

UNIVERSIDAD DE JAÉN

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
AMBIENTAL Y DE LOS MATERIALES**



TESIS DOCTORAL

**VALORIZACIÓN FUNCIONAL DE
RESIDUOS EN LA INDUSTRIA DE
MATERIALES CERÁMICOS DE
CONSTRUCCIÓN**

D. Rosendo Jesús Galán-Arboledas

Directores:

Dra. Carmen Martínez García

Dr. Juan Salvador Bueno Rodríguez

Jaén, diciembre 2022

UNIVERSIDAD DE JAÉN

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
AMBIENTAL Y DE LOS MATERIALES**



TESIS DOCTORAL

**VALORIZACIÓN FUNCIONAL DE
RESIDUOS EN LA INDUSTRIA DE
MATERIALES CERÁMICOS DE
CONSTRUCCIÓN**

D. Rosendo Jesús Galán-Arboledas

Directores:

Dra. Carmen Martínez García

Dr. Juan Salvador Bueno Rodríguez

Jaén, diciembre 2022

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

El presente trabajo se enmarca dentro de dos líneas de investigación del sector cerámico como son la eficiencia energética y la valorización de residuos en los materiales de arcilla cocida para edificación, que han sido desarrolladas mediante el proyecto *KERAM-ECO (Valorización de residuos en materiales cerámicos para una edificación sostenible y energéticamente eficiente, (Proyecto Motriz de Excelencia, TEP7253, Junta de Andalucía, 2013-2016)* liderado por la Fundación Innovarcilla en colaboración con el Grupo de Investigación TEP-222 de la Universidad de Jaén. Durante dicho Proyecto se han establecido desde un punto de vista científico – tecnológico las bases teóricas y los procedimientos experimentales para el desarrollo de materiales cerámicos a partir de materias primas secundarias. Esto incluye, entre otros muchos factores, la determinación de propiedades tecnológicas de los materiales desarrollados y la estimación de entalpías en el proceso de transformación de la arcilla durante la sinterización cerámica y, por lo tanto, de las emisiones de CO₂ asociadas. Este aspecto resulta fundamental teniendo en cuenta la alta ineficiencia energética del proceso de fabricación cerámico.

A partir de estos estudios, la presente propuesta de investigación supone una contribución al nuevo paradigma de la Economía Circular, entendida como una nueva visión de la sostenibilidad en el sector cerámico que engloba con un enfoque unificado los problemas parciales de la eficiencia energética y de las prestaciones tecnológicas que permite la valorización de residuos. En definitiva, se busca que el valor de los productos y recursos (tanto energéticos como materiales) se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible.

En este sentido, el plan de trabajo llevado a cabo en la presente Tesis abarca de forma prioritaria el estudio de dos tipos de residuos (escorias de la producción de acero inoxidable y tierras diatomeas procedentes de procesos de filtración en la industria agroalimentaria) generados y acumulados en grandes cantidades. A estos residuos se une la utilización de otros subproductos (vidrio de pantalla y cenizas volantes y de fondo de central térmica de carbón para el ajuste de nuevas formulaciones. Además, en la Tesis se expone el contexto científico-tecnológico y económico del sector cerámico y se justifica la oportunidad de realización de la presente propuesta de investigación, desarrollando las hipótesis y objetivos de partida, así como las principales fases de trabajo.

En un primer capítulo de resultados se analiza la posibilidad de valorización de *escorias de la producción de acero inoxidable en horno de arco eléctrico*. Se trata de un tipo de residuo inorgánico generado en gran cantidad en la principal planta de acero inoxidable de España, ubicada en Andalucía, y con producción a nivel mundial. El estudio de valorización de este residuo se ha abordado desde un punto de vista de mejora de la eficiencia energética y de impacto ambiental (reducción de emisiones de CO₂) durante el proceso productivo cerámico, permitiendo además contemplar el desarrollo de materiales con nuevas funcionalidades en cuanto a prestaciones de aislamiento térmico o coloraciones se refiere.

Los siguientes residuos analizados son las *tierras diatomeas de la filtración de cerveza y tierras diatomeas impregnadas de aceites vegetales*, procedentes estas últimas de los procesos de refinado de dicho tipo de grasas, y cuya industria posee una fuerte implantación en Andalucía. Se trata de residuos con una naturaleza híbrida (orgánico-inorgánica) y, por lo tanto, con potencialidad para una valorización tanto material como energética. Las prestaciones alcanzadas mediante su uso han sido expuestas en dos capítulos que muestran la posibilidad de obtener materiales con densidad reducida y, además, con microestructuras porosas de interés para un futuro desarrollo de membranas permeables cerámicas en combinación con otro residuo como el vidrio de pantalla. Se abre así una nueva funcionalidad poco explorada en estos materiales de arcilla cocida.

En un último capítulo de resultados, en el que se incorpora el uso de *cenizas volantes y de fondo de central térmica de carbón*, se propone la obtención de materiales sintetizados únicamente a partir de mezclas de residuos, sin adición de arcilla. Se trata de una propuesta claramente innovadora que permite sustituir totalmente la arcilla como materia prima tradicional y en la que los materiales desarrollados en el sistema SiO₂ – Al₂O₃ – CaO presentan un amplio rango de prestaciones.

En definitiva, la presente Tesis contempla de forma combinada el estudio de la viabilidad técnica de uso de diferentes subproductos industriales con el desarrollo de nuevas prestaciones o funcionalidades en los materiales obtenidos con ellos. Toda esta visión se encuentra enfocada al nuevo paradigma de la Economía Circular mencionado anteriormente como principal estrategia de crecimiento sostenible en Europa durante las próximas décadas.

Finalmente, hay que resaltar que esta investigación ha dado lugar a una producción científica relevante, destacando las siguientes cuatro publicaciones en revistas de impacto dentro del área de los materiales de construcción, la producción sostenible y la ingeniería medioambiental, y que constituyen los cuatro capítulos de resultados discutidos en la presente Tesis:

- **Galán-Arboledas, R. J.,** Álvarez de Diego, J., Dondi, M., & Bueno, S. (2017). Energy, environmental and technical assessment for the incorporation of EAF stainless steel slag in ceramic building materials. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1778-1788. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.110>
- **Galán-Arboledas, R. J.,** Cotes-Palomino, M. T., Bueno, S., & Martínez-García, C. (2017). Evaluation of spent diatomite incorporation in clay based materials for lightweight bricks processing. *Construction and Building Materials*, 144, 327-337. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.202>
- **Galán-Arboledas, R. J.,** Cotes, T., Martínez, C., & Bueno, S. (2016). Influence of waste addition on the porosity of clay-based ceramic membranes. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), 2633-2639. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017011>
- **Galán-Arboledas, R. J.,** Cotes-Palomino, M. T., Martínez-García, C., Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., & Bueno, S. (2019). Ternary diagrams as a tool for developing ceramic materials from waste: relationship between technological properties and microstructure. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 35574-35587. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05343-3>

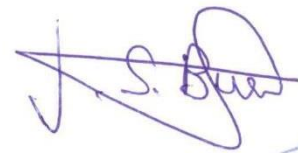
Además, la investigación llevada a cabo también ha dado lugar a otras 3 publicaciones de menor impacto y a 16 aportaciones a Congresos, 12 de ellas de carácter internacional (ANEXO I). Se resalta también que, para la realización de estos estudios, se ha contado con la participación de investigadores externos a la Universidad de Jaén, destacando la colaboración internacional con el Dr. Michele Dondi del ISTECC (Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici) en Faenza, Italia, y perteneciente al CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche) y al Dr. José Antonio de la Casa de la empresa Cerámica Malpesa S.A.

Por tanto, la presente Tesis Doctoral, que consiste en un **“conjunto de trabajos publicados”** (según Artículo 25 del *Reglamento de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Jaén*) cubre de forma completa los objetivos establecidos de formulación, procesamiento y caracterización de materiales cerámicos basados en los residuos comentados, que contribuyen a una mejora en la sostenibilidad del sector cerámico y de la edificación, unido al desarrollo de nuevas funcionalidades que aumenten la viabilidad de este proceso de valorización.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral **"Valorización funcional de residuos en la industria de materiales cerámicos de construcción"**.

Jaén, 12 de diciembre de 2022

Firma de los Directores:



Fdo. Dra. Carmen Martínez García

Fdo. Dr. Juan Salvador Bueno Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A mis padres

A Juana Celia

*A Lucía, Pablo y Jesús,
luceros que guían mi camino.*

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de Tesis, la Dra. Carmen Martínez García, y sobre todo al Dr. Juan Salvador Bueno Rodríguez, ya que gracias a su empeño, confianza, guía y dedicación se ha podido reflejar el trabajo y conocimiento adquirido durante mucho tiempo en esta tesis.

