de 0,984 para el set de entrenamiento y de 0,975 para el de test en la mejor red neuronal construida.

También se han encontrado referencias en las que las redes neuronales artificiales se emplearon para predecir la recuperación de determinados elementos de minerales mediante lixiviación, con resultados estadísticos similares a los del presente trabajo. Así Jorjani y col. [128] evaluaron la recuperación de lantano (La), cerio (Ce), itrio (Y) y neodimio (Nd) mediante lixiviación de apatita, partiendo de cuatro variables de entrada que representaban las condiciones del ensayo de lixiviación. Mediante una red MLP fue posible lograr coeficientes r para el set de test de: 0,971, 0,952, 0,985, y 0,980 para la concentración en el lixiviado de Ce, Nd, La, e Y, respectivamente.

5.2.2. Predicción cualitativa: cumplimiento del ensayo TCLP

Se diseñaron nuevas redes neuronales para la predicción cualitativa de los tres metales en el lixiviado para definir si una formulación dada superaría o no los límites establecidos en el ensayo TCLP para los tres metales estudiados. Se construyeron cuatro redes neuronales ya que se predijo cualitativamente cada metal por separado y, en una última red, se llevó a cabo la predicción simultánea del comportamiento en TCLP de los tres metales puesto que, con que sólo uno de ellos superara los límites establecidos por el test, la mezcla cemento/polvo de acería no cumpliría la normativa. En todos los casos, las variables de entrada fueron las siete variables correspondientes a la composición de las mezclas, excluyéndose el pH del lixiviado, ya que en los modelos cuantitativos el pH como variable de entrada no aportó ninguna mejora en el desempeño de los modelos.

Las Tablas 5.27. a 5.30. muestran los resultados de estas redes neuronales para los tres sets: entrenamiento (E), verificación (V) y test (T). Estos resultados indican de la totalidad de los casos expuestos para cada set cuántos fueron clasificados de forma correcta, incorrecta o en cuantos la red no fue capaz de definir si superarían o no el ensayo TCLP, tal como se ha explicado en la metodología.

Tabla 5.27. Resultados de la predicción cualitativa de Cd en el lixiviado.

	Entrenamiento		Verificación		Test	
	SI	NO	SI	NO	SI	NO
Total	65	67	6	9	7	8
Correcto	64	60	5	8	7	8
Incorrecto	0	3	0	0	0	0
Desconocido	1	4	1	1	0	0

Tabla 5.28. Resultados de la predicción cualitativa de Cr en el lixiviado.

	Entrenamiento		Verificación		Test	
	SI	NO	SI	NO	SI	NO
Total	115	17	14	1	14	1
Correcto	113	12	14	1	14	1
Incorrecto	0	0	0	0	0	0
Desconocido	2	5	0	0	0	0

Tabla 5.29. Resultados de la predicción cualitativa de Pb en el lixiviado.

	Entrenamiento		Verificación		Test	
	SI	NO	SI	NO	SI	NO
Total	47	85	5	10	7	8
Correcto	42	84	5	10	5	8
Incorrecto	5	1	0	0	1	0
Desconocido	0	0	0	0	1	0

Tabla 5.30. Resultados de la predicción cualitativa de Cd, Cr y Pb en el lixiviado de forma simultánea.

	Entrenamiento		Verificación		Test	
	SI	NO	SI	NO	SI	NO
Total	12	120	0	15	2	13
Correcto	3	100	0	11	0	11
Incorrecto	0	2	0	0	0	0
Desconocido	9	18	0	4	2	2

La Tabla 5.31. recoge los porcentajes de acierto, fallo y estimación desconocida para el modelo de predicción cualitativa del comportamiento

del polvo de acería E/S con respecto a los valores umbral del TCLP para cada metal. Se obtienen buenos resultados para los metales estudiados considerados de forma individual, ya que entre el 85,7 y el 100% de los casos son correctamente predichos.

Tabla 5.31. Estadísticas (%) para la predicción SI/NO del ensayo TCLP para Cd, Cr y Pb.

	CADMIO			CROMO			PLOMO		
	E	V	T	E	V	T	E	V	T
% Correcto	93,2	85,7	100	94	100	100	95,5	100	86,7
% Incorrecto	2,25	-	-	-	-	-	4,54	-	6,67
% Desconocido	4,5	14,3	-	6	-	-	-	-	6,67

3 METALES			
	E	V	T
% Correcto	78,0	73,3	73,3
% Incorrecto	1,5	0	0
% Desconocido	20,5	26,7	26,7

Cuando la red neuronal es diseñada para predecir el comportamiento de los tres metales simultáneamente, la precisión de las predicciones se ve reducida. Dependiendo del set, entre el 73 y el 78% de los casos fueron predichos correctamente.

Una vez entrenada la red, el modelo cualitativo también permite mediante simulación determinar la máxima cantidad de residuo en el producto E/S que cumple con los límites del TCLP. En este caso, la formulación del producto es introducida y la salida de la red neuronal indica si la concentración de metal en el lixiviado es menor que el límite del TCLP. Por ejemplo, si un producto cuya composición es 90% SSFD y 10% BFC se introducen en la red neuronal, la respuesta sería que tanto las concentraciones de Cr como de Pb en el lixiviado están por debajo de los límites de TCLP, pero la concentración de Cd no.

Por lo tanto, las formulaciones que superan el ensayo TCLP para todos los metales al mismo tiempo se pueden encontrar utilizando el modelo cualitativo desarrollado para predecir el comportamiento de los productos E/S respecto a los tres metales. Dado que el efecto de la cantidad de cemento en el lixiviado de Cr es el opuesto que para el Cd o Pb, pocas formulaciones que pasen el TCLP para los tres metales han sido encontradas.

Resultados

Como se ha observado, el modelo cualitativo desarrollado puede ser de gran utilidad para conocer qué formulaciones cumplirían con el ensayo TCLP para el polvo de acería E/S, variando la composición de los diferentes aglomerantes y aditivos en la mezcla. Esta metodología podría aplicarse a otros residuos industriales gestionados habitualmente mediante E/S, así como a otros ensayos de lixiviación de conformidad, siempre que se disponga de una base de datos lo suficientemente amplia y confiable.

6. CONCLUSIONES



A continuación, se detallan las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos en el presente trabajo:

1. Cemento/cenizas volantes de combustión de carbón
 - 1.1. Las variables seleccionadas para la predicción de la resistencia a compresión a 28 días de mezclas cemento/cenizas volantes son las adecuadas para el correcto funcionamiento de la red neuronal. El elevado número de variables de entrada tenido en cuenta añade complejidad al sistema, pero también permite la simulación de mezclas de muy diversa composición incrementando la versatilidad y aplicabilidad para la predicción de futuros casos mediante la red entrenada.
 - 1.2. La reducción a la mitad del número de variables de entrada, mediante su agrupación por tipología de componente, sigue dando lugar a buenos resultados en cuanto a la predicción de la resistencia a compresión de la mezcla, por lo que la red entrenada también sería representativa de formulaciones más sencillas. Sin embargo, una reducción excesiva del número de variables de entrada no lograría resultados óptimos y la precisión de las predicciones se vería notablemente perjudicada.
 - 1.3. El diseño de redes neuronales para la predicción de la resistencia a compresión de mezclas cuya composición está restringida por las Normas Europeas permite reducir el número de variables de entrada sin por ello disminuir el rendimiento y capacidad predictiva de la red. Este hecho hace posible partir de bases de datos más sencillas pero igualmente válidas.
 - 1.4. El cemento, los áridos y el agua se constituyen como los componentes de las mezclas cemento/cenizas volantes que presentan una mayor influencia sobre la resistencia a compresión del producto final. La resistencia requerida para cemento y hormigón a 28 días se puede cumplir con productos que incluyan un amplio porcentaje de cenizas volantes ya que la resistencia a compresión a esa edad de curado viene determinada fundamentalmente por otras variables de composición.

2. Cemento/polvo de acería de horno de arco eléctrico

- 2.1. Las redes neuronales son capaces de predecir correctamente el pH de los lixiviados obtenidos del ensayo TCLP en función de la composición de la mezcla formada por un residuo (polvo de acería) y un aglomerante (cemento). Dado que la concentración de metales en dicho lixiviado depende del pH resultante, la red no necesita utilizar el pH como variable de entrada para la predicción de la concentración de metales (Cd, Cr y Pb) en el lixiviado TCLP, por lo que la inclusión del pH como variable de entrada adicional no aporta ninguna mejora en los modelos de predicción de las concentraciones de los metales estudiados.
- 2.2. Las redes neuronales permiten la predicción de la concentración de los metales Cd, Cr y Pb en el lixiviado en función únicamente de la composición de la mezcla. Una vez entrenada la red, es posible presentar nuevos casos para determinar el porcentaje de cemento necesario para la E/S de un residuo de forma que el producto resultante cumpla los límites del ensayo TCLP.
- 2.3. Además de predecir cuantitativamente la concentración de determinados metales en el lixiviado TCLP, las redes neuronales también pueden emplearse para desarrollar modelos cualitativos para definir qué formulaciones cumplirían con el ensayo TCLP para el polvo de acería E/S, variando la composición de los diferentes aglomerantes y aditivos en la mezcla. Mediante estos modelos se ha obtenido un porcentaje de éxito elevado, por lo que esta metodología podría aplicarse a otros residuos industriales gestionados habitualmente mediante E/S, así como a otros ensayos de lixiviación de conformidad, siempre que se disponga de una base de datos lo suficientemente amplia y confiable.

7. BIBLIOGRAFÍA



- [1] Irabien A., Fernández Olmo I., Ibáñez R. y Arce R. (2013). Principios básicos de la gestión de residuos, en: Rodríguez J.J. e Irabien A., Gestión sostenible de los residuos peligrosos, Ed. Síntesis, 37-61.
- [2] Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.
- [3] 2014/955/UE: Decisión de la Comisión, de 18 de diciembre de 2014, por la que se modifica la Decisión 2000/532/CE, sobre la lista de residuos, de conformidad con la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Texto pertinente a efectos del EEE
- [4] Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE núm. 181 de 29/07/2011.
- [5] Comisión Europea COM (2011) 571 final. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones: Hoja de ruta hacia una Europa eficiente en el uso de los recursos.
- [6] Pontikes Y. y Snellings R. (2014). Cementitious Binders Incorporating Residues, en: Worrell E. y Reuter M. (Eds.), Handbook of Recycling, State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists, Elsevier, 219-229.
- [7] UNE-EN 197-1:2011. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- [8] Reciclado y valorización de residuos en la industria cementera en España (2013). Fundación Laboral del Cemento y el Medio Ambiente.
- [9] Conner J.E. (1990) Chemical fixation and solidification of hazardous wastes, Ed. Van Nostrand Reinhold.
- [10] Conner J.R. y Hoeffner S.L. (1998). A critical review of stabilization/solidification technology, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 28(4), 397-462.
- [11] Macías A., Goñi, S., Guerrero A., Fernández E. (1999). Inmovilización/solidificación de residuos tóxicos y peligrosos en matrices de cemento. Materiales de Construcción 254, 5-16.

- [12] Spence R.D., Shi C. (2005). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, CRC Press.
- [13] Andrés A. y Viguri J. (1999). Vertido y almacenamiento controlado de residuos peligrosos, en: Rodríguez J.J., Irabien A. y Aguado J., *Los residuos peligrosos: caracterización, tratamiento y gestión*, Ed. Síntesis, 211-244.
- [14] Valls S. y Vázquez E. (2000). Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland Cement. *Cement and Concrete Research* (10) 30, 1671-1678
- [15] Hidalgo A. y Alonso. C. (2005). Evaluación del impacto medioambiental debido a la lixiviación de productos de base cemento. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC). 1^{as} Jornadas de Investigación en Construcción.
- [16] Van der Sloot H.A., Heasman L. y Quevauviller Ph. (1997). Harmonization of leaching extraction test. *Studies in Environmental Science* 70, Elsevier.
- [17] Luna Galiano, Y. (2013). Estudio de la estabilización/solidificación de residuos industriales mediante la tecnología de geopolímeros basados en cenizas volantes procedentes de centrales térmicas. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. E.T.S.I. Universidad de Sevilla.
- [18] Van der Sloot H.A. y Kosson D.S. (2003). A unified approach for the judgment of environmental properties of construction materials (cement-based, asphaltic, unbound aggregates, soil) in different stages of their life cycle, en: Ortiz de Urbina G., Goumans H. (Eds) *Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials*, Wascon 2003, 503-515.
- [19] Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) (1988), U.S. Environmental Protection Agency, Federal Register, Washington, DC, 51, 216 Friday, November, 40643-40645.
- [20] Norma española UNE-EN 12457 (2003). Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos.

- [21] Stegemann J.A., Butcher E.J., Irabien A., Johnston P., de Miguel R., Ouki S.K. y Polettini A. (2001). MONOLITH- A Database and Interface for Cement-based Products. Developed under Contract Nº BRPR-CT97-0570, Commission of European Community.
- [22] EN 196-1:1995. Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength.
- [23] ENV 206:1990. Concrete. Performance, production, placing and compliance criteria.
- [24] ASTM C109. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars
- [25] ASTM C39. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens
- [26] Unión de empresas siderúrgicas (UNESID). Informe 2013 sobre el reciclaje del acero en la industria siderúrgica española.
- [27] The World Steel Association (www.worldsteel.org)
- [28] Medina Romero, L. (2006). Análisis de la viabilidad económica y ambiental del uso de armaduras corrugadas de acero inoxidable en elementos de hormigón armado sometidos a clases de exposición agresivas. Aplicación a elementos en contacto con aguas residuales agresivas. Tesis de Licenciatura. ETSI Caminos, Canales y Puertos de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña.
- [29] Elías X. (2012). Reciclaje y tratamiento de residuos diversos: Reciclaje de residuos industriales, Ed. Díaz de Santos.
- [30] Remus R., Aguado-Monsonet M.A., Roudier S. y Delgado L. (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, JRC Reference Report, European Commission.
- [31] Machado G.M.S., Andrade F., Mendes C.A., dos Santos C.A., Faria A.C. y Marimon J.B. (2006). Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials* B136, 953-960
- [32] United States Environmental Protection Agency (2008)

- [33] Lasa, M.C. (2007). Estudio y modelado de la solubilidad de metales pesados en polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- [34] Sofilića T., Rastovčan-Miočb A., Cerjan-Stefanović S., Novosel-Radovića V. y Jenkoda M. (2004). Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* (1-3) 109, 59–70
- [35] Ros Moreno A., Arce Sánchez J.C. y Martínez Caparrós A. (2012). Procedimiento integrado para la recuperación de zinc y otros metales a partir de polvo de acería o similares. Patente 2 454 415 (2012).
- [36] The European Steel Association (EUROFER). Annual Report 2010.
- [37] Niubo M., Fernández A.I., Chimenos J.M. y Haurie L. (2009). A possible recycling method for high grade steels EAFD. *Journal of Hazardous Materials* (1-3) 171, 1139-1144
- [38] Fernández A.I., Fabra L.F., Barreneche C., Chimenos J.M., Alvarez F., Segarra M. y Cutrona C. (2012). Inertización de polvo de acería mediante su integración estabilizante en un material de construcción. Patente WO 2013014318 A1 (2012).
- [39] UNE-EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad.
- [40] CEDEX 2011. Informe Cenizas volantes de carbón y cenizas volantes de hogar.
- [41] European Coal Combustion Products Association (ECOBA). CCPs 2010 EU-15.
- [42] European Coal Combustion Products Association (ECOBA). CCPs 2011.
- [43] Heidrich C., Feuerborn H.J. y Weir A. (2013). Coal combustion products: a global perspective. World of Coal Ash (WOCA) Conference, Lexington KY.
- [44] ASTM C618 – 12a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- [45] Ahmaruzzaman, M. (2010). A Review on the Utilization of Fly Ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.