A la Fundación Innovarcilla, por haberme permitido realizar esta Tesis a partir de los datos obtenidos en el Proyecto de Investigación Keram-Eco (Proyecto Motriz de Excelencia, TEP-7253) financiado por la Consejería de Economía, Innovación y Ciencia de la Junta de Andalucía, y los compañeros de trabajo que me han acompañado en este camino.

A la empresa Cerámica Malpesa S.A. y, en particular, al Dr. José Antonio de la Casa, por su implicación en la realización del estudio de valorización de las escorias procedentes de la producción de acero inoxidable y la posibilidad de realizar una evaluación a escala industrial de dicho residuo.

A la empresa FCC Ámbito por suministrar gran parte de los residuos analizados, en particular al Dr. Andrés Izquierdo por toda la información suministrada y el asesoramiento realizado sobre los procesos de gestión de los mismos y a la empresa Heineken España S.A. por facilitar el residuo de tierras diatomeas del proceso de filtración de cerveza para su estudio y caracterización.

Al Dr. Michele Dondi, del ISTECCNR (Faenza, Italia) por los análisis realizados sobre las escorias de acero inoxidable y su colaboración a la hora de interpretar los resultados obtenidos en los materiales que incorporan dichas escorias de acería.

A la Dra. Isabel González Díez de la Universidad de Sevilla y a la Dra. Ana Andrés Payán del Grupo GER (Green Engineering and Resources) de la Universidad de Cantabria por su colaboración para la realización e interpretación de algunos de los análisis mineralógicos y lixiviados, respectivamente, llevados a cabo.

RESUMEN

Ante el reto de la descarbonización de la economía, el sector de los materiales cerámicos estructurales para edificación, basados en arcilla cocida, se enfrenta a nuevos desafíos entre los que se encuentra la implantación de soluciones de Economía Circular que permitan un uso sostenible de los recursos, así como una mejora de la eficiencia energética de los procesos de fabricación. La valorización o recuperación de residuos producidos por diferentes sectores industriales es una de las alternativas que contribuyen al establecimiento de una economía circular, pero necesita de un estudio que evalúe y cuantifique las mejoras técnicas alcanzadas para su correcta implantación.

Uno de los factores que puede contribuir a la viabilidad de estos nuevos desarrollos basados en el uso de materias primas secundarias o subproductos es la consecución de nuevas funcionalidades o prestaciones mejoradas en los materiales cerámicos finales fabricados con ellas. Para ello, a partir de un diagnóstico inicial sobre esta temática, en la presente investigación se propone principalmente la valorización material de diferentes residuos generados en Andalucía dentro del proceso productivo de la industria cerámica del clúster de Bailén (Jaén). En concreto, se parte de los siguientes recursos para la formulación de nuevas mezclas cerámicas:

- Escorias de la producción de acero inoxidable.
- Tierras diatomeas procedentes de la filtración de aceites vegetales.
- Tierras diatomeas procedentes de la filtración de cerveza.
- Cenizas volantes de central térmica de carbón
- Cenizas de fondo de central térmica de carbón
- Vidrio de pantalla

A partir de estas materias primas secundarias, el trabajo de investigación propuesto está encaminado a la formulación, procesamiento y caracterización de materiales cerámicos basados en mezclas de arcillas con los residuos comentados. De esta forma, se pretende validar que las formulaciones planteadas permiten alcanzar los siguientes objetivos:

- Mejora de la eficiencia energética y del impacto ambiental, principalmente en los procesos de secado y cocción durante la fabricación de elementos cerámicos, y utilizando para su determinación parámetros y medidas de uso habitual en la industria.

- Desarrollo de diferentes funcionalidades como la mejora de las prestaciones de aislamiento en los productos cerámicos de edificación.
- Producción de materiales más ligeros pero que cumplan con las exigencias de calidad en cuanto a prestaciones mecánicas, durabilidad y eco-toxicidad.

Teniendo en cuenta estos objetivos, se maximiza la cantidad de residuo a valorizar y se fijan las condiciones de fabricación más apropiadas para cada uno de los subproductos de partida considerados. Además, el conocimiento del comportamiento de dichos recursos durante la etapa de sinterización a alta temperatura permite proponer nuevos desarrollos como la obtención de membranas cerámicas o la producción de materiales exclusivamente a partir de residuos, sin utilización de arcilla.

Los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones llevadas a cabo en los diferentes materiales permiten concluir que es viable técnicamente la fabricación a escala industrial de materiales cerámicos que incorporan los residuos propuestos en su composición, ya que sus propiedades tecnológicas así lo determinan. Además de presentar viabilidad técnica, se logra mejorar la eficiencia energética durante la fabricación al reducir el consumo energético durante el proceso de secado y cocción. Por otro lado, se consigue una reducción del impacto ambiental tanto en las etapas de fabricación, al reducir la demanda energética del proceso productivo, como en la de uso, al mejorar la capacidad de aislamiento térmico, dentro del ciclo de vida de los nuevos materiales desarrollados.

ABSTRACT

In the frame of the global challenge of decarbonising the economy, the sector of structural ceramic building materials, based on fired clay, faces new challenges, including the implementation of Circular Economy solutions that allow sustainable use of resources, as well as an improvement in the energy efficiency of manufacturing processes. The recovery or valorization of waste produced by different industrial sectors is one of the alternatives that contribute to the establishment of a circular economy, but it needs a study that evaluates and quantifies the technical improvements achieved for its correct implementation.

One of the factors that can contribute to the viability of these new developments based on the use of secondary raw materials or by-products is the achievement of new functionalities or improved performance in the final ceramic materials manufactured with them. To do this, based on an initial diagnosis on this subject, this research proposes the material recovery of different waste generated in Andalusia within the production process of the ceramic industry of the Bailén cluster (Jaén). Specifically, it is based on the following resources for the formulation of new ceramic mixtures:

- Slag from stainless steel production.
- Diatomaceous earth from the filtration of vegetable oils.
- Diatomaceous earth from beer filtration.
- Fly ash from coal-fired power plant
- Bottom ash from coal-fired power plant
- Screen glass

From these secondary raw materials, the proposed research work is aimed at the formulation, processing and characterization of ceramic materials based on clay mixtures with the commented residues. In this way, it is validated that the proposed formulations allow the following objectives to be achieved:

- Improvement of energy efficiency and environmental impact, mainly in the drying and firing processes during the manufacture of ceramic elements, and using for their determination parameters and measures commonly used in the industry.
- Development of different functionalities such as improved insulation performance in ceramic building products or new colors and shades.

- Production of lighter materials that meet quality requirements in terms of mechanical performance, durability and eco-toxicity.

Considering these objectives, the proposed formulations allow to maximize the amount of waste to be recovered and set the most appropriate manufacturing conditions for each of the starting by-products taken into account. In addition, knowledge of the behavior of these resources during the high-temperature sintering stage makes it possible to propose new developments such as obtaining ceramic membranes or the production of materials exclusively from waste, without the use of clay.

The results obtained from the characterizations carried out on the different materials allow us to conclude that it is technically feasible to manufacture on an industrial scale ceramic material that incorporate the proposed residues in their composition, since their technological properties so determine. In addition to presenting technical feasibility, it is possible to improve energy efficiency during manufacturing by reducing energy consumption during the drying and firing process. On the other hand, a reduction in environmental impact is achieved both in the manufacturing stages, by reducing energy demand during processing, and in use, by improving the thermal insulation capacity, within the life cycle of the new developed materials.

NOMENCLATURA, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

En el presente trabajo se utiliza el término “*valorización*” atendiendo a su definición en la Directiva 2008/98/CE de residuos como la “operación cuyo resultado principal es 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”. A lo largo del texto se usan expresiones equivalentes como “*recuperación*” o “*reutilización*” del *residuo*, que pasa a ser considerado un “*subproducto*”, “*recurso*” o “*materia prima secundaria*”.