- [46] Sánchez de Rojas M., Frías M. y García N. (1993). Normas europeas de cementos. *Materiales de Construcción*, CSIC (43) 231, 29-40.
- [47] Polic P.S., Ilic M.R. y Popovic A.R. (2005). Environmental Impact Assessment of Lignite Fly Ash and Its Utilization Products as Recycled Hazardous Wastes on Surface and Ground Water Quality, en: Kassim T A., Williamson K.J. (Eds.) *Environmental Impact Assessment of Recycled Wastes on Surfaces and Ground Waters.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [48] RC-08. Instrucción para la recepción de cementos.
- [49] EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural.
- [50] Patil S.V., Nawle S.C. y Kulkarni S.J. (2013). Industrial Applications of Fly ash: a review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research* (9) 2, 1659-1663.
- [51] Cultrone G. y Sebastián E. (2009). Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. *Construction and Building Materials*, 23, 1178-1184.
- [52] Basu M., Pande M., Bhadoria P.B.S. y Mahapatra S.C. (2009). Potential fly-ash utilization in agriculture: a global review. *Progress in Natural Science*, 19, pp 1173-1186
- [53] Wang S. (2007). Utilisation of fly ash based adsorbents for wastewater treatment, en: Lewinsky A.A. (Ed.), *Hazardous Materials and Wastewater*, 201-224
- [54] Calderón J.A. (2007). Inspección automática en sistemas de fabricación mediante visión artificial basada en redes neuronales. Tesis Doctoral. Dpto. Automática, Ingeniería Electrónica e Informática Industrial, Universidad Politécnica de Madrid.
- [55] Haykin, S. (1994). *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. Ed. MacMillan, NY.
- [56] Krenker A., Bester J. y Kos A. (2011). Introduction to the Artificial Neural Networks, en: Suzuki K. (Ed.), *Artificial Neural Networks-Methodological advances and biomedical applications*, InTech, Croatia.

- [57] Serrano A. (2004). Aplicación de las redes neuronales artificiales a la predicción del resultado a corto, medio y largo plazo del trasplante renal pediátrico. Tesis Doctoral. Dpto. Cirugía, Universidad de Valencia.
- [58] Trajan 4.0 Neural Networks. Trajan Software Ltd 1999.
- [59] Matich D.J. (2001). Redes Neuronales: Conceptos Básicos y Aplicaciones. Cátedra: Informática Aplicada a la Ingeniería de Procesos. Dpto. Ingeniería Química, Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Rosario.
- [60] Yegnanarayana B. (1999). Artificial Neural Networks. Prentice-Hall of India Private Limited.
- [61] Maren A.J., Harston C.T. Pap R.M. (1990). Handbook of Neural Computing Applications, Academic Press, Inc.
- [62] Flórez R. y Fernández J.M. (2008). Redes Neuronales Artificiales: Fundamentos teóricos y aplicaciones prácticas. Netbiblo S.L.
- [63] Haykin S. (1999). Neural Networks and Learning Machines. Pearson Education Inc.
- [64] Sivanandam S.N., Sumathi, S. y Deepa S.N. (2006). Introduction to Neural Networks Using Matlab 6.0. Tata McGraw Hill.
- [65] Pham D.T. (1995). An introduction to artificial neural networks, en: Bulsari A.B. (Ed.), Neural Network for Chemical Engineers. Elsevier.
- [66] Priddy K. L. y Keller P.E. (2005). Artificial neural networks: an introduction. SPIE-The International Society for Optical Engineering.
- [67] Hernández L. (2006). Predicción y optimización de emisiones y consumo mediante redes neuronales en motores diesel. Editorial Reverté S.A.
- [68] Bishop C. (1995). Neural Networks for Pattern Recognition. Oxford University Press.
- [69] Lahoz-Beltrá R. (2004). Bioinformática: simulación, vida artificial e inteligencia artificial. Ediciones Díaz de Santos S.A.
- [70] Bahrpeyma F., Cranganu C. y Golchin Bahman (2015). Improving the accuracy of active learning method via noise injection estimating hydraulic

flow units: an example from a heterogeneous carbonate reservoir, en: Cranganu C., Luchian H., Breaban M.E. (Eds), *Artificial Intelligent Approaches in Petroleum Geosciences*. Springer International Publishing AG, 225, 244.

[71] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (1999). A Glossary of Basic Neural Network Terminology for Regression Problems, *Neural Computing & Applications* 8, 290-296.

[72] Garrido Arias A. (2006). *Aplicación práctica de inteligencia artificial a la resolución del problema de la especulación bursátil*. Dpto. Dirección de empresas, Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón.

[73] López Iturriaga F. y Pastor Sanz I. (2015). Bankruptcy visualization and prediction using neural networks: A study of U.S. commercial banks. *Expert Systems with Applications* (6) 42, 2857-2869.

[74] Hajek P. y Olej V. (2008). Municipal Creditworthiness Modelling by Kohonen's self-organizing feature maps and Fuzzy Logic Neural Networks. *Artificial Neural Networks-ICANN 2008*. 18th International Conference.

[75] Patidar R. y Sharma L. (2011). Credit Card fraud detection using Neural Network. *International Journal of Soft Computing and Engineering* 1, 32-38.

[76] Tkac M. y Verner R. (2015). Artificial neural networks in business: two decades of research. *Applied Soft Computing* 38, 788-804.

[77] Myers J., de Souza C.R., Borghi-Silva A., Guazzi M., Chase P., Bensimhon D., Peberdy M.A., Ashley E., West E., Cahalin L.P., Forman D. y Arena R. (2013). A neural network approach to predicting outcomes in heart failure using cardiopulmonary exercise testing. *Journal of the American College of Cardiology* (10) 61.

[78] Kupusinac A., Doroslovacki R., Malbaski D., Srdic B. y Stokic E.(2013). A primary estimation of the cardiometabolic risk by using artificial neural networks. *Computers in Biology and Medicine* (6) 43, 751-757.

[79] Hirose H., Takayama T., Hozawa S. y Saito I. (2011). Prediction of metabolic syndrome using artificial neural network system based on clinical data including insulin resistance index and serum adiponectin. *Computers in Biology and Medicine* (11) 41, 1051-1056.

- [80] Amato F., López A., Peña-Méndez E.M., Vanhara P., Hampl A. y Havel J. (2013). Artificial neural networks in medical diagnosis. *Journal of Applied Biomedicine* 11, 47-58.
- [81] Ansari D., Nilsson J., Andersson R., Regnér S., Tingstedt B. y Andersson B. (2013). Artificial neural networks predict survival from pancreatic cancer after radical surgery. *The American Journal of Surgery* (1) 205, 1-7.
- [82] Pivetta T., Isaia F., Trudu F., Pani A., Manca M., Perra D., Amato F. y Havel J. (2013). Development and validation of a general approach to predict and quantify the synergism of anti-cancer drugs using experimental design and artificial neural networks. *Talanta (The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry)* 115, 84-93.
- [83] Grahovac J., Jokic A., Dodic J., Vucurovic D. y Dodic S. (2016). Modelling and prediction of bioethanol production from intermediates and byproduct of sugar beet processing using neural networks. *Renewable Energy* 85, 953-958.
- [84] Faria Silva S., Rodrigues Anjos C.A., Nunes Cavalcanti R. y dos Santos Celeghini R.M. (2015). Evaluation of extra virgin olive oil stability by artificial neural network. *Food Chemistry* 179, 35-43.
- [85] Cevoli C., Cerretani L., Gori A., Caboni M.F. y Gallina Toschi T. (2011). Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds. *Food Chemistry* (3) 129, 1315-1319.
- [86] Omatu S. y Yano M. (2016). E-nose system by using neural networks. *Neurocomputing* 172, 394-398.
- [87] Zhang W., Bai C. y Liu G. (2007). Neural network modeling of ecosystems: A case study on cabbage growth system. *Ecological Modelling* (3-4) 201, 317-325.
- [88] Larsen P., Cseke L., Miller R. y Collart F. (2014). Modeling forest ecosystem responses to elevated carbon dioxide and ozone using artificial neural networks. *Journal of Theoretical Biology* 359, 61-71.
- [89] Kaefer F., Heilman C. y Ramenofsky S.D. (2005). A neural network application to consumer classification to improve the timing of direct marketing activities. *Computers & Operations Research* (10) 32, 2595-2615.

- [90] Kitapci O., Ozakicioglu H., Kaynar O. y Tastan S. (2014). The Effect of Economic Policies Applied in Turkey to the Sale of Automobiles: Multiple Regression and Neural Network Analysis. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*, 148, 653-661.
- [91] Huang L.C., Huang K.S., Huang H.P. y Jaw B.S. (2004). Applying fuzzy neural network in human resource selection system. *IEEE Annual Meeting 1.*, 169-174.
- [92] Sexton R.S., McMurtrey S., Michalopoulos J. y Smith A.M. (2005). Employee turnover: a neural network solution. *Computers & Operations Research* (10) 32, 2635-2651.
- [93] Kechadi M.T., Low K.S. y Goncalves G. (2013). Recurrent neural network approach for cyclic job shop scheduling problem. *Journal of Manufacturing Systems* (4) 32, 689-699.
- [94] Yetilmezsoy K., Ozkaya B. y Cakmakci M. (2011). Artificial intelligence-based prediction models for Environmental Engineering. *Neural Network World* 21, 193-218.
- [95] Hamed M.M., Khaafallah M.G. y Hassanien E.A. (2004). Prediction of wastewater treatment plant performance using artificial neural networks. *Environmental Modelling & Software* (10) 19, 919-928.
- [96] Jiang D., Zhang Y., Hu X., Zeng Y., Tan J. y Shao D. (2003). Progress in developing an ANN model for air pollution index forecast. *Atmospheric Environment* (40) 38, 7055-7064.
- [97] López P., Velo R. y Maseda F. (2008). Effect of direction on wind speed estimation in complex terrain using neural networks. *Renewable Energy* (10) 33, 2266-2272.
- [98] Bosch J.L., López G. y Batlles F.J. (2007). Daily solar irradiation estimation over a mountainous area using artificial neural networks. *Renewable Energy* (7) 33, 1622-1628.
- [99] Sisworahardjoa N.S., El-Sharkh M.Y. y Alamb M.S. (2008). Neural network controller for microturbine power plants *Electric Power Systems Research* (8) 78, 1378-1384.

- [100] Kialashaki A. y Reisel J. (2014). Development and validation of artificial neural network models of the energy demand in the industrial sector of the United State. *Energy* 76, 749-760.
- [101] Baykasoglu A., Dereli T. y Tanis S. (2004). Prediction of cement strength using soft computing techniques. *Cement and Concrete Research* (11) 34, 2083-2090.
- [102] Al-Mutairi N., Terro M., Al-Khaleefi A-L. (2004). Effect of recycling hospital ash on the compressive properties of concrete: statistical assessment and predicting model. *Building and Environment* (5) 39, 557-566.
- [103] Trocoli A., Dantas A., Batista Leite M., Nagahama K.J. (2013). Prediction of compressive strength of concrete containing construction and demolition waste using artificial neural networks. *Construction and Building Materials* 38, 717-722.
- [104] Stegemann J.A. y Buenfeld NR. (2002). Prediction of unconfined compressive strength of cement paste with pure metal compound additions. *Cement and Concrete Research* (6) 32, 903-913.
- [105] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (2003). Prediction of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes *Waste Management* 23, 321-332.
- [106] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (2004). Mining of existing data for cement-solidified wastes using neural networks. *Journal of environmental engineering – Asce* 130, 508-515.
- [107] Al-Salloum Y.A., Shah A.A., Abbas H., Alsayed S.H., Almusallam T.H. y Al-Haddad M.S. (2012). Prediction of compressive strength of concrete using neural networks. *Computers and Concrete* (2) 10, 197-217.
- [108] Akkurt S., Tayfur G. y Can S. (2004). Fuzzy logic model for the prediction of cement compressive strength. *Cement and Concrete Research* (8) 34, 1429-1433.
- [109] Hewayde E., Nehdi M., Allouche E. y Nakhla G. (2007). Neural network prediction of concrete degradation by sulphuric acid attack. *Structure and Infrastructure Engineering* (1) 3, 17-27.

- [110] Özcan F., Atis C.D., Karahan O., Uncuoglu E. y Tanyildizi H. (2009). Comparison of artificial neural network and fuzzy logic models for prediction of long-term compressive strength of silica fume concrete. *Advances in Engineering Software* (9) 40, 856-863.
- [111] Tapkin S., Tuncan M., Ramyar K. y Tuncan A. (2006). Use of Neural Networks for the Evaluation of Concrete Core Strengths. 4th FAE International Symposium, At Lefke, Turkish Republic of North Cyprus Vol. I, 95-201.
- [112] Wang H. y Song Y. (2006). Application of artificial neural networks in prediction of multiaxial strength of concrete. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)* (1) 22, 61-64.
- [113] Aggarwal P. y Aggarwal Y. (2011). Prediction of compressive strength of self-compacting concrete with fuzzy logic. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* (5) 5, 774-781.
- [114] Aggarwal Y. y Aggarwal P. (2011). Prediction of compressive strength of SCC containing bottom ash using artificial neural networks. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering* (5) 5, 762-767.
- [115] Topçu I.B. y Sandemir M. (2008). Prediction of compressive strength of concrete containing fly ash using artificial neural networks and fuzzy logic. *Computational Materials Science* (3) 41, 305-311.
- [116] Pala M., Özbay E., Öztas A. y Yuce M.I. (2007). Appraisal of long-term effects of fly ash and silica fume on compressive strength of concrete by neural networks. *Construction and Building Materials* (2) 21, 384-394.
- [117] Öztas A., Pala M., Özbay E., Kanca E., Çağlar N. y Bhatti M.A. (2006). Predicting the compressive strength and slump of high strength concrete using neural network. *Construction and Building Materials* (9) 20, 769-775.
- [118] Yeh, C. (2006). Analysis of Strength of Concrete Using Design of Experiments and Neural Networks. *Journal of Materials in Civil Engineering* (4) 18, 597-604.

- [119] Koçak Y., Gulbandilar E. y Akcay M. (2015). Predicting the compressive strength of cement mortars containing FA and SF by MLPNN. *Computers and concrete* (5) 15, 759-779.
- [120] Hakim S.J.S., Noorzai J., Jaafar M.S., Jameel M. y Mohammadhassani M. (2011). Application of artificial neural networks to predict compressive strength of high strength concrete. *International Journal of Physical Sciences* (5) 6, issue 5, 975-981.
- [121] Subai, S. (2009). Prediction of mechanical properties of cement containing class C fly ash by using artificial neural network and regression technique. *Scientific Research and Essays* (4) 4, 289-297.
- [122] Lingam A. y Karthikeyan J. (2014). Prediction of compressive strength for HPC mixes containing different blends using ANN. *Computers and Concrete* (5) 13, 621-632.
- [123] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (2002). Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. *Journal of Hazardous Materials* (2) 90, 169-188.
- [124] Bayar S., Demir I. y Engin G.O. (2009). Modeling leaching behavior of solidified wastes using back-propagation neural networks. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (3) 72, 843-850.
- [125] Ukić S, Dimić P., Siljeg M., Ujević Bosnjak M., Sipusić J. y Bolanca T. (2013). Manganese waste mud immobilization in cement – natural zeolite – lime blend: Process optimization using artificial neural networks and multi-criteria functions. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* (4) 44, 273-281.
- [126] Durić, I., Mihajlović, I., Živković, Z. y Kešeljić, D. (2012). Artificial neural network prediction of aluminum extraction from bauxite in the Bayer process. *Journal of the Serbian Chemical Society* (9)77, 1259-1271.
- [127] Haghghi H-K.; Rafie M.; Moradkhani D.; Sedaghat B.; Abdollahzadeh A. (2015). Modeling on Transition of Heavy Metals from Ni–Cd Zinc Plant Residue Using Artificial Neural Network. *Transactions of the Indian Institute of Metals* (5) 68, 741-756.
- [128] Jorjani E., Bagherieh A.H., Mesroghli Sh. y Chehreh Chelgani S. (2008). Prediction of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium leaching

recovery from apatite concentrate using artificial neural networks. *Journal of University of Science and Technology Beijing* (4) 15, 367-374.

[129] Kowalkowski T., Tutu H., Cozmuta L.M., Sprynsky M., Cukrowska E.M. y Buszewski B. (2010). Assessment of mobility of heavy metals in two soil types by use of column leaching experiments and chemometric evaluation of elution curves. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (10) 90, 797-811.