En el documento se han usado las siguientes abreviaturas para la designación o codificación de los materiales utilizados y de las fases de su composición, así como para la identificación de las variables y parámetros necesarios para la caracterización llevada a cabo.

a	Ancho de una probeta
ACV	Análisis de Ciclo de Vida
Ak	Akermanite
Am/v	Amorphous / vitreous phase
B	Bassanite
BCA	Cenizas de fondo de carbón
BD	Tierras diatomeas de cervecera
BOF	Basic oxygen furnace
C	Calcite (Designa también un material formulado sólo con residuos)
Carb	Carbonates percentage content
CAS₂	Anorthite
CL	Contracción Lineal
Co	Corundum
Cr	Cristobalite
C_s, C_e	Specific heat capacity (J/g).
DAP	Declaración Ambiental de Producto
D	Dolomite (Designa también un material formulado sólo con residuos)

DSC	Differential Scanning Calorimetry
e	Espesor de la probeta
e_{s,c}	Empuje de una probeta seca o cocida sumergida en mercurio
EAF-SS / SS	Electric arc furnace stainless steel
EF	Emission factor (0.056 Kg CO ₂ /MJ)
Es	Smectite
GWP	Global Warming Potential
FCA	Cenizas volantes de carbón
F	Fuerza o consistencia que opone una masa de arcillas a un indentador
Fd	Feldspars
F_{max}	Fuerza máxima en ensayo de flexión en 3 puntos
FTIR	Fourier transform infrared spectrometer
G	Vidrio de pantalla
H	Hematite
H_f	Enthalpy that needs to be provided by the fuel
H_r	Sintering reaction enthalpy in MW,
Hu	Humedad de una mezcla de arcillas amasada
H_{vH2O}	Vaporization enthalpy for water (2.5 MJ/kg _{H2O}).
Ill	Illite
IP	Índice de Plasticidad
K	Kaolinite
K_p	Coefficient of permeability (m ²)
Ks	Nosova index
L/S:	Liquid to solid ratio
LCV_f	Natural gas lower calorific value (10,357 kWh/Nm ³).
LL	Límite Líquido
LOI	Loss on ignition
LP	Límite Plástico
L_s	Distancia entre apoyos en un ensayo de flexión en 3 puntos
m	Masa de la probeta

M	Mullite
Me	Merwinite
MOR	Modulus of rupture
OD/D/DO	Tierras diatomeas de filtración de aceites vegetales
OF	Oxidation factor (0.995 Kg CO ₂ /MJ)
P_d	Daily production of the furnace in Kg/h
Ph	Phyllosilicates
Q	Quartz
Q⁰_{fd,r}	Flow of fuel (natural gas) used in the dryer (d) or the furnace (r),
Q_{ds}	Inlet mass flow into the dryer (dry solid material per second, kg _{Dry Solid} /s)
Q_{KS}	Inlet mass flow into the kiln (dry solid material per second, kg _{Dry Solid} /s)
QMS	Quadrupole mass spectrometer
R	Mezcla referencia de arcillas
r	Capillary mean radius (m)
RCP	Reglas de Categoría de Producto
RR	Mezcla referencia de arcillas sin la incorporación de arcilla Blanca
SEM	Scanning electron microscope
SM	Magnesium silicate
TGA	Thermogravimetric analysis
Tr	Traces
V	Volume of clay body after air-drying
V₁	Initial volume of the wet clay
W	Moisture content in clay body after air drying
W₁	Moisture in the wet sample of clay
WM:	Working moisture per unit (kg _{H₂O} / kg _{Dry Solid})
XRPD	X-Ray powder diffraction
Y	Gypsum

Símbolos griegos

ε	Open porosity (Vol.%)
ρ_{ap}	Densidad aparente
ρ_f	Fuel density (0.8 Kg/Nm ³),
ρ_{Hg}	Densidad del mercurio = 13.63 g/cm ³
σ	Resistencia mecánica (MPa)

ÍNDICE

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS	III
AGRADECIMIENTOS	VII
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
NOMENCLATURA, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	XV
ÍNDICE	XIX
ÍNDICE DE TABLAS	XXIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XXVII
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 La Economía Circular aplicada al sector cerámico andaluz. Hacia una planificación para el uso sostenible de los recursos.....	3
1.1.1 Relevancia económica del sector cerámico.....	3
1.1.2 Impacto ambiental del sector cerámico	6
1.1.3 Transición hacia una Economía Circular	10
1.2 Estado del arte científico-tecnológico de la valorización de residuos en materiales cerámicos. Nuevos recursos para el eco-diseño.	16
1.2.1 Análisis de publicaciones científicas.....	17
1.2.2 Revisión de patentes.....	23
1.3 Indicadores ambientales y de sostenibilidad en el sector cerámico estructural.....	25
1.4 Referencias de la Introducción	31
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO	45
2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO	47
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
3.1 Materiales.....	53
3.1.1 Arcillas de partida.....	53
3.1.2 Residuos industriales	54
3.1.3 Materiales formulados con residuos industriales	56
3.2 Métodos de procesamiento y caracterización	57
3.2.1 Caracterización físico-química de las materias primas	58
3.2.2 Procesamiento de los materiales	59
3.2.3 Caracterización tecnológica	61
3.2.4 Caracterización Microestructural	63

3.3	Caracterización Ambiental.....	64
CAPÍTULO 4 DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS		65
4	DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS	67
4.1	Fases de trabajo.....	67
4.2	Caracterización de materias primas y residuos	69
4.2.1	Caracterización Físico-Química	69
4.2.2	Caracterización Térmica	76
4.3	Diseño de Formulaciones	81
4.3.1	Materiales que incorporan cenizas de acería	82
4.3.2	Materiales que incorporan tierras filtrantes.....	84
4.3.3	Materiales fabricados únicamente con residuos.....	86
4.4	Caracterización tecnológica.....	87
4.4.1	Conformado de materiales	88
4.4.1.1	Conformado mediante extrusión a vacío	88
4.4.1.2	Conformado mediante prensado uniaxial en seco	88
4.4.2	Caracterización en Verde y Seco	89
4.4.2.1	Parámetros relacionados con el proceso de Secado	89
4.4.2.2	Parámetros relacionados con la manipulación industrial	91
4.4.3	Análisis termodilatométrico y cocción.....	93
4.4.4	Caracterización en Cocido	99
4.4.4.1	Densidad Aparente en cocido.....	99
4.4.4.2	Absorción de Agua	101
4.4.4.3	Resistencia Mecánica a Flexión del material cocido	102
4.4.4.4	Contracción Lineal de Cocción	104
4.4.4.5	Materiales fabricados únicamente con residuos	105
4.4.5	Caracterización Microestructural	107
4.4.5.1	Análisis microestructural mediante SEM-EDX	107
4.4.5.2	Porosidad y conductividad térmica	110
4.5	Caracterización ambiental	113
4.6	Referencias de la Discusión Conjunta	120
CAPÍTULO 5 VALORIZACIÓN DE ESCORIAS		123
5.1	Introduction	129
5.2	Materials and Methods	131
5.2.1	Raw Materials	131
5.2.2	Characterization Methods	131
5.2.2.1	Clay and Waste Composition	131

5.2.2.2	Processing and Technology Properties.	132
5.2.2.3	Environmental Impact I: Leaching test.	133
5.2.2.4	Environmental Impact II: Energy consumption assessment.	133
5.2.2.5	Environmental Impact III: analysis of gaseous emissions	135
5.3	Results and Discussion	136
5.3.1	Characterization of Raw Materials.....	136
5.3.2	Technological Properties of Ceramic Bodies	138
5.3.2.1	Characterization on Green and Dry Bodies	138
5.3.2.2	Sintering Studies	139
5.3.2.3	Characterization of Sintered Materials	141
5.3.3	Environmental Impact	142
5.3.3.1	Leaching Tests	142
5.3.3.2	Energy Assessment.....	143
5.3.3.3	Emissions Analysis of CO ₂ , SO ₂ , HCl and HF.	146
5.4	Conclusions.....	149
5.5	Acknowledgement	150
5.6	References.....	150
CAPÍTULO 6 VALORIZACIÓN DE TIERRAS DIATOMEAS		155
6.1	Introduction	161
6.2	Materials and Methods	164
6.2.1	Materials	164
6.2.2	Characterization Methods	164
6.2.2.1	Raw Materials.....	164
6.2.2.2	Technological Properties	165
6.3	Results and Discussion	166
6.3.1	Characterization of Raw Materials.....	166
6.3.2	Drying characterization	168
6.3.3	Thermal Analysis.....	170
6.3.4	Microstructure	172
6.3.5	Technological Properties.....	175
6.3.6	Thermal Conductivity	178
6.4	Conclusions.....	181
6.5	Acknowledgement	182
6.6	References.....	182
CAPÍTULO 7 MATERIALES POROSOS PARA MEMBRANAS CERÁMICAS		189
7.1	Introduction	195