[130] Li, R.-D., Yuan, T.-C., Fan, W.-B., Qiu, Z.-L., Su, W.-J., Zhong, N.-Q. (2014). Recovery of indium by acid leaching waste ITO target based on neural network. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (1) 24, 257-262.

[131] Chacón E. (2001). Comportamiento de mezclas cemento/óxidos metálicos. Tesis Doctoral, Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Universidad de Cantabria.

[132] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (2000). Synthesis of Solidification Experience for Synthetic Wastes. *Waste Materials in Construction* 1, 803–813.

[133] Fernández Olmo I., Chacón E. e Irabien A. (2001). Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research* (8) 31, 1213-1219.

[134] Perera A.S.R., Al Tabbaa J.M. y Stegemann J.A. (2005). Part IV: Testing and performance criteria, en: Al-Tabbaa A. y Stegemann J.A. (Eds), *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation*. Taylor & Francis Group, London. 415-436.

[135] Johnson C.A. (2004). Cement stabilization of heavy-metal-containing wastes. *Energy, Waste and the Environment: a Geochemical Perspective*. Geological Society Special Publication 236.

[136] Stegemann J A. (2005). Interactions between wastes and binders, en: Spence R.D., Shi C. (Eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*. CRC Press, Boca Raton, 151-176.

- [137] Bone B.D., Barnard L.H. y Hills C.D. (2004). Guidance on the use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil. Environmental Agency, UK.
- [138] O'Shea M., Stegemann J.A. y Levene M. (2008). Monolith2- An on-line database for cement/waste products. iEMs 2008: International Congress on Environmental Modelling and Software.
- [139] Tutu H., Cukrowska E.M., Dohnal V. y Havel J. (2005). Application of artificial neural networks for classification of uranium distribution in the Central Rand goldfield, South Africa. Environmental Modeling and Assessment 10, 143–152.
- [140] Cozmuta L.M., Varga C., Marian M., Cozmuta A.M. y Tutu H. (2008). Applying Artificial Neural Networks in the Modelling of Copper Recovery Process by Ionic Exchange in Aqueous Solutions. Rev. Chemie (7) 59, 766-772.
- [141] Ivo M. Raimundo Jr. y Narayanaswamy R. (2001). Simultaneous determination of relative humidity and ammonia in air employing an optical fibre sensor and artificial neural network. Sensors and Actuators B: Chemical (1-3) 74, 60-68.
- [142] Zelinka K., Simbera J., Sevcik R., Havel J. y Pavel Pazdera P. (2014). New Supported Catalytic Binary System for the Green and Sustainable Production of Cyanogen Fumigant Optimization Using Artificial Neural Network. Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research (5) 1, 302-313.
- [143] Stegemann J.A. y Buenfeld N.R. (2000). Synthesis of solidification experience for synthetic wastes. Waste Materials in Construction 1, 803-813.
- [144] Subbarao M.V., Raman V.A., Muralidhararao V. y Sivarao R.S. (2010). Neural Network Modeling Used As a Chemometric Tool for Kinetic Investigations. Asian Journal of Chemistry (8) 22, 5937-5950.
- [145] Khatri R.P. y Sirivivatnanon V. (1995). Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete, Cement and Concrete Research (1) 25, 209-220.

- [146] Agrawal T.P. y Kedia M.K. (1995). Use of fly ash in concrete hollow blocks, *Journal of The Institution of Engineers (India)* 76, 38-42.
- [147] Payá J., Borrachero V., Peris-Mora E., Aliaga A. y Monzó J. (1994). Improvement of Portland cement/fly ash mortars strength using classified fly ashes, *Environmental aspects of construction with waste materials, Journal of Environmental Studies and Sciences* (60), 519-524.
- [148] Waller V., Naproux P. y Larrand F. (1997). Contribution des fumées de silice et des cendres volantes silico-alumineuses à la résistance en compression du béton. Quantification. *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées* 208, 53-65.
- [149] Langan B.W., Joshi R.C. y Ward W.A. (1990). Strength and durability of concretes containing 50% Portland cement replacement by fly ash and other materials, *Canadian Journal of Civil Engineering* 17, 19-27.
- [150] Davies D.R. y Kitchener J.N. (1996). Massive use of pulverised fuel ash in concrete for the construction of a UK power station, *Waste Management* (1-3) 16, 169-180.
- [151] Marsh B.K. y Day R.L. (1988). Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, *Cement and Concrete Research* (2) 18, 301-310.
- [152] Payá J., Monzo J., Borrachero M.V. y Peris-Mora E. (1996). Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions: strength development of cement– fly ash mortars, *Waste Management* (1-3) 16, 119-124.
- [153] Ravina D. (1996). Effect of prolonged mixing on compressive strength of concrete with and without fly ash and/or chemical admixtures, *ACI Materials Journal* (5) 93, 451-456.
- [154] Abou-Zeid M.N., Wojakowski J.B. y Cross S.A. (1996). High dosage type C fly ash and limestone in sand – gravel concrete, *Transportation Research Record* (1532), 36- 43.
- [155] Dehuai W. y Zhaoyuan C. (1997). On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash, *Cement and Concrete Research* (4) 27, 487-493.

- [156] Al-Amoudi O.B.S., Maslehuddin M. y Asi I.M. (1996). Performance and correlation of the properties of fly ash cement concrete, *Cement and Concrete Aggregates* (2) 18, 71-77.
- [157] Zakaria M. y Cabrera J.G. (1996). Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates, *Waste Management* (1-3) 16, 151-158.
- [158] Gutierrez R.M. y Delvasto S.A. (1996). Potential use of fly ash in Colombian blended cements, *Solid Waste Technology Management* (3) 23, 144-148.
- [159] Eymael M.M. y Cornelissen H.A. (1996). Processed pulverized fuel ash for high-performance concrete, *Waste Management* (1-3) 16, 237-242.
- [160] Haque M.N. (1996). Strength development and drying shrinkage of high strength concretes, *Cement and Concrete Composites* (5) 18, 333-342.
- [161] Neeley B.D. (1996). High-strength, rapid-setting concrete with blended cement, *Materials for the New Millennium Proceedings of the Materials Engineering Conference* 2, 1627-1636.
- [162] Naik T.R., Singh S.S. y Hossain M.M. (1996). Enhancement in mechanical properties of concrete due to blended ash, *Cement and Concrete Research* (1) 26, 49-54.
- [163] Mokhtarzadeh A., Kriesel R., French C. y Snyder M. (1995). Mechanical properties and durability of high-strength concrete for prestressed bridge girders, *Transportation Research Record* (1478), 20-29.
- [164] Kakodkar S., Ramakrishnan V. y Zimmerman L. (1994). Addition of class C fly ash to control expansions due to alkali –silica reaction, *Transportation Research Record* (1458), 109-117.
- [165] Gopalan M.K. (1995). Efficiency, skin strength and sorptivity of fly ash concretes, *Materials and Structures* (178) 28, 235-240.
- [166] Blanco M.T., Garcia S., Gimenez S., Palomo A., Puertas F. y Vazquez T. (1994). Studies about a sulphate resistant cement: I. Influence of admixtures, *Cement and Concrete Research* (6) 24, 1177-1184.

- [167] Wei L., Naik T.R. y Golden D.M. (1994). Construction materials made with coal combustion by-products, *Cement and Concrete Aggregates* (1) 16, 36-42.
- [168] Day R.L. y Haque M.N. (1993). Correlation between strength of small and standard concrete cylinders, *ACI Materials Journal* (5) 90, 452-462.
- [169] Aitcin P.C. y Neville A. (1993). High-performance concrete demystified, *Concrete international: Design and construction* (1) 15, 21-26.
- [170] Maher M.H. y Balaguru P.N. (1993). Properties of flowable high-volume fly ash- cement composite, *Journal of Materials in Civil Engineering* 5 (2) 212-225.
- [171] Payá J., Borrachero V., Monzo J., Peris-Mora E. y Allaga A. (1994). Ground fly ashes: characteristics and their influence on fresh and hardened mortars, *Environmental aspects of construction with waste materials, Environmental Studies and Sciences* 60, 571-578.
- [172] Cornelissen H.A. y Hellewaard R.E. (1994). Technological and environmental properties of concretes with high PFA content, *Environmental aspects of construction with waste materials, Environmental Studies and Sciences* 60, 749-758.
- [173] Lam L., Wong Y.L. y Poon C.S. (1998). Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete, *Cement and Concrete Research* (2) 28, 271-283.
- [174] Havlica J., Brandstetr J. y Odler L. (1998), Possibility of utilizing solid residues from pressured fluidized bed coal combustion (PSBC) for the production of blended cement, *Cement and Concrete Research* (2) 28, 299-307.
- [175] Yan P. y You Y. (1998). Studies on the binder of fly ash-fluorgypsum-cement, *Cement and Concrete Research* (1) 28, 135-140.
- [176] Jiang W., Silsbee M.R. y Roy D.M. (1997). Similarities and differences of microstructure and macro properties between Portland and blended cement, *Cement and Concrete Research* (10) 27, 1501-1511.
- [177] Hardtl R. (1994). Effectiveness of fly ash processing methods in improving concrete quality, *Environmental aspects of construction with waste materials, Environmental Studies and Sciences* 60, 399-405.

- [178] Malhotra S.K. y Dave N.G. (1999). Investigation into the effect of addition of fly ash and burnt clay pozzolana on certain engineering properties of cement composites, *Cement and Concrete Composites* (4) 21, 285-291.
- [179] Hong S.S., Lim G.G., Lee B.K., Lee B.J. y Rho J.S. (1999). Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials, *Cement and Concrete Research* (2) 29, 215-221.
- [180] Singh M. y Garg M. (1999). Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes, *Cement and Concrete Research* (3) 29, 309-314.
- [181] Pu X. (1999). Investigation of pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index, *Cement and Concrete Research* (6) 29 951- 955.
- [182] Mehta P.K. (1985). Influence of fly ash characteristics on the strength of Portland-fly ash mixtures, *Cement and Concrete Research* 15, 669-674.
- [183] Majumdar A.J. y Singh B. (1992). Properties of some blended high-alumina cements, *Cement and Concrete Research* 22, 1101-1114.
- [184] Besari M.S., Munaf D.R., Hanafiah Z. y Iqbal M.M. (1996). Stability of mechanical properties and interface density of high performance fly ash concrete, en: Dhir R.K. y Hewlett P.C. (Eds.), *Concrete in the service of mankind*, E&FN Spon, London, 43-52.
- [185] Andrés A. (1992). Caracterización e Inertización de Residuos Industriales: Polvo de Acería. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco.
- [186] Andrés A., Ortiz I. e Irabien A. (1992). Characterization of Toxic Wastes. Application to Steel-Foundry Dust. *Fresenius Environmental Bulletin* 1, 172-177.
- [187] Nikoo M., Moghadam F.T. y Sadowski L. (2015). Prediction of Concrete Compressive Strength by Evolutionary Artificial Neural Networks. *Advances in Materials Science and Engineering* 2015
- [188] Feldman R. F., Carette G. G. y Malhotra V. M. (1990). Studies on mechanics of development of physical and mechanical properties of high-volume fly ash-cement pastes, *Cement and Concrete Composites* 12, 245-251.

- [189] Xu A., Sarkar S. L. y Nilsson L. O (1993). Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar, *Materials and Structures* 26, 414-424.
- [190] Xu A. y Sarkar S.L. (1994). Microstructural Development in High-Volume Fly-Ash Cement System, *Journal of Materials in Civil Engineering* 6, 117-136.
- [191] Lorca A. (2014). Efecto de la adición de hidróxido cálcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por cenizas volante. Tesis Doctoral. Dpto. Ing. De la Construcción y proyectos de Ing. Civil, Universidad Politécnica de Valencia.
- [192] Thomas M. (2007). *Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete*. Portland Cement Association.
- [193] Fernández Pereira C.F., Rodríguez-Piñero M. y Vale J. (2001). Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash: Analysis of the stabilization process, *Journal of Hazardous Materials* (2) 82, 183-195
- [194] Fernández Olmo I., Chacón E. e Irabien I. (2003). Leaching behaviour of lead, chromium (III) and Zinc in cement/metal oxides systems. *Journal of Environmental Engineering* (6) 129, 532-538
- [195] Paria S. y Yuet P.K. (2006). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: a literature review. *Environmental Review* 14, 217–255.
- [196] Fernández-Olmo I., Lasa C., Lavín M.A. e Irabien A. (2009). Modeling of Amphoteric Heavy Metals Solubility in Stabilized/Solidified Steel Foundry Dust, *Environmental Engineering Science* (2) 26, 251-261
- [197] Zamorani E., Sheikh I.A. y Serrini G. (1988). Physical Properties Measurements and Leaching Behaviour of Chromium Compounds Solidified in a Cement Matrix, *Nuclear and Chemical Waste Management* (3) 8, 239-245.
- [198] Jacobs J.H. (1992). Treatment and Stabilization of a Hexavalent Chromium Containing Waste Material, *Environmental Progress* (2) 11, 123-126.

Bibliografía

[199] Laforest G. y Duchesne J. (2005). Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement, *Cement and Concrete Research* 35, 2322-2332.

[200] Meena A.H., Kaplan D.I., Powell B.A. y Arai Y. (2015). Chemical stabilization of chromate in blast furnace slag mixed cementitious materials, *Chemosphere* 138, 247-252.

ANEXO I. Publicaciones

Prediction of TCLP Leachates of Electric Arc Furnace Dust/Cement Products Using Neural Network Analysis

Angel Irabien, I. Fernandez Olmo, A. Andrés, and M. Sebastián

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSIIYT, Universidad de Cantabria, Avda de los Castros, s/n 39005, Santander, Spain

Solidified/stabilized products containing steel foundry dust from production of two different kinds of steel (specialty and common), three different types of cement (Portland-slag cement II-S/35A, blastfurnace cement III-1/35A, and ordinary Portland cement I/45A), and two types of lime, CaO and Ca(OH)₂ were studied. The heavy metals Cd, Cr, and Pb were significant toxic elements in the wastes. Neural network analysis was used to model the nonlinear dependency of leachate pH and metal concentrations on the product formulation. The models can be used to predict the TCLP concentrations for new products designed using these mix components, for comparison with the regulatory limits.

INTRODUCTION

Stabilization and solidification (S/S) technologies have been used for decades as a treatment step prior to disposal of both radioactive and chemically hazardous wastes. At present, the most commonly used S/S technologies are cement- or pozzolan-based [1]. These binder systems rely on chemical and physical mechanisms to immobilize the waste contaminants and improve handling characteristics [2]. Optimal formulation of S/S end-products depends on the waste-to-cement ratio, amount of water, waste composition, and type of cement [3].

Hazardous wastes containing heavy metals are generated in large quantities in many industrial processes. One such waste is steel foundry dust (SFD), which is produced as a finely divided solid generated in filtra-

tion units in steel factories. In general, two different types of steel foundry dust can be distinguished: a) dust generated in specialty steel manufacturing (SSFD), where the scrap material is previously classified and alloyed with other metals, depending on the desired characteristics of the final material; and b) dust generated in the manufacturing of common steel (CSFD), which has a higher carbon content and contains significant levels of Zn, Cd, and Pb [4].

These wastes were classified as 10 02 03 (solid wastes from gas treatment in the iron and steel industry) according to the January 1994 issue of *European Waste Catalog* [5]. However, a new version of the *Catalog*, dated May 2000 [6], assigns the code 10 02 07* to "solid wastes from gas treatment generated from an electric arc furnace containing hazardous materials," and 10 02 08 to "solid wastes from gas treatment generated from an electric arc furnace different to the ones specified in the code 10 02 07*." Moreover, electric arc furnace dust has been classified as hazardous waste by the U.S. EPA under the Resource Conservation and Recovery Act as K061, which is defined as "emission control dust/sludge from the primary production of steel in electric furnaces" [7].

The toxicity of both types of dust has previously been determined using a leaching test procedure, followed by chemical and ecotoxicological characterization of the leachate. From the results obtained, SFDs were classified as hazardous, and therefore require the application of detoxification technologies before landfill disposal [8, 9]. The feasibility of S/S for pro-

Table 1. Waste compositions.