7.2	Experimental	196
7.3	Results and Discussion	197
7.4	Conclusions.....	202
7.5	Acknowledgements	203
7.6	References.....	203
CAPÍTULO 8 MATERIALES FABRICADOS ÚNICAMENTE CON RESIDUOS		207
8.1	Introduction	213
8.2	Materials and methods	216
8.2.1	Raw materials	216
8.2.2	Processing and characterization methods.....	217
8.3	Results and Discussion	218
8.3.1	Formulation of mixtures.....	218
8.3.2	Fired materials' characterization.....	222
8.3.3	Technological properties	227
8.4	Conclusions.....	230
8.5	Acknowledgements	232
8.6	References.....	232
CAPÍTULO 9 CONCLUSIONES.....		237
ANEXO I PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....		243

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Principales datos del sector cerámico español en el año 2020 [2].....	4
Tabla 1.2: Análisis de las principales publicaciones científicas sobre la incorporación de residuos en mezclas cerámicas de Andalucía	20
Tabla 3.1: Formulación de las mezclas de arcillas utilizadas como materiales de referencia para evaluar el efecto de los residuos incorporados	53
Tabla 3.2: Codificación, clasificación y origen de los residuos utilizados en el presente trabajo	54
Tabla 3.3: Formulación utilizada para la producción de materiales cerámicos a partir de residuos y arcillas.	56
Tabla 3.4: Condiciones generales del tratamiento térmico de cocción utilizado para la sinterización de los materiales	61
Tabla 4.1: Principales datos relativos a la gestión y suministro de los residuos considerados	70
Tabla 4.2: Análisis químico de la mezcla de arcillas y los residuos a valorizar considerados	71
Tabla 4.3: Composición mineralógica semi-cuantitativa (% en peso) de las mezclas arcillosas de referencia y los diferentes residuos considerados	71
Tabla 4.4: Límites de Atterberg (Plasticidad) de las mezclas arcillosas de referencia	72
Tabla 4.5: Fracción soluble de las cenizas-escorias y análisis mineralógico de dicha fracción.....	74
Tabla 4.6: Principales propiedades físicas de las mezclas de arcillas y los residuos	75
Tabla 4.7: Poderes caloríficos de los residuos con fracción orgánica	81
Tabla 4.8: Parámetros del proceso de extrusión	88
Tabla 4.9: Parámetros relacionados con el proceso de secado	90
Tabla 4.10: Parámetros relacionados con la manipulación industrial	91
Tabla 4.11: Densidad Aparente de las mezclas que incorporan residuos	99
Tabla 4.12: Absorción de agua de las mezclas que incorporan residuos	101
Tabla 4.13: Resistencia mecánica de las mezclas que incorporan residuos	103
Tabla 4.14: Contracción lineal de cocción de las mezclas que incorporan residuos.....	104
Tabla 4.15: Propiedades finales de las mezclas fabricadas únicamente con residuos ...	105
Tabla 4.16: Conductividad térmica de las mezclas que incorporan residuos.....	110
Tabla 4.17: Cuantificación energética del proceso de secado.....	114
Tabla 4.18: Calor Específico (demanda energética) de las mezclas estudiadas en función de la temperatura	115

Tabla 4.19: Cuantificación Energética del proceso de cocción.....	116
Tabla 4.20: Cuantificación energética del proceso global (secado+cocción).....	117
Tabla 4.21: Emisiones de CO ₂ asociadas a la descomposición de los carbonatos.....	117
Tabla 4.22: Emisiones de CO ₂ asociadas a la combustión del combustible	118
Tabla 4.23: Emisiones de CO ₂ asociadas al proceso de fabricación	118
Tabla 5.1: Real density and particle size distribution of the reference material, R, and EAF-SS slag.....	131
Tabla 5.2: Chemical composition (wt.%) of the reference material, R, and EAF-SS slag	136
Tabla 5.3: Semi-quantitative mineralogical composition (wt.%) of the reference material, R, and EAF-SS slag, obtained from Figure 5.1	137
Tabla 5.4: Main technology properties of green and dry bodies	138
Tabla 5.5: Leaching test of sintered materials. Values exceeding legal limits are in bold	143
Tabla 5.6: Energy (Hd) and fuel demand (Q ^{°fd}) for drying process	144
Tabla 5.7: Specific heat (Cs), energy (Hr) and fuel demand (Q ^{°fr}) for sintering process at 950°C.	145
Tabla 5.8: Energy (H) and fuel demand (Q ^{°f}) for global (drying + sintering, d+r) process	146
Tabla 5.9: CO ₂ emissions from carbonates content (Carb), fuel combustion (Q ^{°fd+r}) and global process	148
Tabla 6.1: Chemical analysis of reference clay material and diatomaceous wastes	167
Tabla 6.2: Mineralogical analysis of reference clay material and diatomaceous wastes.	167
Tabla 6.3: Properties of green and dry extruded materials	168
Tabla 7.1: Chemical composition of both types of raw materials: clay mixture and incorporated wastes.....	196
Tabla 7.2: Technological properties (density, water absorption and bending strength) of materials sintered at different materials. Number of tested samples is shown in brackets.....	198
Tabla 7.3: Porosity related properties (open porosity, mean pore radius and permeability coefficient) of materials sintered at different materials. Number of tested samples is shown in brackets	199
Tabla 8.1: Chemical and mineralogical composition of clay-based reference material (RR) and waste selected as raw materials	216
Tabla 8.2: Waste-based materials formulation (wt.%) with two different technological behavior.....	220

Tabla 8.3: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , and CaO (wt.%) corresponding to the points forming the formulation region of C and D materials in the ternary diagram. RR compositions are also included	221
Tabla 8.4: Quantification (%) of the crystalline phases and vitreous/amorphous phases in the C and D materials at different sintering temperatures	222
Tabla 8.5: Porosity intervals, mean pore size and open porosity of C and D materials at three sintering temperatures	226
Tabla 8.6: Technological properties of C and D materials at three sintering temperatures	228
Tabla 8.7: Skeletal density values obtained by helium picnometry	230

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolución de la repercusión de la producción de materiales en las emisiones de CO ₂ durante el ciclo de vida de un edificio [13].....	8
Figura 1.2: Distribución típica del uso de la energía global en los secaderos y hornos para la fabricación de materiales cerámicos estructurales de uso en construcción [19]	9
Figura 1.3: Optimización del uso de los recursos mediante la circulación de materiales y productos [24].....	11
Figura 1.4: Esquema de economía circular para el sector de la construcción propuesto por la Fundación Conama [32].....	12
Figura 1.5: Diagrama de flujo simplificado del actual proceso lineal de fabricación de material cerámico estructural para edificación	13
Figura 1.6: Evolución del número de publicaciones científicas durante los últimos años.	17
Figura 1.7: Resumen de los grupos de residuos de los que se dispone de un mayor conocimiento y escala de las pruebas realizadas [127]	22
Figura 1.8: Evolución del número de patentes durante los últimos años.	24
Figura 1.9: Esquema general de las etapas que constituyen un Análisis de Ciclo de Vida, según normativa ISO 14040	26
Figura 1.10: Esquema ilustrativo del proceso de evaluación y cuantificación de impactos ambientales a partir del inventario de un producto o proceso.	27
Figura 1.11: Sistema previsto para la realización de un Análisis de Ciclo de Vida de productos cerámicos de arcilla cocida utilizados en construcción [142]	29
Figura 3.1: Estado de recepción de los residuos. a) Escorias de acería, EAF-SS; b) Vidrio de pantalla triturado, G; c) Tierras diatomeas de la filtración de aceites vegetales, DO; d) Tierras diatomeas de filtración de cerveza, BD; e) Cenizas de fondo, BCA; y f) Cenizas volantes de central térmica de carbón.....	55
Figura 3.2: Representación esquemática de la secuencia de etapas de procesamiento y caracterización llevada a cabo para el estudio de los materiales.....	57
Figura 3.3: Imagen del proceso de conformado en extrusora de laboratorio y de las probetas tipo fabricadas para la caracterización de los materiales desarrollados. a) Extrusión, b) Barras cortadas, c) Corte de probetas y d) probetas cortadas.....	60
Figura 4.1: Representación esquemática de la secuencia de Fases de trabajo llevada a cabo para el desarrollo de la presente Tesis	68
Figura 4.2: Diagrama de Manejabilidad de las mezclas de referencia.....	72
Figura 4.3: Comportamiento térmico de las mezclas arcillosas hasta 1050°C.....	76