Component	% Dry Weight (SSFD)	% Dry Weight (CSFD)
Zn	24.37	12.9
Pb	6.20	3.2
Cd	0.07	0.03
Cr	0.30	0.35
Ni	0.06	0.05
Cu	0.50	0.10
Fe	28.9	32.3
SiO ₂	1.60	1.2
CaO	4.00	4.9
MgO	1.10	0.3
Al ₂ O ₃	0.60	0.7
Mn	4.00	3.7
Cu	0.50	0.1
Sn	0.08	0.12
K	2.00	0.8
Cl	4.60	1.6

cessing the two different types of steel foundry dust (SSFD and CSFD) using cement-based binders had been investigated in a previous work [4].

The two wastes used in this previous work were characterized by X-ray fluorescence (XRF) and the results are reported in Table 1 [3]. Three types of cement—Portland-slag cement II-S/35A (PSC), blast-furnace cement III-1/35A (BFC), and ordinary Portland cement I/45A (OPC), UNE 80301:88, according to the Spanish Norms (Table 2)—and two types of lime, CaO and Ca(OH)₂, were used in the S/S process.

The toxicity of the final solids was evaluated according to EPA regulations, based on the concentrations of Pb, Cr, and Cd in the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) leachate [10]. In this test, materials are contacted with an acidic leachant for 24 hours, after which the leachate is analyzed for contaminants of interest. Due to the high acid neutralization capacity of S/S products based on cement, the leachant is the Extraction Fluid #2, which provides 2 meq of acetic acid per g of wet material. The purpose of the test is to simulate the potential for leaching if the wastes were disposed of in a municipal landfill along with other general refuse [11]. In fact, the variety of conditions that may be encountered in an actual disposal scenario can not possibly be addressed by a single laboratory test.

The TCLP determines contaminant solubility under somewhat arbitrary conditions, and the results of the test should, therefore, be interpreted with caution. But, due to regulatory requirements, it is a frequently conducted test. After completion of the test, metal ion concentration in the leachate was analyzed by Atomic Absorption Spectrometry [4].

Two sets of factors can affect the leachability of a treated waste: 1) those that originate with the waste form itself, and 2) those that are a function of the leaching scenario. The combination of these factors determines the leachability of the material.

In the leaching of metals, many factors play a role. In general, the ability of a system to immobilize met-

Table 2. Cement compositions.

Type of Cement	Composition (% Dry Weight)		
	Clinker	Slag	Gypsum
Portland-slag cement II-S/35A (PSC)	81.5	12	6.5
Blastfurnace cement III-1/35A (BFC)	63.5	30	6.5
Ordinary Portland cement I/45A (OPC)	93	-	7

als is usually a function of the pH, because the solubility of the most common metal species in S/S products (e.g., hydroxides) is a function of pH. The addition of alkaline reagents increases the pH and the acid neutralization capacity of S/S products. Most metals exhibit a minimum solubility at some pH in the alkaline range, with increasing solubility as the pH increases or decreases from that point. This behavior is due to the amphoteric behavior of the species [12].

Different methods can be used to model the leaching of metals as a function of the pH of the leachate. The geochemical model MINTQA2, designed to determine the activities and speciation of many soil constituents using a geochemical equilibrium database, was used in previous papers [13] to identify the species in solution at different pHs.

Another possibility is to use an empirical approach to predict the metal concentrations in the leachate using the amounts of waste, cement and additive in the product. Because the relationships between these variables are known to be complex and nonlinear, a nonlinear modeling approach is required. Neural network analysis has been shown to be a useful technique for modeling complex nonlinear systems, and has been used with some success in predicting setting, strength, and leachate pH of S/S products [14-17]. This work uses the previously generated data [4] to develop neural network models to predict the concentrations of the Cd, Cr, and Pb in TCLP leachates.

APPROACH

Neural Network Analysis

There are many different types of neural networks. In this work, we used the multilayer perceptron architecture, the most common type for engineering applications. Neural network models were constructed using Version 4.0 of the Trajan Neural Network Simulator [18].

A multilayer perceptron may be thought of as consisting of layers of parallel data processing cells. Neurons in the input layer act only as buffers for distributing input signals to neurons in the hidden layer. Each of these neurons sums up its input signals after weighting them with the strengths of the respective

Table 3. Input and output ranges.

VARIABLE	MATERIAL	MINIMUM	MAXIMUM	AVERAGE
INPUTS	CEMENT (% DRY WT)	5.42	25	4.60
	PSC	0	25	13.81
	BFC	0	25	13.81
	OPC	0	25	13.81
	WASTE (% DRY WT)	67.73	94.45	44.94
	SSFD	0	94.45	82.35
	CSFD	0	94.45	82.35
	LIME (% DRY WT)	0	9.69	1.92
	CaO	0	9.69	1.92
	Ca(OH)₂	0	9.69	1.92
OUTPUTS	TCLP LEACHATE CONCENTRATIONS			
	Cadmium (mg/L)	0.01	14	2.97
	Chromium (mg/L)	0.02	8.7	1.71
	Lead (mg/L)	0.12	223	38.43
	pH	5.8	12.91	9.01

connections from the input layer, and then computing its output as a function of the sum [19]. The differences between the computed output and the target are combined together by an error function to give the network error. The most common error function is the sum of squared errors, where the individual errors of output units on each case are squared and summed together [18]. As a result of training, the neural network will be able to make predictions (e.g., leachate pH and metal concentrations) based on new input data.

To avoid overfitting of the neural network model to the data during iterative training, a separate data set is used to validate the model at intervals during training. Training is stopped when the error for the validation set begins to increase. A third set of independent data is used to test the network after completion of training and validation, to assess its performance on data to which it has never before been exposed.

Data processing

The data set for neural network analysis was based on evaluation of 162 mixes of waste, such as SFD, with cement and lime [20], using the TCLP. The main input variables studied were the quantities of: a) 3 cements—PSC, BFC, and OPC; b) 2 wastes—SSFD and CSFD; and c) 2 types of lime—CaO and Ca(OH)₂. Water content and pH were also used as additional input variables for the prediction of metal concentrations. In early models, water content was not found to be of relevance. Four hidden cells were found to be the optimum number in the best networks constructed, and it's those results that are reported here.

Different neural networks were constructed using these inputs in order to predict: a) leachate pH, and b) concentrations of Cd, Cr, and Pb. Ranges of the input and output variables are given in Table 3. Each product contained only one cement type, one waste type, and one type of lime at a time. All compositions must sum to 100% dry wt. The water-to-solids ratio ranged from

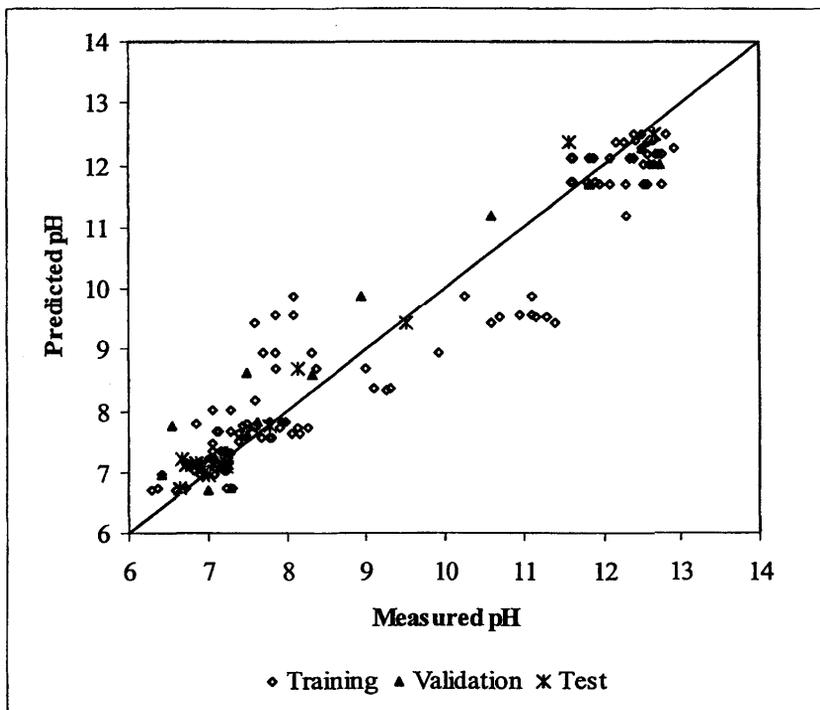


Figure 1. Measured and predicted pH in the leachate.

0.33 to 0.50. One hundred-sixty-two products were formulated in 18 different series (Table 4).

Once the inputs and outputs were defined, the next step was to introduce these variables into the commercial software. The training objective was predicting the metal concentrations in the TCLP leachates, and determining which formulations result in concentrations below the regulatory thresholds. To reach this objective, two different types of neural network were developed:

1. Prediction of TCLP leachate pH and metal concentrations (i.e., regression):

A separate neural network was trained to obtain the concentration of each metal in the leachate. The output variables were introduced numerically, but the metal concentrations were normalized by dividing the concentrations in mg/L by the TCLP limits of 1, 5 and 5 mg/L, for Cd, Cr, and Pb, respectively. The objective was to develop models to predict outcomes for borderline formulations, thus only data points in the range 0.1-10 were retained in the training data set, in order to remove: (i) formulations with high metal concentrations in the leachate, which never fulfilled the TCLP regulation limits, and (ii) formulations with leachate metal concentrations near the detection limits.

After normalization, the number of cases in the training set was different for each metal. For the Cd model, the training, validation, and testing data sets had 118, 10, and 10 cases, respectively. For the Cr model, the training set contained only 39 cases, with 5 cases for validation and 5 cases for testing. Finally, for the Pb model, the training, validation and testing sets contained 98, 10, and 10 cases, respectively. Since pH was not normalized, all cases were available for analysis. Thus, the training set contained 132 cases, with 15 cases for validation and 15 cases for testing.

The training performance was evaluated according to the regression coefficient, r , and examination of the predicted vs. target leachate metal concentrations, and parity graph. Linear regression analysis was also applied to the data to obtain a linear approximation of the leachate pH and metal concentrations, for comparison with the nonlinear neural network models.

Sensitivity analysis of the models was conducted using the Trajan Neural Network Simulator, which analyzes the sensitivity of the model based on error after removing the input variable which sensitivity is intended to check, and the error of the model using all the input variables.

Table 4. Composition of each product series [4].

	COMPOSITION (% DRY WEIGHT)	N° OF SAMPLES
BINARY PRODUCTS	SSFD (5.5-25 %) + PSC (75-94.4 %)	9
	SSFD (5.5-25 %) + BFC (75-94.4 %)	9
	SSFD (5.5-25 %) + OPC (75-94.4 %)	9
	CSFD (5.5-25 %) + PSC (75-94.4 %)	9
	CSFD (5.5-25 %) + BFC (75-94.4 %)	9
	CSFD (5.5-25 %) + OPC (75-94.4 %)	9
TERNARY PRODUCTS	SSFD (5.4-22.6 %) + PSC (67.7-92.2 %) + CaO (2.3-9.7%)	9
	SSFD (5.4-22.6 %) + BFC (67.7-92.2 %) + CaO (2.3-9.7%)	9
	SSFD (5.4-22.6%) + OPC (67.7-92.2%) + CaO (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + PSC (67.7-92.2%) + CaO (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + BFC (67.7-92.2%) + CaO (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + OPC (67.7-92.2%) + CaO (2.3-9.7%)	9
	SSFD (5.4-22.6%) + PSC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9
	SSFD (5.4-22.6%) + BFC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9
	SSFD (5.4-22.6%) + OPC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + PSC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + BFC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9
	CSFD (5.4-22.6%) + OPC (67.7-92.2%) + Ca(OH) ₂ (2.3-9.7%)	9

2. Prediction of qualitative TCLP results (i.e., pass/fail classification):

Additional neural networks were trained to predict whether a formulation would pass or fail the TCLP. For these networks, the output variable was introduced as a binary variable: 1= YES (the product passes the TCLP test) or 0=NO (the product fails the TCLP test).

The model response fell into three different categories:

- *Correct:* the model correctly predicted the product performance
- *Wrong:* the model prediction was incorrect
- *Unknown:* the model was unable to predict the product performance because the numerical prediction was out of the confidence threshold.

This is a two-class classification problem. The two-state variable is assigned a single output unit, which is expected to generate a value of 1.0 for one class, and 0.0 for the other. However, a multilayer perceptron will never generate an exact 0.0 or 1.0 output. In the models used, confidence levels were set that consider all points above 0.95 to belong to one class, and all below 0.05 to

belong to another class. Cases that generate outputs between 0.05 and 0.95 are classified as unknown [18].

For the Cd, Cr, and Pb models, 132 cases were used for training, 15 for validation, and 15 for testing. A final model was trained with the same distribution to simultaneously predict the TCLP performance with respect to all three metals.

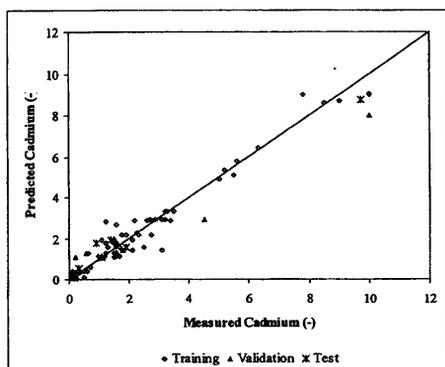
RESULTS

The results obtained with the linear models represented by the correlation coefficients were not good, compared with the nonlinear neural network correlation, as can be observed in Table 5.

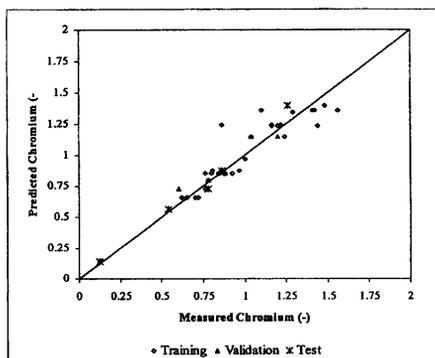
The best leachate pH predictions are shown in Figure 1 and the statistical data for the corresponding neural network are given in Table 5. From this figure, a range of discrepancies between measured and predicted values can be observed for products with the same formulation of dry components.

Table 5. Statistics for prediction of pH and Cd, Cr, and Pb concentrations in the TCLP leachate using both linear polynomial regression and neural network analysis.

REGRESSION COEFFICIENTS	LINEAR MODEL	NEURAL NETWORK					
		ROOT MEAN SQUARED ERROR			CORRELATION COEFFICIENT		
		Training	Verification	Test	Training	Verification	Test
pH	0.861	0.908	0.599	0.334	0.920	0.965	0.987
Cd	0.705	0.424	0.894	0.521	0.982	0.984	0.986
Cr	0.811	0.104	0.0782	0.067	0.947	0.943	0.991
Pb	0.750	0.380	0.233	0.573	0.973	0.988	0.977



(a)

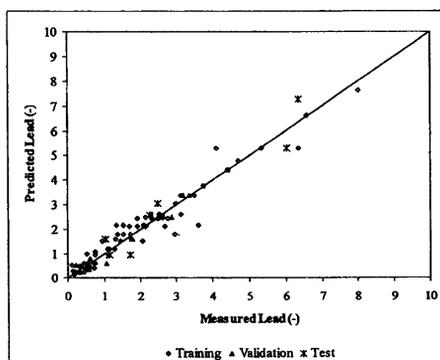


(b)

Figure 2. Measured and predicted (a) cadmium, (b) chromium, and (c) lead, in the leachate.

Sensitivity analysis of this model showed the influence of the variables to be: $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{OPC} > \text{PSC} > \text{BFC} > \text{CSFD} > \text{SSFD}$. The influence of additives and cements depended on their alkalinity. The composition of the cements used can explain the sensitivity order found for the prediction of the leachate pH. BFC contained the higher cement replacement, and therefore had less effect than PSC and OPC (Table 2). CSFD contained larger amounts of CaO and MgO (Table 1) and therefore had a greater effect than SSFD.