Figura 4.4: Análisis ATD-TG de las escorias de acería (EAF-SS).....	79
Figura 4.5: Análisis ATD-TG de las cenizas de central térmica de carbón. a) BCA y b) FCA	79
Figura 4.6: Análisis ATD-TG de los residuos de tierras de filtración. a) OD y b) BD.....	80
Figura 4.7: Evolución de la plasticidad al incorporar sobre la mezcla R cantidades crecientes de escorias de acería	83
Figura 4.8: Curvas dilatómicas de las mezclas RSS10 y RR7OD hasta 1050°C.....	93
Figura 4.9: Color en cocido de las mezclas a) RSS10 y b) RR7OD a las diferentes temperaturas de sinterización.....	96
Figura 4.10: Curvas termodilatómicas de las mezclas C y D formulada únicamente con residuos.....	97
Figura 4.11: Selección de la temperatura de cocción en las mezclas C y D a partir de las curvas dilatómicas	98
Figura 4.12: Color en cocido de las mezclas a) C y b) D a las diferentes temperaturas de sinterización	98
Figura 4.13: Evolución de la densidad aparente con respecto a la temperatura de sinterización	100
Figura 4.14: Evolución de la absorción de agua con respecto a la temperatura de sinterización	102
Figura 4.15: Evolución de la resistencia mecánica con respecto a la temperatura de sinterización	103
Figura 4.16: Evolución de la contracción lineal de cocción con respecto a la temperatura de sinterización.....	105
Figura 4.17: Microestructuras características del material de referencia R y del material RSS10, que incorpora un 10 % de escorias de acería en su composición, a diferentes temperaturas de sinterización	108
Figura 4.18: Microestructuras características del material de referencia RR y del material RR7OD, que incorpora un 7 % de tierras filtrantes de aceite en su composición, a diferentes temperaturas de sinterización	109
Figura 4.19: Evolución de la conductividad térmica con respecto a la temperatura de sinterización	111
Figura 4.20: Porosimetría de intrusión de mercurio de las mezclas de referencia R y RR y las que incorporan residuo en su composición a diferentes temperaturas de sinterización	112
Figura 4.21: Calor específico, C_e , de las mezclas de referencia R y RR y las que incorporan residuo en su composición hasta 950°C	115

Figura 5.1: XRD patterns of bulk clay, R, and EAF-SS slag. Main phases and PDF codes are listed.....	138
Figura 5.2: Thermal analyses of clay and EAF-SS slag mixtures. a) Thermal dilatometric analysis. b) Thermogravimetric analysis and c) Differential scanning calorimetry.....	140
Figura 5.3: Main technology properties of fired materials	141
Figura 5.4: Specific Heat, C_e , of the studied mixtures up to 950 °C. Temperature intervals correspond to a: loss of moisture and/or water absorbed; b: oxidation of organic matter; c: de-hydroxylation of clay phyllosilicates and quartz allotropic transformation; d: decomposition of carbonates: e: formation of new crystalline phase	145
Figura 5.5: CO ₂ , SO ₂ , HCl and HF emission curves for the studied materials up to 1050 °C.	147
Figura 6.1: Thermal analysis of reference clay material, RR, and mixtures incorporating 10% diatomaceous wastes, R10OD and R10BD, up to 1050°C. a) Thermal dilatometric analysis, b) Thermogravimetric analysis y c) Differential scanning calorimetry.....	170
Figura 6.2: SEM images x 1000 increases and EDX analysis of the RR, R10BD and R10OD materials to the different sintering temperatures	173
Figura 6.3: Pore Size Distribution of reference clay material, RR, and mixtures incorporating 10% diatomaceous wastes, R10OD and R10BD. a) Incremental intrusion and b) cumulative intrusion.....	174
Figura 6.4: Sintering diagram of reference clay material, RR, and mixtures incorporating diatomaceous wastes	177
Figura 6.5: Thermal conductivity of materials sintered depending on the a) % wt. of waste, and b) sintering temperature	178
Figura 6.6: Relationship between Thermal conductivity and bulk density of materials sintered a) OD; b) BD	180
Figura 7.1: SEM micrographs showing main microstructure features of specimens treated at 1050 °C: a) RR material b) R10G material and c) R10D material.....	200
Figura 7.2: Mercury intrusion porosimetry of studied materials at three firing temperatures: 850, 950 and 1050 °C.....	201
Figura 8.1: Reference region in the SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO diagram for the formulation of waste-based compositions. Traditional clay- based composition is indicated	219
Figura 8.2: Representations of RR, C, and D materials in the SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO diagram	221

Figura 8.3: SEM micrographs of C material at three sintering temperatures. Left at × 200 and right at × 500 magnification and EDX microanalysis	224
Figura 8.4: SEM micrographs of D material at three sintering temperatures. Left at × 200 and right at × 500 magnification and EDX microanalysis	225
Figura 8.5: Pore size distribution of C and D material at three sintering temperatures. a) Intrusion and b) cumulative.....	226
Figura 8.6: Relationship between thermal conductivity and open porosity.....	230

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 La Economía Circular aplicada al sector cerámico andaluz. Hacia una planificación para el uso sostenible de los recursos.

1.1.1 Relevancia económica del sector cerámico.

España es un país con una importante tradición en la construcción con materiales cerámicos desde la antigüedad. Este hecho, compartido con otros países de la cuenca Mediterránea, como Italia o Turquía, hace que hoy en día el sector cerámico español presente un gran peso específico por número de empresas y capacidad de producción, enfocado principalmente a los productos de edificación y destacando especialmente la relevancia del subsector de baldosa y azulejo [1]. Además, esta industria constituye en la actualidad un sector tecnológicamente puntero, altamente industrializado y con gran capacidad de exportación y diversificación de producto. A modo de ejemplo, se señalan a continuación, en Tabla 1.1, algunas cifras ofrecidas por el Instituto Nacional de Estadística [2] destacando en 2020 la existencia de 248 empresas fabricantes en el subsector de ladrillos y tejas para la construcción.

Por lo que respecta a este subsector de materiales estructurales (ladrillos y tejas de arcilla cocida) tras la crisis financiera de los años 2008-2014, las estadísticas muestran un moderado crecimiento en el periodo 2015-2021. En este periodo se manifiestan unas cifras de negocio en aumento desde los 350 millones de € en 2014 hasta los 615 millones de € en 2021, con una capacidad de producción de 6.3 millones de toneladas este último año y con un nivel de exportación creciente para los productos de mayor valor añadido como lateja o el ladrillo cara vista [3]. En general, entre los principales productos de edificación fabricados por las empresas españolas de cerámica estructural se encuentran: ladrillos para particiones, ladrillos cara-venta, bovedillas, tejas, tableros, adoquines (clinker o gresificado) u otros productos específicos de menor producción como celosías, conductos para aire, diferentes elementos prefabricados o componentes para fachada ventilada.

Tabla 1.1: Principales datos del sector cerámico español en el año 2020 [2]

	Número empresas	Valor de la producción [$\cdot 10^3$ €]	Personal ocupado
232 Fabricación de productos cerámicos refractarios	72	556.954	2.124
2320 Fabricación de productos cerámicos refractarios	72	556.954	2.124
233 Fabricación de productos cerámicos para la construcción	449	4.175.932	19.487
2331 Fabricación de azulejos y baldosas de cerámica	201	3.770.264	16.397
2332 Fabricación de ladrillos, tejas y productos de tierras cocidas para la construcción	248	405.668	3.090
234 Fabricación de otros productos cerámicos	780	676.161	5.412
2341 Fabricación de artículos cerámicos de uso doméstico y ornamental	548	91.811	2.158
2342 Fabricación de aparatos sanitarios cerámicos	34	367.785	1.702
2343 Fabricación de aisladores y piezas aislantes de material cerámico	6	11.312	129
2344 Fabricación de otros productos cerámicos de uso técnico	82	20.846	289
2349 Fabricación de otros productos cerámicos	110	184.407	1.134

En este contexto, entre las principales prestaciones técnicas de estos productos hay que señalar que el uso de materiales cerámicos estructurales de edificación basados en arcilla cocida presenta una serie de ventajas competitivas que facilitan su comercialización frente al uso de otros materiales. Así, estos productos se pueden considerar materiales muy resistentes, con un prolongado ciclo de vida debido a su naturaleza inerte, 100 % inorgánica, con una alta durabilidad y resistencia a la corrosión, por lo que son materiales que presentan bajos costes de mantenimiento. Igualmente, presentan un buen comportamiento frente al desgaste y frente al fuego, no produciendo emisiones tóxicas en los incendios. Además, son materiales que pueden proporcionar un acabado interior o exterior sin necesidad de pinturas o recubrimientos, contribuyendo a mejorar la calidad del aire en el interior de los recintos al evitarse la liberación de compuestos orgánicos volátiles [4].