Since the best model based on the formulation of the S/S products was able to predict the TCLP leachate pH (Figure 1), and considering the nonlinear relationship between the leachate pH and the leachate metal concentration, it was expected that neural network models could be developed to predict the TCLP metal concentrations based on the formulation of the S/S product. Indeed, the quantitative prediction for the concentrations of Cd, Cr, and Pb using the seven input variables related to the product formulation shown in Table 5 and Figures 2a, b, and c, was satis-



(c)

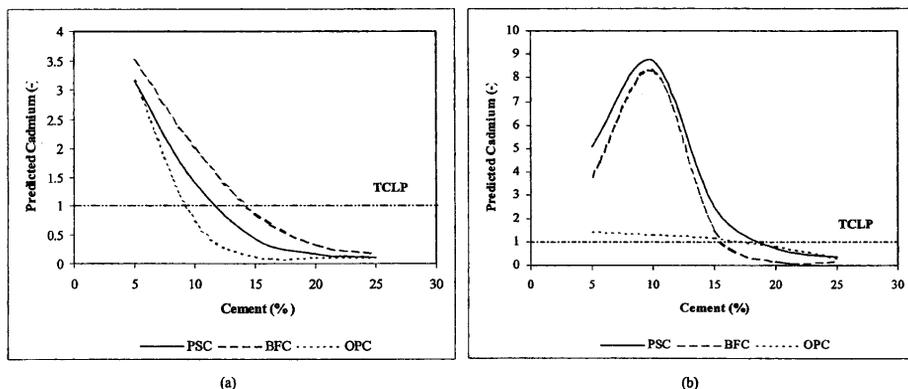
factory, even better than that obtained using the leachate pH as an additional input (Table 6).

This result can be explained by taking into account the greater error associated with the prediction of pH as a function of the formulation. The experimental

Table 6. Correlation coefficients for prediction of Cd, Cr, and Pb concentrations in the TCLP leachate using leachate pH as an additional input variable.

METAL	INPUT VARIABLES		CORRELATION COEFFICIENTS		
	Type	Number	Training	Verification	Test
Cd	Formulation* + pH	8	0.951	0.976	0.995
Cr	Formulation* + pH	8	0.933	0.993	0.941
Pb	Formulation* + pH	8	0.947	0.955	0.952

* S/S product formulation variables: 3 cements, 2 wastes, and 2 limes.



Figures 3a and b. Simulation of cadmium concentration in the leachate for the products: (a) SSFD + cement, and (b) CSFD + cement.

error for pH measurement may be responsible for the worse metal concentration predictions when pH was included as an input variable. This is an interesting finding for the applicability of the model, since it is desirable to be able to predict the TCLP metal concentrations of S/S products without performing the TCLP test and measuring the leachate pH.

For prediction of leachate metal concentrations, the waste content had more influence than any other variable. Although the order of the binders changed, depending on the predicted metal, the ranking of effects was approximately: CSFD > SSFD > OPC > PSC > BFC > CaO > Ca(OH)₂.

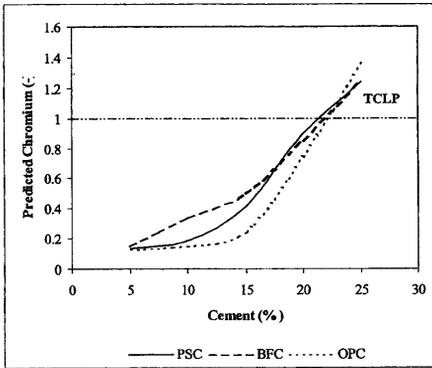
The qualitative model predictions of performance with respect to the TCLP threshold values for each metal are shown in Table 7. Good predictions were obtained, between 85.7 and 100% of the cases being correctly predicted.

When the neural network was trained to predict the performance with respect to all three metals, its accuracy declined. The percentage of cases in which all the metals were predicted accurately are given in Table 7. Depending on the set, between 73 and 78% of the cases were correctly predicted.

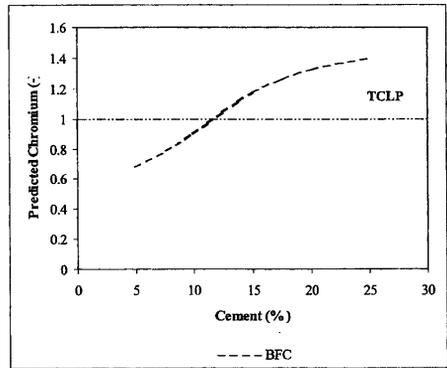
The influence of the seven input variables was similar in all models: SSFD ≈ CSFD > OPC > BFC > PSC > CaO > Ca(OH)₂. Thus, the amount of waste in the product is the most important variable for predicting compliance of a stabilized steel dust with the TCLP test. As can be observed, this ranking was quite similar to the one obtained for the quantitative model.

DISCUSSION

The neural network models trained using the previously generated data set were also used to study how much influence stabilized steel dust formulation had



(a)



(b)

Figures 4a and b. Simulation of chromium concentration in the leachate for the products: (a) SSFD + cement, and (b) CSFD + cement.

on its TCLP test performance. Prediction results for leachate metal concentrations of each metal in the leachate are shown in Figures 3, 4, and 5. In these figures, the normalized TCLP threshold for each metal has been shown as a horizontal dotted line with a value of 1.

Figures 3a and b show the predicted Cd concentrations in the leachate for the mixes of SSFD and CSFD with each cement, respectively. As can be observed, OPC might be preferred for stabilization of SSFD wastes, because a lower amount is required to achieve a Cd concentration that passes the TCLP, although the three cements follow a similar trend. Depending on the type of cement, between 10 and 15% of binder is needed to stabilize the waste to avoid exceeding the TCLP limit for Cd.

In the case of CSFD, the curves for the mixes of the waste with PSC and BFC start with a strange change of slope because metal concentration in the leachate increases while the amount of waste decreases. It is possible that the data preprocessing resulted in an insufficient number of training cases to define the system at low cement additions.

At concentrations below the regulatory limit, the three mixes followed approximately the same behavior. However, the amount of cement necessary to stabilize the waste was higher than that for the waste SSFD because its metal concentration was also higher. Approximately 18% cement is needed to stabilize the CSFD waste to pass the TCLP.

For the Cr concentration model, data pre-processing resulted in removal of many cases that were out of the 0.1-10 range and, therefore, a more limited range of mixes was represented in the training data. The situation of Cr is different from the other two metals, Cd and Pb. In the characterization of both foundry steel dusts, SSFD and CSFD, the concentration of Cr detected in the leachate was 0.02 mg/L (pH=6.5) [20], so the TCLP regulatory limit (5 mg/l) was not exceeded. However, it was observed that, due to the addition of

alkaline cement and additives, the pH was raised, which also increased the soluble concentration of Cr. Thus, the model effectively predicts the maximum amount of cement that it is possible to add without exceeding the TCLP limit for Cr.

Figure 4 shows the influence of the cement on the leaching of Cr from products containing SSFD + cement (Fig. 4a), and CSFD + cement (Fig. 4b). For SSFD, independent of the cement used, the maximum percent of cement that can be added is approximately 23%. In the case of CSFD, the maximum percent is close to 10%.

Some authors [21] point out the difficulty of the control of Cr mobility at certain pH values because it may occur in oxidation states III and VI. Cr(VI) is very soluble in the pH range 6-14, whereas Cr(III) is insoluble in this range.

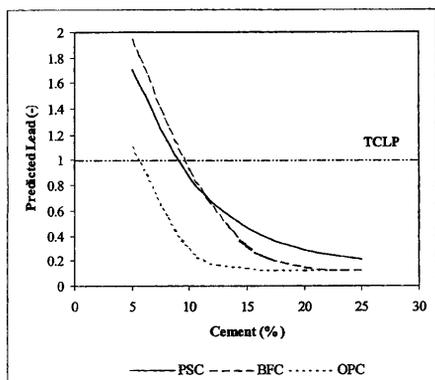
The alkaline character of the product provided by the cement content increases the pH, and the solubility of Cr(VI) [22]. The Cr behavior found in Figure 4 seems to be related to the existence of Cr(III) and Cr(VI) in both wastes [23]. So, only minor amounts of cement may be used to avoid higher concentrations of Cr in the leachate.

Finally, for the Pb model, Figure 5a shows the predictions for the mixes of SSFD with each cement. Less OPC is required to pass the TCLP, allowing a maximum of 94.5% of waste in the mix. On the other hand, Figure 5b shows the predicted concentrations for the waste CSFD with each cement. The plots for both PSC and BFC follow a similar initial behavior as the Cd, again due to limited number of training cases available. As was the case for the SSFD, OPC allows the highest waste dosage, i.e., approximately 92.5%.

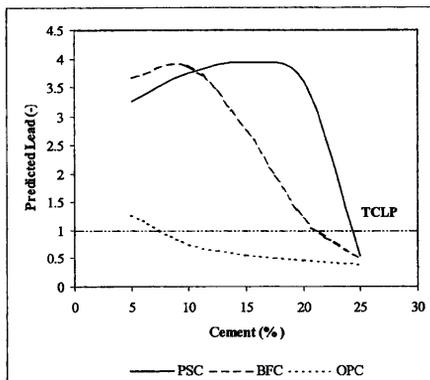
The qualitative modeling results also allow the user to determine the maximum amount of waste in the solidified/stabilized product that fulfills the TCLP limits. In this case, the formulation of the product is introduced and the output of the trained neural network indicates if the metal concentration in the leachate is below the TCLP limit.

Table 7. Statistics for prediction of pass/fail of TCLP, for Cd, Cr, and Pb.

	CADMIUM			CHROMIUM			LEAD			THREE METALS		
	Training	Validation	Test	Training	Validation	Test	Training	Validation	Test	Training	Validation	Test
% Correct	93.2	85.7	100	94	100	100	95.5	100	86.7	78	73	73
% Wrong	2.25	0	0	0	0	0	4.54	0	6.67	-	-	-
% Unknown	4.5	14.3	0	6	0	0	0	0	6.67	-	-	-



(a)



(b)

Figures 5a and b. Simulation of lead concentration in the leachate for the products: (a) SSFD + cement, and (b) CSFD + cement.

For example, if a product whose composition is 90% SSFD and 10% BFC is introduced into the neural network, the answer would be that both Cr and Pb concentrations in the leachate are under the TCLP limits, but that the Cd concentration is not. Different maximum percents of waste are obtained depending on the metal. For Cd, the use of additives allows a higher amount of waste in the product. For CSFD, the highest amount (82.5%) of waste is reached when it is mixed with 10% of any cement and 7.5% of additive. For SSFD, it is possible to add 87.5% of waste with 10% and 2.5% of cement and additive, respectively.

For Cr and Pb, the additives do not improve the stabilization of the metals. The highest waste dosages are reached with cement-only mixes. For Cr, the maximum percent of cement is 15% of OPC, regardless of waste type because both CSFD and SSFD contain similar concentrations of this metal. In the case of Pb, the SSFD contains the half amount of Pb as CSFD and it allows the cement requirements to be reduced—10% of cement for SSFD and 15% for CSFD.

Formulations that pass the TCLP for all metals at the same time can be found by using the qualitative model constructed to predict S/S product performance with respect to all three metals. Since the effect of the

amount of cement on the leaching of Cr is opposite to that of Cd or Pb, few formulations that pass the TCLP for all three metals are found. For example, 80% CSFD and 20% BFC; or 90% SSFD, 5% BFC, and 5% CaO.

CONCLUSIONS

Neural network analysis was used to model the nonlinear dependency of TCLP leachate pH and metal concentrations on the formulation for stabilized/solidified steel foundry dusts. Accurate models have been constructed to predict the concentrations of Cd, Cr, and Pb, and the leachate pH based on the formulation of the stabilized products. The models for metal concentration predictions have been trained introducing only the formulation of the stabilized products, concluding that it is possible to obtain accurate predictions without using pH data.

In the prediction of metals concentrations, the variables with the most influence is the waste in the formulation. Cement and additives seem to have the main influence in the pH prediction.

The models can be used to simulate new products to determine their behavior in the TCLP. For the present data set, OPC was found to be the best cement for solidifying/stabilizing both wastes (SSFD and

CSFD), allowing up to 90% of waste in the formulation. However, in the case of Cd, the use of lime improves the stabilization process because of its insolubility at very high pH. Pass/Fail neural network models for qualitative classification of TCLP results produced correct results between 85.7% and 100% of the time.

The obtained models constitute a good representation for two specific steel foundry dust wastes. Applying neural network analysis to the prediction of the TCLP of toxic elements in cement/EAFD products seems to be a useful way to optimize solidification/stabilization processes, particularly with the difficulties in applying mechanistic models for the prediction of toxic elements in S/S products.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully thank Dr. Julia Stegemann, Coordinator of the Brite-Euram Project BRRT-CT98-5055, "Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement/Waste Systems," for her revision and comments.

LITERATURE CITED

1. **Conner, J.R.**, "CFS Processes," *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, pp 314-334, 1990.
2. **Barth, E.F., et al.**, "Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes," *Pollut. Technol.*, 186, pp 54-79, 1990.
3. **Andrés, A. and J.A. Irbien**, "The Influence of Binder/Waste Ratio on Leaching Characteristics of Solidified/Stabilized Steel Foundry Dust," *Environ. Technol.*, 15, pp 343-351, 1994.
4. **Andrés, A., et al.**, "Characterization of Toxic Wastes, Application to Steel-Foundry Dust," *Fresen. Environ. Bull.*, 1, pp 172-177, 1992.
5. European Economic Community (EEC), "Council Decision of 22 December 1994 Establishing a List of Hazardous Wastes Pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on Hazardous Waste," *Official Journal L356*, 37, 94/904/EC, 1994.
6. European Commission, "Commission Decision of 3 May 2000 Establishing a Single Community List Which Integrates the List of Hazardous Waste Laid Down in Decision 94/904/EC and the List of Waste Laid Down in Decision 94/3/EC," *Official Journal L226*, 2000/532/EC, 2000.
7. U.S. Environmental Protection Agency, Title 40, Code of Federal Regulations (CFR), Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste," p 61, July 1999.
8. **Andrés, A., et al.**, "Metal Lixiviation of Steel Foundry Dust," *Chemistry for Protection of the Environment*, 42, pp 781-787, 1991.
9. **Andrés, A. and J.A. Irbien**, "Study of Solidification/Stabilization Process of Steel Foundry Dust Using Cement-Based Binders: Influence of the Processing Variables," *Waste Manage. Res.*, 12, 5, pp 405-415, 1994.
10. "Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)," *Federal Register*, 51, 216, pp 40643-40645, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, November 1988.
11. **Bishop, P.L.**, "Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes," *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 5, 2, pp 129-143, 1988.
12. **Conner, J.R. and S.L. Hoefner**, "A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology," *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 28, 4, pp 397-462, 1998.
13. **Van der Sloot, H.A., et al.**, "Similarities in the Leaching Behaviour of Trace Contaminants from Waste, Stabilized Waste, Construction Materials and Soils," *Sci. Total Environ.*, 178, pp 111-126, 1996.
14. **Stegemann, J.A. and N.R. Buenfeld**, "Neural Network Modeling of the Effects of Inorganic Impurities on Calcium Aluminate Cement Setting," *Adv. Cem. Res.*, 13, 3, pp 101-114, 2001.
15. **Stegemann, J.A. and N.R. Buenfeld**, "Prediction of Unconfined Compressive Strength of Cement Paste with Pure Metal Compound Additions," *Cem. Concr. Res.*, in press, 2002.
16. **Stegemann, J.A. and N.R. Buenfeld**, "Neural Network Prediction of Unconfined Compressive Strength of Cement Pastes Containing Industrial Wastes," submitted to *Waste Manage.*, Reference #10521-822, 2001.
17. **Stegemann, J.A. and N.R. Buenfeld**, "Prediction of Leachate pH for Cement Paste Containing Pure Metal Compounds," *J. Hazard. Mater.*, 90, 2, pp 169-188, March 2002.
18. *Trajan Neural Networks User Manual, Version 4.0 for the Windows Operating System*, Trajan Software Ltd., 1999.
19. "An Introduction to Artificial Neural Networks," Chapter 1, *Neural Network for Chemical Engineers, 1st Edition*, A.B. Bulsari, Editor, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
20. **Andrés, A.**, "Caracterización e Inertización de Residuos Industriales: Polvo de Acería," Doctoral Thesis, Pais Vasco University, 1992.
21. **Thompson, M. and R.E. Connick**, "Hydrolytic Polymerization of Chromium (III), two Dimeric Species," *Inorg. Chem.*, 20, pp 2279-2285, 1981.
22. **Zamorani, E., et al.**, "Physical Properties Measurements and Leaching Behaviour of Chromium Compounds Solidified in a Cement Matrix," *Nucl. Chem. Waste Manage.*, 8, pp 239-245, 1988.
23. **Jacobs, J.H.**, "Treatment and Stabilization of a Hexavalent Chromium Containing Waste Material," *Environmental Progress*, 11, 2, pp 123-126, May 1992.



Neural network prediction of unconfined compressive strength of coal fly ash–cement mixtures

Marta Sebastián, Iñaki Fernández Olmo, Angel Irabien*

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSIyT, Universidad de Cantabria, Avda de los Castros, s/n. 39005 Santander, Spain

Received 19 March 2002; accepted 9 January 2003

Abstract

Addition of coal fly ash is a common practice in cement and concrete; an important amount of information can be found in the literature of the unconfined compressive strength (UCS) of these products. Prediction of mechanical properties such as UCS of cement-based pastes, mortars and concrete containing coal fly ash has been done using neural network analysis (NNA) based on the Trajan Neural Network Simulator. The application of NNA has been able to identify the main variables showing an influence on UCS, and the best model to describe UCS with a root mean squared error of 6 MPa for all formulations and 5.5 MPa when formulations are restricted to the maximum addition of coal fly ash established in the European Standards (35% for cement and 55% for concrete). These results allow a good description of the experimental data for the European limits based on cement and concrete, where UCS ranges between 32.5–52.5 MPa and 12–60 MPa, respectively.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Cement; Concrete; Fly ash; Compressive strength; Neural network analysis

1. Introduction

Cement-based pastes, mortars and concrete are a complex mix of hydraulic, pozzolanic, reactive and inert materials with water. The influence of the types and dosage of components in the mechanical properties of the hardened products has been extensively reported in the literature [1–4]. The water-to-cement ratio, the types, dosage and particle size of coarse and fine aggregates, the types and dosage of additives, and the partial replacement of cement by mineral admixtures affect the unconfined compressive strength (UCS) at a given sample age.

Examples of mineral admixtures are natural pozzolans, coal fly ash and silica fume. Coal fly ash is the most common pozzolan in cement and concrete. Coal fly ash is encoded in the European Waste Catalogue as 10 01 02 (10 01 Power stations and other combustion plants; 02 coal fly ash) [5], but commercially available fly ash can be obtained from thermal power plants [6].

The present use of coal fly ash is mainly based on its pozzolanic properties, meaning that it will form cementitious compounds when in a finely divided form and in the presence

of water, it combines with calcium hydroxide. In practice, it also can be used as aggregate in cement and concrete making them stronger, more durable and easier to work with. In addition, the utilisation of fly ash avoids the disposal of large amounts of material simplifying the environmental waste management [7]. At early ages, the strength of concrete with fly ash is lower than the strength for ordinary concrete, however, for larger ages, concrete with fly ash shows higher strengths [8].

According to ASTM [8], there are two main types of coal fly ash:

- Class F: fly ash that is produced from the burning of anthracite or bituminous coal, it is typically pozzolanic and has low lime content.

Table 1
Properties of coal fly ash for cement addition [9]

Properties	Siliceous coal fly ash (V)	Calcareous coal fly ash (W)
Loss of ignition (wt.%)	< 5.0	< 5
Reactive CaO (wt.%)	< 10.0	> 10.0
Free CaO (wt.%)	< 1.0	–
Reactive SiO ₂ (wt.%)	> 25	–
Stability (mm)	< 10	< 10

* Corresponding author. Tel.: +34-942-201597.
E-mail address: irabienj@unican.es (A. Irabien).

Table 2
Properties of coal fly ash for concrete addition [10]

Properties	Values
Loss of ignition (wt.%)	<5.0
Chloride (wt.%)	<0.10
Free CaO (wt.%)	<1.0
SO ₃ (wt.%)	<3.0
Stability (mm)	+1.0
Activity rate (%)	
28 days	>75
90 days	>85

- Class C: fly ash that is produced from the burning of lignite or subbituminous coal. In addition to having pozzolanic properties, it also has some self-cementing properties. It presents high lime content.

A classification of coal fly ash is also made by the European Standards: siliceous coal fly ash (V), equivalent to type F, and calcareous (W), equivalent to type C. The addition of coal fly ash to cement and concrete is regulated in Europe according to Norms. Table 1 shows the properties that fly ash must have to be a component of cement according to EN 197-1:2000 [9]. On the other hand, the dosage of fly ash to cement may be between 6% and 55% weight (EN 197-1:2000) [9].

Table 3
Summary of variables and data

Variable	No. data	Range of the variable (%)
<i>Cements</i>		
Blended cement	57	8.7–80
Calcium aluminate cement	29	16–90
Ordinary Portland cement	541	2.86–90
Other cement	22	20–69.2
Rapid hardening Portland cement	27	13.7–90
Sulphate resisting Portland cement	36	15.3–90
<i>Fly ashes</i>		
Coal fly ash—ASTM C618 Class C	107	2.45–92.3
Coal fly ash—ASTM C618 Class F	112	2.9–92.3
Coal fly ash—Unspecified type	493	1.3–95
<i>Water</i>		
Added water	609	0.5–70
Total water	103	5.17–81.8
<i>Additives</i>		
Air-entraining agent	14	0.012–0.06
Clay	27	1–22
Coal bottom ash	17	30–51.4
Gypsum/hemihydrate	19	0.4–36
Hydrated lime—Ca(OH) ₂	11	9–14.5
Plasticizer/superplasticizer/ water reducer	105	0.04–2
Silica fume	22	0.7–6.3
<i>Aggregates</i>		
Coarse aggregate	175	30–54.5
Fine aggregate	380	24.4–77.8

Table 4
Lumped variables for 10 input variables

Input variable	Sum of	No. of cases
1. Ordinary Portland cement		541
2. Other cements	Blended cement Calcium aluminate cement Other cement Rapid hardening Portland cement Sulphate resisting Portland cement	171
3. Coal fly ash—ASTM C618 Class C		107
4. Coal fly ash—ASTM C618 Class F		112
5. Coal fly ash—Unspecified class		493
6. Added water		609
7. Total water		103
8. Additives	Air-entraining agent Clay Coal bottom ash Gypsum/hemihydrate Hydrated lime—Ca(OH) ₂ Plasticizer/superplasticizer/ water reducer Silica fume	215
9. Coarse aggregate		175
10. Fine aggregate		380

For concrete composition, fly ash characteristics are given in Table 2 (EN 450) [10]. The amount of fly ash used to replace cement in concrete may be between 15% and 35% of the total cementitious material. (EU Directive 98/34/CE) [11]. In some cases, the dosage of different additives to cement and concrete is due to strength requirements. According to the European Norm EN 196-1:1995 [12], the cement–concrete normal strength is defined as the UCS measured at 28 days. The UCS is regulated depending on the mixture (cement or concrete). For cementitious mixtures, the UCS ranges between 32.5 and 52.5 MPa (EN 196-1:1995) [12]. In the case of concrete, the specified strength may be between 12 and 60 MPa (ENV 206:1990) [13].

Different methods can be used to model the UCS of cements and concretes as a function of the mixture composition. There are semi-empirical models to predict

Table 5
Lumped variables for five input variables

Variable	No. data	Range of the variable (%)
Cement	712	2.86–90
Fly ashes	712	1.3–95
Water	712	0.5–81.8
Additives	181	0.012–51.4
Aggregate	397	30–77.8

Table 6
Statistics for prediction of 28-day UCS

Regression coefficients	Linear model	Neural network					
		Root mean squared error			Correlation coefficient		
		Training	Verification	Test	Training	Verification	Test
20 Input	0.77	5902.8	6948.7	7067.9	.962	.952	.944
10 Input	0.57	6895	8038.5	8001.3	.948	.935	.934
5 Input	0.47	12,275.2	14,343.1	9995	.820	.789	.890

cement or concrete UCS depending on the age [8,14] when the composition of the mixtures includes few components. However, when the number of components increases, the relationship between variables is complex and the use of a nonlinear modeling approach is required. Neural network analysis (NNA) has been shown to be a useful technique for modeling complex nonlinear systems, and it has been used with some success in predicting setting, strength and leachate pH of S/S products. This technique has been also applied to the prediction of cement and concrete strength. Lai and Serra [15] develop a neural network model for predicting the strength of concrete using seven quantitative variables of composition (amount of fine and coarse sand, fine and coarse aggregate, cement, water and superplasticizer), and the type of cement as qualitative variable. The strength prediction performance was within 5%. More recently, Stegemann and Buenfeld [16] used NNA for constructing models of UCS of cement pastes containing metal species. The root mean squared error in the prediction of UCS was 7.6 MPa, which is within the interlaboratory error.

This work uses available data from the literature to test neural network models in order to predict the UCS in fly ash-based cement and concrete.

2. Neural network analysis

There are many different neural networks. In this work, the multilayer perceptron architecture, which is the most common for engineering applications, was used. Neural network models were constructed using Version 4.0 of the Trajan Neural Network Simulator [17].

A multilayer perceptron may be thought of as consisting of layers of parallel data processing cells. Neurons in the input layer only act as buffers for distributing the input signals to neurons in the hidden layer. Each neuron in the hidden layer sums up its input signals after weighting them with the strengths of the respective connections from the input layer and computes its output as a function of the sum. The differences between the computed output and the target are combined together by an error function to give the network

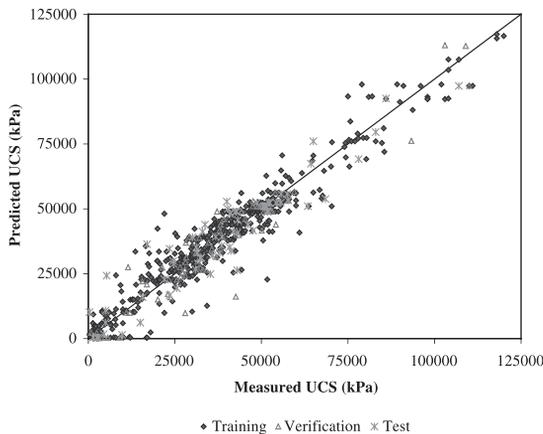


Fig. 1. Parity plot for the UCS prediction with 20 input variables.

Table 7
Sensitivity rank for prediction of 28-day UCS

Sensitivity analysis rank	Number of variables		
	20 variables	10 variables	5 variables
1	Added water	Other cements	Cement
2	Fine aggregate	Fine aggregate	Aggregate
3	Coarse aggregate	OPC	Water
4	OPC	Additives	Additives
5	Total water	Coarse aggregate	Fly ash
6	Coal fly ash Type F	Added water	–
7	Sulphate resisting Portland cement	Total water	–
8	Gypsum	Coal fly ash Type C	–
9	Coal fly ash unspecified type	Coal fly ash Type F	–
10	Coal bottom ash	Coal fly ash unspecified type	–
11	Calcium aluminate cement	–	–
12	Rapid hardening Portland cement	–	–
13	Blended cement	–	–
14	Coal fly ash Type C	–	–
15	Plasticizer/superplasticizer	–	–
16	Hydrated lime—Ca(OH) ₂	–	–
17	Clay	–	–
18	Other cement	–	–
19	Silica fume	–	–
20	Air-entraining agent	–	–

error. The most common error function is the sum of squared errors, where the individual errors of output units on each case are squared and summed together. As a result of training, the neural network will be able to make predictions (e.g., UCS) based on new input data [18].

To avoid overlearning or overfitting of the neural network during training, some of the cases are reserved, comprising

the verification set, and used to keep an independent check of the progress of the algorithm. Training of the neural network is stopped when the error for the verification set begins to increase. The most interesting property of a network is its ability to generalize new cases. For this purpose, an independent data set is used to test the neural network and check its performance with data which have not been used in the training and verification. When verification and test errors are reasonably close together, the network is likely to generalize well [17].

NNA was used to construct models of UCS as a function of mix composition using existing data from literature studies [4,6,7,14,19–54] of products containing at least: cement (different types of cement have been taken into account), water (added or total) and coal fly ash (Class C, Class F or unspecified class). The models were able to describe the nonlinear relationship between UCS and the mix composition. UCS data were only considered at 28 days of curing in order to compare them with EN Standards, which state the minimum UCS to be fulfilled at 28 days.

The data set for NNA was obtained from a references list of properties of cement-based formulations. From the 1816 formulations extracted from this list containing coal fly ash and cement, 1345 have been measured for strength at 28 days. In addition to coal fly ash and cement, 453 of these products also contain another waste, being the aim of these formulations the use of coal fly ash as binder in the stabilization/solidification of these wastes; therefore, they have not been considered in this study. Finally, 180 products do not show the water content. According to these restrictions, 712 products from references [4,6,7,14,19–54] were used in the prediction of the UCS as a function of mix composition.

The studied component are summarised in column 2 of Table 3 with the number of products containing the com-

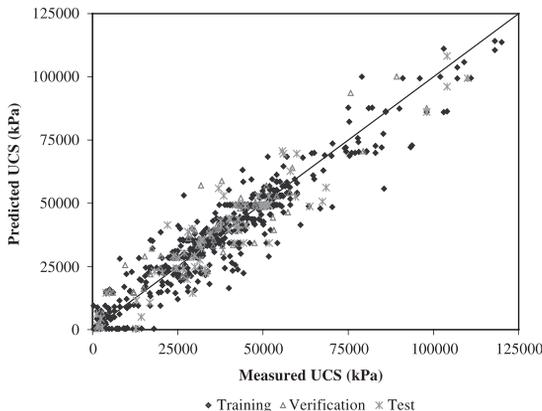


Fig. 2. Parity plot for the UCS prediction with 10 input variables.

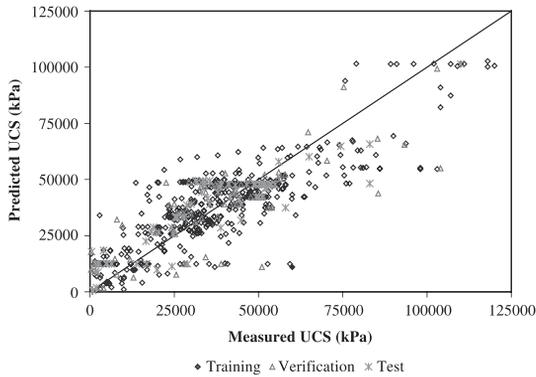


Fig. 3. Parity plot for UCS prediction with five input variables.

ponent in column 3 and the maximum and minimum value of the variable when it is different than zero in column 4. The product formulation must sum 100% dry wt. The output variable, UCS, ranges from 0.327 to 120 MPa.

Once the input and output variables were defined, the next step was the introduction of values of the selected variables in the commercial software. The training objective was the prediction of the UCS of the products at 28 days of curing as a function of the mix composition. Due to the difficulties to fit the curing conditions from the literature data, it has not been possible to introduce this variable into the neural network models. To reach this objective, three different neural networks were developed.

2.1. Selection of input variables: lumping of variables

The first neural network model was built using the 20 variables of composition given in Table 3 as input variables. Simpler neural networks were also constructed lumping some input variables after consideration of:

- *Sensitivity analysis*: the variables which had less influence in the training of 20 inputs developed before were grouped.
- *Number of cases*: the input variables included in few products were grouped with similar variables in such a

way that the new lumped input variables were included in at least 100 formulations.

The input variables used for this training are reported in Table 4. Column 2 indicates the variables grouped to form the input variable given in column 1. As it can be observed, in this case 10 input variables were used to predict UCS.

An even simpler analysis was done where the input variables were taken in five groups indicated in column 1 of Table 3. These groups describe the usual components of cement and concrete without the specification of additives or aggregates. The characteristics of these groups are shown in Table 5. For the UCS prediction in the three models, the data set was divided to develop the training as follows: 572 cases for training, 70 cases for verification and 70 cases for test.

The training performance was evaluated according to the regression coefficient, *r*, and examination of the predicted versus target UCS (parity graph). Linear regression analysis was also applied to the data to obtain a linear approach to UCS, for comparison with the nonlinear neural network models.