En el caso concreto de Andalucía, la realización de un diagnóstico sobre la situación actual en la que se encuentra el sector cerámico no resulta una tarea fácil ante la falta de fuentes estadísticas unificadas con los principales parámetros que afectan al subsector de ladrillos y tejas: número de empresas, producción, tipos de productos, consumo de materias primas y tipo de las mismas. Aun así, un análisis de diferentes fuentes [2-3,5-7] permite extrapolar de forma aproximada la siguiente información:

- Atendiendo a la Estadística Estructural de Empresas andaluzas, el número total de empresas vinculadas a la actividad general de *Fabricación de productos cerámicos para la construcción (CNAE 23.3)* ascendía a 81 en el año 2020, con un volumen de negocio de 51,4 millones de €. No existe sin embargo un desglose claro del número de empresas productivas dentro del subsector de ladrillos y tejas a nivel regional, aunque se puede estimar que ronda unas 30 empresas, atendiendo a registros como la Autorización Ambiental Integrada de la que disponen muchas de estas industrias [5]. Entre ellas, prácticamente el 50 % están ubicadas en el área de Bailén (Jaén). También resulta significativo destacar que en Andalucía existían en 2020 un total de 211 fabricantes de productos cerámicos no dedicados a la construcción (refractarios y cerámica ornamental o alfarería principalmente) con un volumen de negocio de 63,7 millones de €.
- La capacidad productiva del subsector estructural en la comunidad andaluza se estima en torno a 1 – 1,5 millones de toneladas (aproximadamente un 20 % del total nacional) atendiendo al peso específico de la industria en el panorama nacional en cuanto a número de empresas y volumen de negocio. Esta capacidad productiva implicaría un movimiento de arcillas en el rango de aproximadamente 1-1.5 millones de toneladas, teniendo en cuenta las pérdidas de peso y emisiones durante el proceso de cocción.
- La estimación de la capacidad productiva del punto anterior está en consonancia con las estadísticas de producción minera en Andalucía en el año 2020 que reportan una extracción de 1,28 millones de toneladas de arcillas cerámicas en un total de 28 explotaciones [7], sin desglosar el consumo específico de la industria de ladrillos y tejas y el de la industria de cerámica decorativa.

Esta situación evidencia que, por una parte, hay un bajo consumo de recursos foráneos a la comunidad andaluza, debido principalmente al escaso valor añadido de los productos de cerámica estructural, que impide asumir grandes costes de transporte. De hecho, según la experiencia de la Fundación Innovarcilla, el consumo de arcillas no andaluzas se centra en unas pocas empresas con productos muy específicos (teja o

ladrillo cara vista) que demandan mejoras en el proceso de secado o muy altas prestaciones mecánicas, lo que exige el uso de materias primas como pirofilitas de Badajoz y Ciudad Real o arcillas caoliníticas del noroeste de la Península Ibérica o Teruel. Por otra parte, estos datos también ponen de manifiesto que el uso de materias primas alternativas a la arcilla o de materias primas secundarias sigue siendo, en el mejor de los casos, una opción minoritaria.

Este último hecho, el bajo interés en la búsqueda de materias primas o recursos materiales alternativos para la producción de cerámica estructural, viene dado principalmente por dos aspectos. Por una parte, no existe una proyección clara de la disponibilidad futura de los recursos minerales (arcillas) usados por esta industria, con una capacidad de producción muy fluctuante en función de los periodos recurrentes de crisis económica. Por otra parte, el coste de estas arcillas cerámicas para ladrillos y tejas sigue siendo porcentualmente bajo en comparación con otros costes de la industria cerámica estructural, como es el caso de los costes energéticos, que superaban el 40 % del total antes de la presente crisis energética en 2022. Por todo ello, la implantación de soluciones de valorización material de nuevos recursos en este tipo de productos resulta sólo atractiva si aporta alguna ventaja competitiva adicional, como puede ser la reducción de costes energéticos o la obtención de nuevas funcionalidades o mejores prestaciones sin modificar sustancialmente el proceso productivo.

1.1.2 Impacto ambiental del sector cerámico

Desde un punto de vista ambiental o de eficiencia en el uso de los recursos, el marco en el que se desenvuelve la industria cerámica de materiales de construcción hay que analizarlo en el contexto del sector de la edificación. De hecho, un error habitual hasta ahora ha sido atribuir exclusivamente a la industria y a los medios de transporte el origen principal de la contaminación, ya que el entorno construido, donde pasamos más del 90% de nuestra vida es, en gran medida, culpable de dicha contaminación. Así, la construcción y el uso de edificios en la UE conllevan alrededor de la mitad de los materiales que extraemos y de la energía que utilizamos, lo que se traduce en un 35 % de las emisiones de CO₂, y aproximadamente un tercio del agua que consumimos. Además, el sector genera asimismo en torno a un tercio de todos los residuos. En definitiva, estos datos son el resultado de las presiones ambientales que se producen en las diferentes fases del ciclo de vida de los edificios, incluida la fabricación de productos de construcción, la construcción del edificio en sí, su utilización, su renovación o demolición y la gestión de los residuos generados [8]. Por todo ello, el sector de la

construcción, que constituye uno de los pilares de la economía a nivel mundial y es uno de los principales motores de desarrollo, está incluido como uno de los tres sectores clave (junto al agroalimentario y el transporte) en el Roadmap to a Resource Efficient Europe (RERM) [9]. Según esta estrategia, una mejora en la construcción y el uso de los edificios podría ayudar a conseguir un importante ahorro de recursos [10].

Ante este panorama, para reducir el impacto ambiental de las edificaciones, se están planteando diferentes iniciativas en una doble vertiente. Por una parte, el aspecto más avanzado es el relativo a la eficiencia energética de las edificaciones, tal y como contemplan las Directivas 2010/91/31/UE – EPBD Recast y 2012/27/UE [11] (modificada en 2018 según la Directiva 2018/844) según la cual a partir de 2020 todos los edificios nuevos han de tener un consumo energético casi nulo. Entre las diferentes estrategias para conseguir este objetivo, se apuesta en muy amplia medida por la utilización de fuentes de energía renovables producidas in situ, en el edificio o en su entorno, por la introducción de sistemas de automatización y control y por la incorporación de medidas de acción pasiva, en buena medida dedicadas a la mejora de la calidad del aislamiento de los edificios mediante el uso de materiales y sistemas constructivos energéticamente más eficientes. Por lo tanto, el desarrollo de productos cerámicos y de sistemas constructivos en los que se integren dichos materiales, con una mayor capacidad de aislamiento térmico es uno de los retos a los que se enfrenta actualmente la industria cerámica para aumentar la sostenibilidad durante el ciclo de vida de sus productos.

Por otra parte, hay que considerar que los materiales de construcción inciden en el medio ambiente a lo largo de su ciclo de vida, desde la extracción y procesado de materias primas, hasta el final de su vida útil y su tratamiento como residuo; pasando por los impactos de las fases de producción, que generalmente implican algún tipo de proceso térmico, y la fase de uso de estos materiales en la edificación [12]. En concreto, la energía utilizada para la extracción de las materias primas y la fabricación de los materiales de construcción puede representar un porcentaje relativamente alto del consumo energético durante el ciclo de vida de la edificación (superando el 50 % según las últimas estimaciones) y con una tendencia creciente a medida que se mejora el aislamiento de los edificios [10]. Así, se estima que la producción media de los materiales necesarios para 1 m² de edificación supone la emisión de aproximadamente 700 Kg de CO₂, representando la cerámica en torno al 5 - 20 % de estas emisiones (Figura 1.1) [13, 14].