Sensitivity analysis of the models was performed using the Trajan Neural Network Simulator, which studies the error of the model after removing the input variable, which

Table 8 Statistics for prediction of 28-day UCS products restricted to the EN Norms

Regression coefficients	Linear model	Neural network					
		Root mean squared error			Correlation coefficient		
		Training	Verification	Test	Training	Verification	Test
15 Input	0.75	5364	5782	5847	.957	.955	.965
9 Input	0.56	6233	6806	4957	.945	.930	.974
5 Input	0.42	9659	9996	12,760	.862	.867	.815

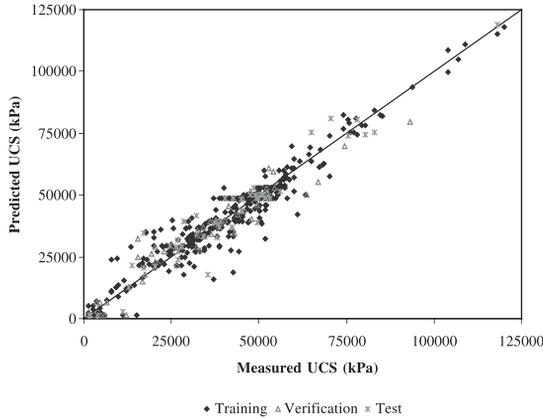


Fig. 4. Parity plot for UCS prediction with 15 input variables (products restricted to EN Norms).

sensitivity is intended to check, and the error of the model using all the input variables.

3. Results

The fitting of the linear models taken as reference was not as good as those obtained with the nonlinear neural network, as it is shown in Table 6. The root mean squared error of the best neural network model is around 6 MPa for a training developed using 20 input variables, as it is shown in Fig. 1 and the statistics for the corresponding neural network are given in Table 6. From this figure important discrepancies between measured and predicted values can be observed for products with low UCS values. The root mean squared error of 6 MPa is important at low UCS, but may be considered in the range of experimental error for high UCS.

Sensitivity analysis of this model shows the following influence of the variables: added water > fine aggregate ≈ coarse aggregate > OPC > total water > coal fly ash type F > sulphate resisting Portland cement > gypsum > coal fly ash unspecified type > coal bottom ash. According to the sensitivity analysis (see Table 7), it can be observed that the variables which have less influence in the prediction of the UCS are the additives, being water, aggregates and OPC as the main variables.

The number of variables has been lumped to 10 in order to have the new lumped input variables contained in at least 100 formulations; the results of these models are shown in Fig. 2 and the statistics in Table 6. The regression coefficients are compared with the 20 input variables training; it can be observed that they are in the same range and the lumping of variables was not a big influence on the statistics. However, the regression coefficient using linear analysis was only .57, a value much lower than that obtained for 20 inputs.

The sensitivity analysis in this case is given by the next series of variables: other cements > fine aggregate > ordinary Portland cement > additives > coarse aggregate > added water > total water > coal fly ash type C > coal fly ash type F > coal fly ash unspecified type. The cements are still the main variables, however, for this case, additives present a higher rank in the sensitivity analysis. This fact could be due to the lumping of these variables, which increases the number of cases and is added to the influence of these variables.

Finally, the input variables were lumped in five types as it is shown in Table 5. The results for the UCS prediction are given in Table 6 and Fig. 3. For this training, the regression coefficients are lower than that found for the previous neural

Table 9
Sensitivity rank for prediction of 28-day UCS products restricted to the EN Norms

Sensitivity analysis rank	Number of variables		
	15 variables	9 variables	5 variables
1	Added water	Fine aggregate	Aggregate
2	Fine aggregate	Added water	OPC
3	Coarse aggregate	Coarse aggregate	Additives
4	OPC	OPC	Water
5	Total water	Additives	Fly ash
6	Coal fly ash Type F	Total water	–
7	Gypsum	Coal fly ash	–
		unspecified type	
8	Plasticizer/ superplasticizer	Coal fly ash	–
		Type F	
9	Coal fly ash	–	
	unspecified type		
10	Coal bottom ash	–	–
11	Coal fly ash Type C	–	–
12	Air-entraining agent	–	–
13	Hydrated lime—Ca(OH) ₂	–	–
14	Silica fume	–	–
15	Clay	–	–

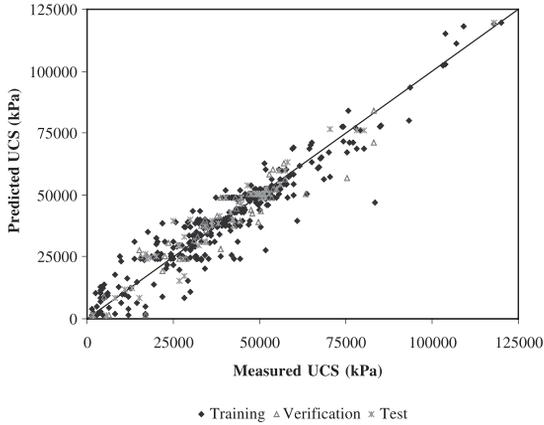


Fig. 5. Parity plot for UCS prediction with nine input variables (products restricted to EN Norms).

networks, the reduction of the input variables to five does not give appropriate results for the prediction of UCS, showing that the complexity of the system cannot be described by five variables.

3.1. Prediction of UCS: mixtures restricted to European Norms

Following the results of the neural network training for the prediction of UCS, it can be observed that the best results are found when the 20 input variables are taken into account or by a 1/2 reduction (10 input variables). However,

the results are not good enough when the number of input variables decreases to 5. Another possibility to simplify the system is attending to the maximum content of coal fly ash allowed in the European Norms for common cements and concrete [9,11].

Following these Norms, the products that do not contain Portland cement or with fly ash exceeding the maximum amount specified in the standards (>35% for cements and >55% for concretes) are excluded from the data set. New neural networks models are constructed to predict the UCS of mixtures with fly ash content below 35% for cements and 55% for concretes. Now, the data set is based on 489

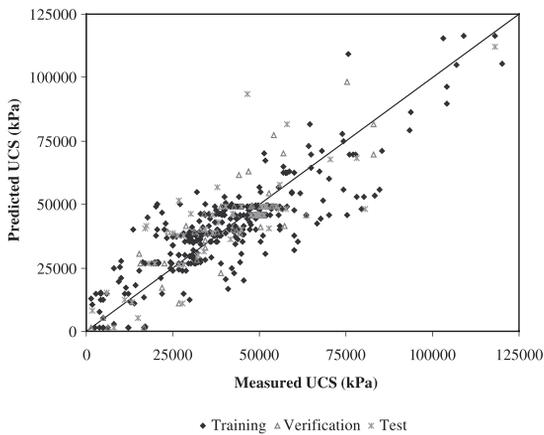


Fig. 6. Parity plot for UCS prediction with five input variables (products restricted to EN Norms).

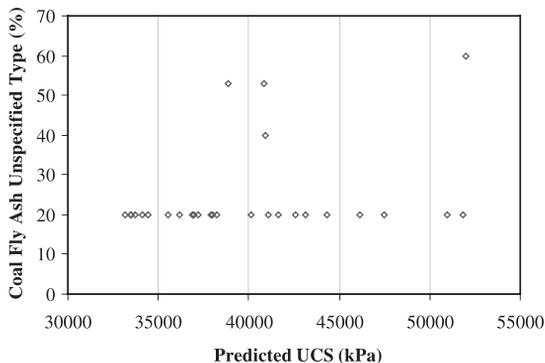


Fig. 7. Influence of fly ash addition on the predicted UCS of cement pastes (coal fly ash unspecified type).

products divided in: 389 cases for training, 50 cases for verification and 50 for testing.

A neural network with 15 input variables was trained after removing the following variables: blended cement, calcium aluminate cement, other cement, rapid hardening Portland cement and sulphate resisting Portland cement (Table 3). The statistical results obtained for this new training are given in Table 8 and Fig. 4 shows the parity graph. As it can be observed, the correlation coefficients are as high as those obtained with 20 input variables (Table 6). However, in this case, the prediction of low values of UCS is better than the prediction with 20 input variables due to the reduction of the root mean squared error to 5.5 MPa, resulting from the removal of mixtures out of regulation. Now, the output variable range is from 1.24 to 120 MPa.

The sensitivity analysis of this model is shown in Table 9; the main 10 variables are: added water>fine aggregate

te ≈ coarse aggregate>OPC>total water>coal fly ash type F>gypsum>plasticizer/superplasticizer>coal fly ash unspecified type>coal bottom ash. Cements except ordinary Portland cement have been removed from the input variables leading to a new order in the sensitivity analysis, where some additives show an important influence.

A second simplification is made following the same criteria, the nine input variables are the ones referred in Table 4 excluding the group called “Other Cement.” From these nine input variables, different neural networks were built, with the best statistical results given in Table 8; Fig. 5 shows the parity graph. The correlation coefficients for nine variables and the correlation coefficients for 15 inputs are quite similar and the obtained results are not affected by the lumping of variables.

The sensitivity analysis in this case is given by the next series of variables: fine aggregate>added water>coarse

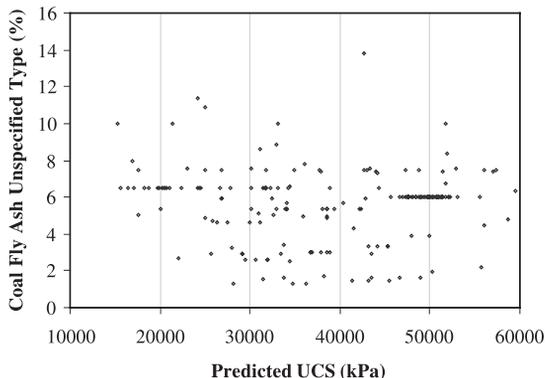


Fig. 8. Influence of fly ash addition on the predicted UCS of concrete (coal fly ash unspecified type).

aggregate>ordinary Portland cement>additives>total water>coal fly ash unspecified type>coal fly ash type F>coal fly ash type C. Following the sensitivity analysis, it should be noted that the variable coal fly ash has usually little influence.

Finally, input variables were lumped in five groups: additives, aggregates, fly ashes, ordinary Portland cement and water, and a new neural network was constructed. Results of this model are given in Table 8 and Fig. 6. As it happens when cements and all fly ash dosages were taken into account, the simplification to five input variables affects statistical results to a great extension, with the correlation coefficients much lower than in the training for 15 and 9 input variables.

However, the influence of the five input variables was similar: aggregate>ordinary Portland cement>additives>water>fly ash. Once again, the aggregates were the most important variable, with fly ash being the least important. The lack of influence of the amount of fly ash in the formulation of cement pastes and concretes on the 28-day UCS is clearly shown in Figs. 7 and 8, where the neural network-based predicted UCS of cements (Fig. 7) and concretes (Fig. 8) containing coal fly ash is plotted. The strength requirements for cement and concrete can be fulfilled by products containing different amounts of coal fly ash, the strength being determined by other compositional variables.

4. Conclusions

Several authors [1–4,7] point out the influence of the composition variables in the UCS of a cement or concrete. NNA was used to model the complex relationship between cement or concrete composition and the UCS of the mixture when the number of composition variables is high. Accurate models have been constructed to predict the UCS of the mixtures at an age of 28 days based on their formulation. Initially, the whole composition variables were introduced separately in the neural network in order to study their influence in the output variable. According to the sensitivity analysis, the variables which have less influence in the prediction of the UCS are the additives being water, aggregates and cements, the main variables of the formulation. However, the number of products containing water and cement is higher than the number of products with specific additives. This fact could have an influence in the sensitivity analysis.

The variables were grouped in order to reduce the input variables which were present only in a few cases. As a result of this lumping, additives reach a higher influence in the sensitivity analysis. However, when the input variables were taken in five groups describing the usual components of cement and concrete, the regression coefficients obtained were lower than for the previous neural networks. Using 20 and 10 variables, the root mean squared error is around 6 MPa.

To simplify the data set, standard criteria of fly ash additions based on EN Norms were taken into account. Then, only products according to some requirements of these Norms were introduced in the neural network training. Using 15 and 9 variables, the root mean squared error is around 5.5 MPa. The statistical results obtained after training the simplified data set were quite similar to the previous fittings. However, in the sensitivity analysis, additives show an important influence.

The obtained models constitute a clear representation for mixes of fly ash addition to cement and concrete. The application of NNA to the prediction of UCS in cementitious mixtures seems to be a useful way to relate composition with UCS, due to the complex relationship between these variables, which does not allow the application of mechanistic models.

Acknowledgements

This work has been developed as part of a project on Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement/Waste Systems (NNAPICS) coordinated by Dr. Julia Stegemann and funded by the European Commission. The following partners were involved in the project: imperial College, Universidad de Cantabria, University of Surrey, Trinity College Dublin, Università di Roma “La Sapienza,” British Nuclear Fuels, Euroresiduos and GE.SE.N.U.

References

- [1] F. Cassinello, *Construcción: hormigonera*, Rueda, Madrid, 1996.
- [2] J.J. Waddell, J.A. Dobrowski, *Manual de la Construcción con Hormigón*, McGraw-Hill, Mexico, 1996.
- [3] F. Gomá, *El Cemento Portland y otros aglomerantes*, Técnicos Asociados, Barcelona, 1979.
- [4] R.P. Khatri, V. Sirivivatnanon, Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete, *Cem. Concr. Res.* 25 (1) (1995) 209–220.
- [5] European Commission (EC), Commission Decision of 3 May 2000 establishing a single Community list which integrates the list of hazardous waste laid down in Decision 94/904/EC and the list of waste laid down in Decision 94/3/EC, *Official Journal L226*, 2000/532/EC, 2000.
- [6] T.P. Agrawal, M.K. Kedia, Use of fly ash in concrete hollow blocks, *J. Inst. Eng. India Civ. Eng. Div.* 76 (1995) 38–42.
- [7] J. Payá, V. Borrachero, E. Peris-Mora, A. Aliaga, J. Monzó, Improvement of Portland cement/fly ash mortars strength using classified fly ashes, *Environmental aspects of construction with waste materials*, *Stud. Environ. Sci.* (60) (1994) 519–524.
- [8] *Manual de Reutilización de Residuos de la Industria Minera, Siderometalúrgica y Termoelectrónica*, Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid, 1995.
- [9] EN 197-1:2000, *Cement: Part 1. Composition, specifications and conformity criteria for common cements*, 2000.
- [10] EN 450:1994, *Fly ash for concrete. Definitions, requirements and quality control*, 1994.
- [11] EU Directive 98/34/CE, 22nd June 1998.
- [12] EN 196-1:1995, *Methods of testing cement: Part 1. Determination of strength*, 1995.