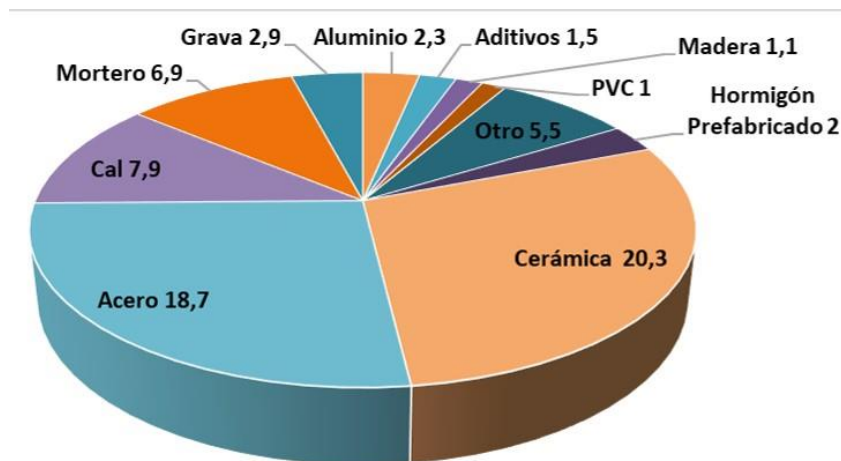


Figura 1.1: Evolución de la repercusión de la producción de materiales en las emisiones de CO₂ durante el ciclo de vida de un edificio [13]

Una vez expuesto el contexto de mejora de la sostenibilidad en el sector de la edificación, resulta de mayor evidencia que la mejora del impacto ambiental de los materiales cerámicos estructurales pasa por una reducción de los recursos naturales y de la huella energética durante su ciclo de vida. Respecto al consumo de materias primas, ya se ha adelantado en el punto anterior (1.1.1 Relevancia económica del sector cerámico.) una estimación del consumo de arcillas por parte del subsector andaluz de ladrillos y tejas. De forma general, se puede aproximar que cada tonelada de material cerámico cocido demanda aproximadamente 1,1 toneladas de arcillas, siendo éstas un recurso minero que, aunque hasta la fecha no ha sido catalogado como una materia prima crítica en el ámbito de la Unión Europea, también sufre agotamiento y resulta de difícil sustitución debido a sus propiedades particulares, especialmente su plasticidad [15-17]. Hay que destacar, además, una elevada eficiencia en la industria actual a la hora de consumir este recurso material ya que, a excepción del 5% de materia prima excavada que no llega a la fábrica, y el 3,5% de desechos generados en la misma, esta industria no produce un volumen importante de subproductos sólidos [18].

Desde el punto de vista del consumo energético para su fabricación y la huella de carbono asociada, la situación es, en cierta medida, contraria a la expuesta para el uso de recursos minerales. Así, los materiales cerámicos son menos eficientes y menos competitivos que otros materiales con menores prestaciones mecánicas y/o con un ciclo de vida inferior, como son la madera, el yeso o, incluso, algunos materiales poliméricos. Esto es debido principalmente a las etapas de secado y de cocción o sinterización que se realiza a temperaturas del orden de 900-1100 °C. Para una fábrica tipo, se estima

globalmente en los procesos de secado y cocción una demanda energética de aproximadamente 550 - 750 kWh/tonelada de sólido seco, lo que unido a un rendimiento energético en las instalaciones de tan sólo un 30-50 %, explica el elevado consumo de combustibles y, por lo tanto, de emisiones de CO₂ de esta industria [19]. En la Figura 1.2 se observa la distribución de este consumo energético en las operaciones de secado (evaporación de agua) y sinterización (reacciones químicas) y el bajo rendimiento de los procesos debido a diferentes tipos de pérdidas de calor, especialmente en chimenea. Todo ello conduce a que se estime una huella de carbono promedio para estos productos de aproximadamente 200-300 Kg CO₂ equivalente por cada tonelada de producto final, cuantificado de la cuna a la puerta (desde la extracción de las materias primas hasta la salida de la fábrica [20-22]. En general, se considera que aproximadamente dos tercios de las emisiones se deben al consumo de combustibles y el resto se divide entre el consumo eléctrico y otras emisiones del proceso de fabricación [23].

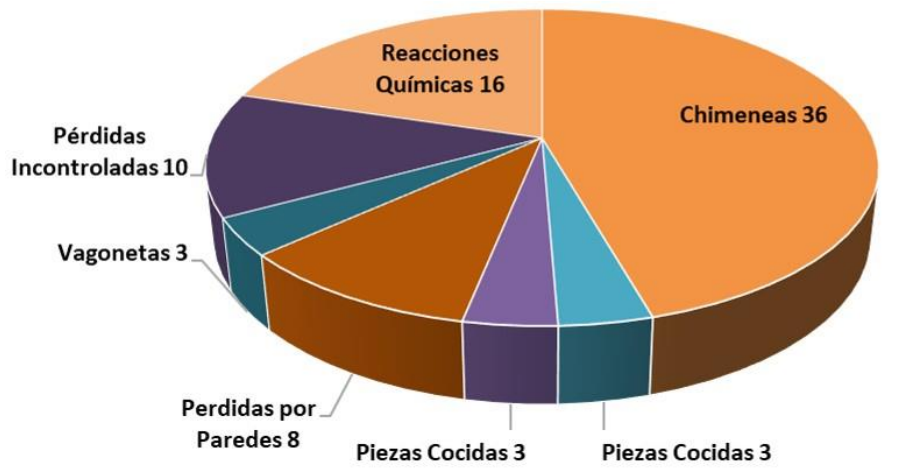
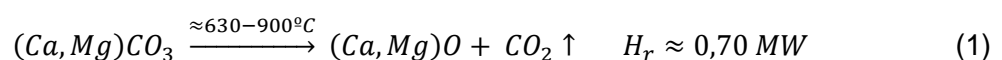


Figura 1.2: Distribución típica del uso de la energía global en los secaderos y hornos para la fabricación de materiales cerámicos estructurales de uso en construcción [19]

En el caso específico de la industria andaluza hay que señalar, además, que una elevada contribución a esta “ineficiencia” energética del subsector de ladrillos y tejas se debe a la presencia de carbonatos en las materias primas de partida. La reacción de descomposición de estos carbonatos durante el tratamiento térmico de cocción supone una elevada demanda energética por su carácter endotérmico (con una entalpía de reacción de aproximadamente 0.7 MW/ton en el caso de mezclas tradicionales de arcilla del área de Bailén) y supone una liberación de CO₂, según la reacción (1) que se suma a la de los combustibles utilizados en el horno cerámico [19].



Ante esta situación, el sector se encuentra inmerso dentro de la directiva europea de regulación de emisiones de CO₂ (Directiva 2003/87/CE) que establece un régimen para el comercio en la Unión Europea de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, a fin de fomentar la reducción de las emisiones de esos gases de una forma económicamente eficiente. En la actualidad dicha Directiva ha sido modificada por la Directiva 2018/410 de 19 de marzo de 2018, con el objetivo de intensificar la reducción de emisiones y facilitar las inversiones en tecnologías hipocarbónicas. Esto exige que el sector cerámico se enfrente a objetivos de reducción de emisiones que deben alcanzar el 32 % en el año 2025.

1.1.3 Transición hacia una Economía Circular

En el marco actual de preocupación ambiental creciente descrito anteriormente, la reformulación de los recursos materiales y energéticos de partida y el desarrollo o adaptación de los métodos de procesamiento de los materiales de construcción va a constituir, sin lugar a dudas, una parte muy importante de la respuesta que a nivel europeo se dé a retos como el cambio climático al que nos enfrentamos en la actualidad. De hecho, la denominada Economía Circular está surgiendo como un concepto ambiental y económico cuyo objetivo es que el valor de los productos, los materiales y los recursos (incluyendo agua y energía) se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, y que se reduzca al mínimo la generación de residuos [24, 25]. Tal y como se muestra en la Figura 1.3, la definición de este modelo económico se fundamenta en implementar una nueva economía, circular frente al actual sistema lineal de extracción de materias primas, fabricación, utilización y eliminación. Todo ello acompañado transversalmente por la formación y concienciación en el uso eficiente de los recursos y por la eco-innovación o eco-diseño, que resulta fundamental para el cambio de paradigma mediante la definición de nuevos productos y procesos.

De cara a los próximos años, la transición hacia una economía circular es una de las principales estrategias de Europa para generar crecimiento y empleo, apoyando el cambio a una economía eficiente en el uso de los recursos y de baja emisión de carbono, tal y como ya contemplaba el paquete de medidas de la UE sobre economía circular presentado el 2 de diciembre de 2015 [26] y que sucesivamente se ha ido complementando con diferentes informes de seguimiento de los logros alcanzados [27]. Este proceso va a llevar a una revisión europea de la actual Regulación de Productos de Construcción (CPR por sus siglas en inglés) que implica, entre otros aspectos, una mayor armonización entre los estados miembros, la promoción de un uso eficiente de los

recursos naturales, facilitando su reutilización y reciclaje, y la obligatoriedad de incluir en las nuevas Declaraciones de Producto el indicador Global Warming Potential (una descripción más detallada de este y otros indicadores ambientales se realiza en el Apartado 1.3) [28].