- [13] ENV 206:1990, Concrete. Performance, production, placing and compliance criteria, 1990.
- [14] V. Waller, P. Naproux, F. Larrand, Contribution des fumées de silice et des cendres volantes silico-alumineuses à la résistance en compression du béton. Quantification, Bull. Lab. Ponts Chaussées 208 (1997) 53–65.
- [15] S. Lai, M. Serra, Concrete strength prediction by means of neural network, Constr. Build Mater. 11 (1997) 93–98.
- [16] J.A. Stegemann, N.R. Buenfeld, Prediction of unconfined compressive strength of cement paste with pure metal compound additions, Cem. Concr. Res. 32 (6) (2002) 903–913.
- [17] Trajan Neural Networks User Manual, Version 4.0 for the Windows Operating System, Trajan Software, 1999.
- [18] A.B. Bulsari, Neural Network for Chemical Engineers, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [19] B.W. Langan, R.C. Joshi, W.A. Ward, Strength and durability of concretes containing 50% Portland cement replacement by fly ash and other materials, Can. J. Civ. Eng. 17 (1990) 19–27.
- [20] D.R. Davies, J.N. Kitchener, Massive use pulverised fuel ash in concrete for the construction of a UK power station, Waste Manage. 16 (1–3) (1996) 169–180.
- [21] B.K. Marsh, R.L. Day, Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, Cem. Concr. Res. 18 (2) (1988) 301–310.
- [22] J. Payá, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions: strength development of cement–fly ash mortars, Waste Manage. 16 (1–3) (1996) 119–124.
- [23] D. Ravina, Effect of prolonged mixing on compressive strength of concrete with and without fly ash and/or chemical admixtures, ACI Mater. J. 93 (5) (1996) 451–456.
- [24] M.N. Abou-Zeid, J.B. Wojakowski, S.A. Cross, High dosage type C fly ash and limestone in sand–gravel concrete, Transp. Res. Rec. (1532) (1996) 36–43.
- [25] W. Dehuai, C. Zhao Yuan, On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and fly ash, Cem. Concr. Res. 27 (4) (1997) 487–493.
- [26] O.B.S. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, I.M. Asi, Performance and correlation of the properties of fly ash cement concrete, Cem., Concr. Aggreg. 18 (2) (1996) 71–77.
- [27] M. Zakaria, J.G. Cabrera, Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash–clay aggregates, Waste Manage. 16 (1–3) (1996) 151–158.
- [28] R.M. de Gutierrez, S.A. Delvasto, Potential use of fly ash in Colombian blended cements, J. Solid Waste Technol. Manag. 23 (3) (1996) 144–148.
- [29] M.M. Eymael, H.A. Cornelissen, Processed pulverized fuel ash for high-performance concrete, Waste Manage. 16 (1–3) (1996) 237–242.
- [30] M.N. Haque, Strength development and drying shrinkage of high-strength concretes, Cem. Concr. Compos. 18 (5) (1996) 333–342.
- [31] B.D. Neeley, High-strength, rapid-setting concrete with blended cement, Materials for the New Millennium Proceedings of the Materials Engineering Conference 2 (1996) 1627–1636.
- [32] T.R. Naik, S.S. Singh, M.M. Hossain, Enhancement in mechanical properties of concrete due to blended ash, Cem. Concr. Res. 26 (1) (1996) 49–54.
- [33] A. Mokhtarzadeh, R. Kriesel, C. French, M. Snyder, Mechanical properties and durability of high-strength concrete for prestressed bridge girders, Transp. Res. Rec. (1478) (1995) 20–29.
- [34] S. Kakodkar, V. Ramakrishnan, L. Zimmerman, Addition of class C fly ash to control expansions due to alkali–silica reaction, Transp. Res. Rec. (1458) (1994) 109–117.
- [35] M.K. Gopalan, Efficiency, skin strength and sorptivity of fly ash concretes, Mat. Struct. 28 (178) (1995) 235–240.
- [36] M.T. Blanco, S. Garcia, S. Gimenez, A. Palomo, F. Puertas, T. Vazquez, Studies about a sulphate resistant cement: I. Influence of admixtures, Cem. Concr. Res. 24 (6) (1994) 1177–1184.
- [37] L. Wei, T.R. Naik, D.M. Golden, Construction materials made with coal combustion by-products, Cem., Concr. Aggreg. 16 (1) (1994) 36–42.
- [38] R.L. Day, M.N. Haque, Correlation between strength of small and standard concrete cylinders, ACI Mater. J. 90 (5) (1993) 452–462.
- [39] P.C. Aitcin, A. Neville, High-performance concrete demystified, Concr. Int.: Des. Constr. 15 (1) (1993) 21–26.
- [40] M.H. Maher, P.N. Balaguru, Properties of flowable high-volume fly ash–cement composite, J. Mater. Civ. Eng. 5 (2) (1993) 212–225.
- [41] J. Payá, V. Borrachero, J. Monzo, E. Peris-Mora, A. Allaga, Ground fly ashes: characteristics and their influence on fresh and hardened mortars, Environmental aspects of construction with waste materials, Stud. Environ. Sci. 60 (1994) 571–578.
- [42] H.A. Cornelissen, R.E. Hellewaard, Technological and environmental properties of concretes with high PFA content, Environmental aspects of construction with waste materials, Stud. Environ. Sci. 60 (1994) 749–758.
- [43] L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon, Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete, Cem. Concr. Res. 28 (2) (1998) 271–283.
- [44] J. Havlicka, J. Brandstetter, L. Odler, Possibility of utilizing solid residues from pressured fluidized bed coal combustion (PSBC) for the production of blended cement, Cem. Concr. Res. 28 (2) (1998) 299–307.
- [45] P. Yan, Y. You, Studies on the binder of fly ash–fluorogypsum–cement, Cem. Concr. Res. 28 (1) (1998) 135–140.
- [46] W. Jiang, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Similarities and differences of microstructure and macro properties between Portland and blended cement, Cem. Concr. Res. 27 (10) (1997) 1501–1511.
- [47] R. Hardtl, Effectiveness of fly ash processing methods in improving concrete quality, Environmental aspects of construction with waste materials, Stud. Environ. Sci. 60 (1994) 399–405.
- [48] S.K. Malhotra, N.G. Dave, Investigation into the effect of addition of fly ash and burnt clay pozzolana on certain engineering properties of cement composites, Cem. Concr. Compos. 21 (4) (1999) 285–291.
- [49] S.S. Hong, G.G. Lim, B.K. Lee, B.J. Lee, J.S. Rho, Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials, Cem. Concr. Res. 29 (2) (1999) 215–221.
- [50] M. Singh, M. Garg, Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes, Cem. Concr. Res. 29 (3) (1999) 309–314.
- [51] X. Pu, Investigation of pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index, Cem. Concr. Res. 29 (6) (1999) 951–955.
- [52] P.K. Mehta, Influence of fly ash characteristics on the strength of Portland–fly ash mixtures, Cem. Concr. Res. 15 (1985) 669–674.
- [53] A.J. Majumdar, B. Singh, Properties of some blended high-alumina cements, Cem. Concr. Res. 22 (1992) 1101–1114.
- [54] M.S. Besari, D.R. Munaf, Z. Hanafiah, M.M. Iqbal, Stability of mechanical properties and interface density of high performance fly ash concrete, Concr. Serv. Mank. 4 (1996) 47–56.

ANEXO II. Listado de figuras

- Figura 1.1.** Distribución granulométrica de los polvos de acería de horno de arco eléctrico.
- Figura 1.2.** Destino de los polvos de acería generados en 67 plantas de la UE.
- Figura 1.3.** Utilización de cenizas volantes en Europa 2010.
- Figura 2.1.** Topologías feedforward y recurrente de una red neuronal artificial.
- Figura 2.2.** Multilayer Perceptron de tres capas
- Figura 4.1.** Relación entre las tablas de la base de datos MONOLITH.
- Figura 4.2.** Consulta base de datos MONOLITH a partir de consultas prediseñadas.
- Figura 4.3.** Definición de variables nominales
- Figura 4.4.** Herramienta para el preprocesado de datos: variables numéricas.
- Figura 4.5.** Herramienta para el preprocesado de datos: variable de salida nominal.
- Figura 4.6.** Sistema automático de evaluación de redes.
- Figura 4.7.** Parámetros de ajuste del algoritmo Back Propagation
- Figura 4.8.** Parámetros de ajuste del algoritmo Conjugate Gradient Descent
- Figura 4.9.** Condiciones de parada
- Figura 4.10.** Evolución del error durante el entrenamiento.
- Figura 4.11.** Evolución del error en cada caso individual.
- Figura 4.12.** Consulta para la extracción de datos UCS-Cenizas volantes.
- Figura 4.13.** División de casos para el desarrollo de modelos de redes neuronales con 20 variables de entrada.
- Figura 4.14.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 20 variables de entrada.
- Figura 4.15.** Arquitectura para la predicción de UCS con 20 variables de entrada.
- Figura 4.16.** Gráfica de evolución del error: 500 iteraciones BP.
- Figura 4.17.** Gráfica de evolución del error: sobreaprendizaje de la red.

- Figura 4.18.** Resultados estadísticos para el mejor modelo desarrollado con 20 variables de entrada.
- Figura 4.19.** Análisis de sensibilidad para el entrenamiento con 20 variables de entrada.
- Figura 4.20.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 10 variables de entrada.
- Figura 4.21.** Arquitectura para predicción con 10 variables de entrada.
- Figura 4.22.** Resultados del Sistema automático de evaluación de redes: 5 variables de entrada.
- Figura 4.23.** Arquitectura para predicción con 5 variables de entrada.
- Figura 4.24.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 15 variables de entrada.
- Figura 4.25.** Arquitectura para predicción con 15 variables de entrada.
- Figura 4.26.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 9 variables de entrada.
- Figura 4.27.** Arquitectura para predicción con 9 variables de entrada.
- Figura 4.28.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: 5 variables de entrada.
- Figura 4.29.** Arquitectura para predicción con 5 variables de entrada.
- Figura 4.30.** Consulta para la extracción de datos de composición de polvo de acería E/S.
- Figura 4.31.** Consulta para la extracción de composición y pH de los lixiviados.
- Figura 4.32.** Red neuronal para la predicción de la concentración de metales en el lixiviado: ocho variables de entrada (incluyendo el pH).
- Figura 4.33.** Red neuronal para la predicción de la concentración de metales y pH del lixiviado: siete variables de entrada.
- Figura 4.34.** Definición nominal de variables de salida (Cd).
- Figura 4.35.** Preprocesado de datos y límites de confianza para problemas de doble clasificación.
- Figura 4.36.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Cd.
- Figura 4.37.** Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Cd.

- Figura 4.38.** Ejemplo de resultados para la predicción cualitativa de Cd.
- Figura 4.39.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Cr.
- Figura 4.40.** Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Cr.
- Figura 4.41.** Resultados del Sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de Pb.
- Figura 4.42.** Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de Pb.
- Figura 4.43.** Resultados del sistema automático de evaluación de redes: predicción cualitativa de tres metales.
- Figura 4.44.** Arquitectura MLP para la predicción cualitativa de tres metales.
- Figura 5.1.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 20 variables de entrada.
- Figura 5.2.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 20 variables de entrada: set de test
- Figura 5.3.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 10 variables de entrada.
- Figura 5.4.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 10 variables de entrada: set de test
- Figura 5.5.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada.
- Figura 5.6.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada: set de test
- Figura 5.7.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Figura 5.8.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test
- Figura 5.9.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Figura 5.10.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test.

- Figura 5.11.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Figura 5.12.** Gráfico de paridad para la predicción de la resistencia a compresión partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN: set de test
- Figura 5.13.** Influencia de la adición de cenizas volantes en la predicción de la resistencia a compresión del cemento (cenizas volantes sin especificar)
- Figura 5.14.** Influencia de la adición de cenizas volantes en la predicción de la resistencia a compresión del hormigón (cenizas volantes sin especificar).
- Figura 5.15.** Gráfico de paridad para la predicción del pH en el lixiviado.
- Figura 5.16.** Gráfico de paridad para la predicción del pH en el lixiviado: set de test.
- Figura 5.17a y 17b.** Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.
- Figura 5.18a y 18b.** Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de test.
- Figura 5.19.** Simulación de la concentración de Cd en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento
- Figura 5.20.** Simulación de la concentración de Cd en el lixiviado para el producto CSFD + Cemento
- Figura 5.21a y 21b.** Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cr en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.
- Figura 5.22a y 21b.** Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Cr en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de
- Figura 5.23.** Simulación de la concentración de Cr en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento
- Figura 5.24.** Simulación de la concentración de Cr en el lixiviado para el producto CSFD + BFC

Figura 5.25a y 25b. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Pb en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada.

Figura 5.26a y 26b. Gráfico de paridad para la predicción de la concentración de Pb en el lixiviado partiendo de siete y ocho variables de entrada: set de test.

Figura 5.27. Simulación de la concentración de Pb en el lixiviado para el producto SSFD + Cemento

Figura 5.28. Simulación de la concentración de Pb en el lixiviado para el producto CSFD + Cemento

ANEXO III. Listado de tablas

- Tabla 1.1.** Residuos industriales generados por comunidades autónomas en el año 2010 (miles de toneladas)
- Tabla 1.2.** Materias primas alternativas en la fabricación de Cemento Portland.
- Tabla 1.3.** Clasificación de los diferentes cementos según la UNE-EN-197-1:2011
- Tabla 1.4.** Consumo de materias primas alternativas para cemento y crudo en el periodo 2005-2013 (millones de toneladas)
- Tabla 1.5.** Métodos de evaluación de la tecnología E/S.
- Tabla 1.6.** Principales productores de acero.
- Tabla 1.7.** Composición química (%) de polvos de acería generados en la fabricación de acero común y de aceros especiales.
- Tabla 1.8.** Composición típica de polvos de acería de horno de arco eléctrico
- Tabla 1.9.** Gestión de polvo de acería en la Unión Europea.
- Tabla 1.10.** Composición de las cenizas volantes en función del tipo de carbón.
- Tabla 1.11.** Especificaciones de las cenizas según la Norma ASTM C 618
- Tabla 1.12.** Tipos de cementos que incorporan cenizas según RC-08
- Tabla 2.1.** Ejemplos de aplicaciones de las redes neuronales artificiales
- Tabla 4.1.** Intervalo de valores para distintas propiedades de sistemas cemento/residuo.
- Tabla 4.2.** Componentes de los productos cemento/cenizas volantes incluidos en la sub-base de datos empleada
- Tabla 4.3.** Variables agrupadas para 10 variables de entrada
- Tabla 4.4.** Variables agrupadas para 5 variables de entrada
- Tabla 4.5.** Composición de los polvos de acería incluidos en la subbase de datos.
- Tabla 4.6.** Composición de los cementos empleados en la E/S del polvo de acería
- Tabla 4.7.** Intervalos de las variables de entrada y salida para la subbase de datos de polvo de acería E/S
- Tabla 4.8.** Composición de cada serie de productos de polvo de acería E/S.

- Tabla 5.1.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 20 variables de entrada
- Tabla 5.2.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 20 variables de entrada.
- Tabla 5.3.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 10 variables de entrada
- Tabla 5.4.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 10 variables de entrada.
- Tabla 5.5.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 5 variables de entrada
- Tabla 5.6.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 5 variables de entrada.
- Tabla 5.7.** Comparación de los estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento
- Tabla 4.8.** Análisis de sensibilidad para la predicción de la UCS a 28 días.
- Tabla 5.9.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.10.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 15 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.11.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.12.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 9 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.13.** Estadísticos para la predicción de la UCS a 28 días de mezclas cenizas/cemento empleando 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.14.** Análisis de sensibilidad para la predicción de UCS a 28 días partiendo de 5 variables de entrada de acuerdo a las Normas EN.
- Tabla 5.15.** Estadísticas para la predicción de la UCS a 28 días de acuerdo a las Normas EN
- Tabla 5.16.** Análisis de sensibilidad para la predicción de la UCS a 28 días de acuerdo a las Normas EN

- Tabla 5.17.** Estadísticos para la predicción del pH del lixiviado
- Tabla 5.18.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Cd en el lixiviado empleando ocho variables de entrada.
- Tabla 5.19.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Cd (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada.
- Tabla 5.20.** Simulación nuevas formulaciones.
- Tabla 5.21.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Cr (mg/L) en el lixiviado empleando ocho variables de entrada.
- Tabla 5.22.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Cr (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada
- Tabla 5.23.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Pb (mg/L) en el lixiviado empleando ocho variables de entrada
- Tabla 5.24.** Estadísticos para la predicción de la concentración de Pb (mg/L) en el lixiviado empleando siete variables de entrada
- Tabla 5.25.** Estadísticas para la predicción del pH y de la concentración de Cd, Cr y Pb en el lixiviado TCLP utilizando modelos de regresión lineal múltiple y redes de análisis neuronal basados en variables de composición de las mezclas (siete variables de entrada).
- Tabla 5.26.** Coeficientes de correlación para la predicción de las concentraciones en el lixiviado TCLP utilizando el pH como variable de entrada adicional.
- Tabla 5.27.** Resultados de la predicción cualitativa de Cd en el lixiviado.
- Tabla 5.28.** Resultados de la predicción cualitativa de Cr en el lixiviado.
- Tabla 5.29.** Resultados de la predicción cualitativa de Pb en el lixiviado.
- Tabla 5.30.** Resultados de la predicción cualitativa de Cd, Cr y Pb en el lixiviado de forma simultánea.
- Tabla 5.31.** Estadísticas (%) para la predicción SI/NO del ensayo TCLP para Cd, Cr y Pb.