Figura 1.3: Optimización del uso de los recursos mediante la circulación de materiales y productos [23]

A nivel estatal, esta política comunitaria está regulada por el Acuerdo de Consejo de Ministros de 6 de noviembre de 2015 que establecía el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos 2016-2022 [29] como el instrumento para orientar la política de residuos en España durante los últimos años, con el fin de asegurar que España cumpla con los objetivos legales de eliminación o reducción de vertederos y de recuperación de residuos en los plazos fijados. Más recientemente, la Estrategia Española de Economía Circular, España Circular 2030 [30], determina, entre otros objetivos cuantitativos a alcanzar para el año 2030: reducir en un 30% el consumo nacional de materiales en relación con el PIB, tomando como año de referencia el 2010; y reducir la generación de residuos un 15% respecto de lo generado en 2010. Además, esta estrategia identifica al sector de la construcción como uno de los seis sectores prioritarios de actividad en los que incorporar el reto de una España circular. Por último, en este contexto normativo, hay que señalar además que esta estrategia de aprovechamiento de los recursos también se está desarrollando a nivel andaluz mediante la Estrategia Andaluza de Bioeconomía Circular, enfocada principalmente al sector agroalimentario [31]. De forma general, estas estrategias consideran que, dentro de la jerarquía de posibilidades de reutilización de un residuo, la valorización energética debe considerarse como la penúltima etapa (antes del deshecho en vertedero).

En definitiva, este entorno normativo y de políticas ambientales está llevando a que los diferentes sectores productivos identifiquen sus principales impactos ambientales y definan estrategias y planificaciones de futuro sobre las políticas a desarrollar. A esta tendencia no es ajeno el sector de la edificación y de los materiales y productos de construcción. Así, diferentes documentos de posicionamiento sectoriales [23, 32-34] recogen esquemas como el mostrado en la Figura 1.3 para la reorientación de los flujos materiales y energéticos en el proceso de construcción.

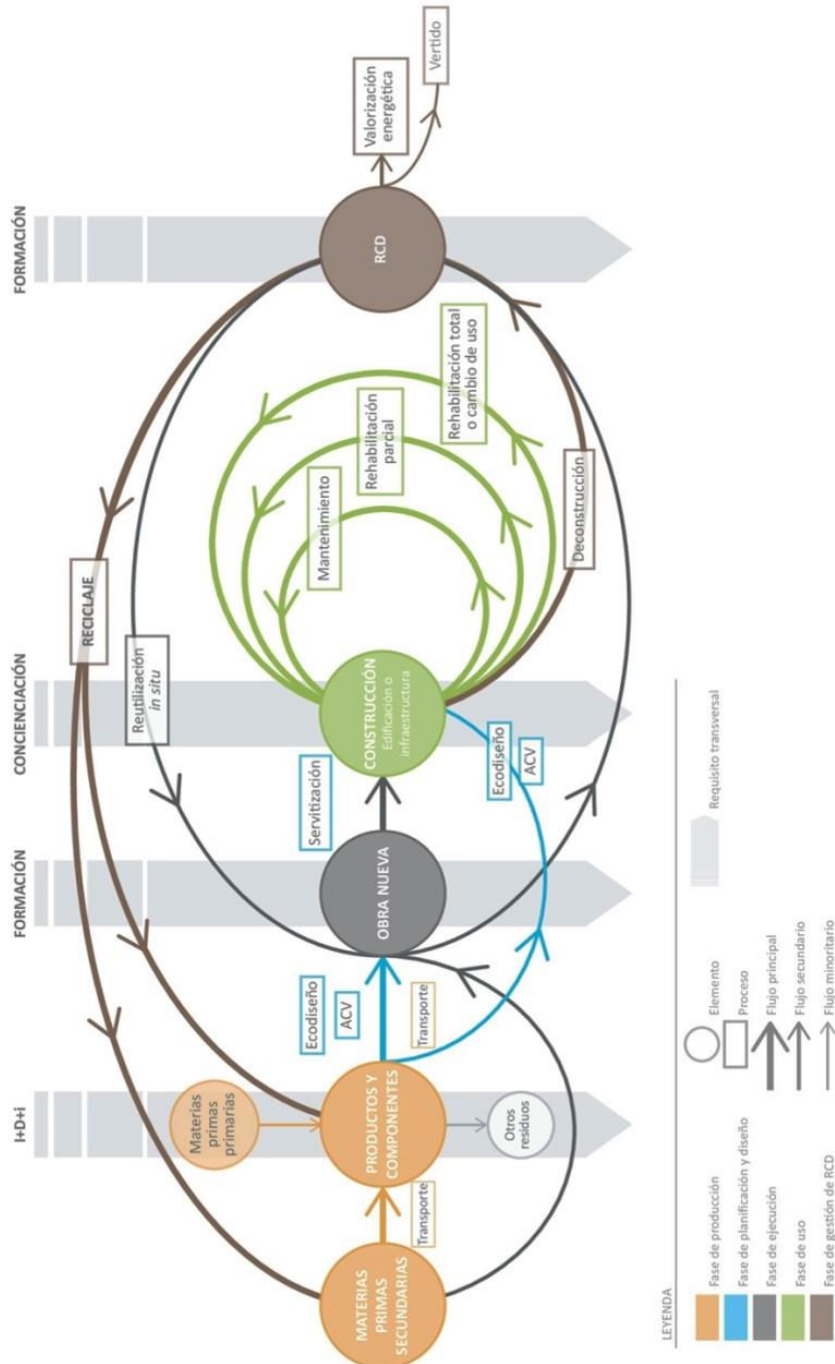


Figura 1.4: Esquema de economía circular para el sector de la construcción propuesto por la Fundación Conama [32]

Por otra parte, la traslación de la propuesta de circularidad al caso específico de los materiales cerámicos estructurales para edificación requiere de un análisis técnico y de los impactos ambientales más significativos del actual proceso de fabricación lineal (Figura 1.5) para identificar más eficazmente los aspectos a modificar.

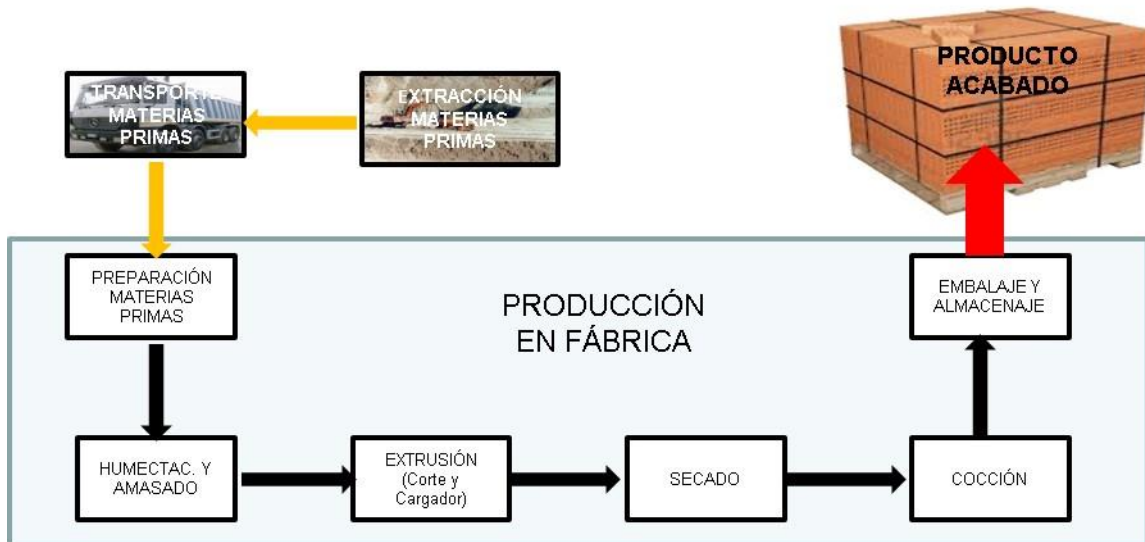


Figura 1.5: Diagrama de flujo simplificado del actual proceso lineal de fabricación de material cerámico estructural para edificación (elaboración propia)

Teniendo en cuenta un análisis de impactos generales [19-22], a partir de los diferentes flujos implicados en la fabricación de productos cerámicos estructurales (ladrillos, tejas, etc...) se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Respecto a los flujos de materiales sólidos (en un análisis de la cuna a la puerta, tal y como se describirá más adelante en el Apartado 1.3) hay que destacar que prácticamente no se generan residuos o descartes de fabricación que no puedan ser reincorporados en un gran porcentaje al proceso productivo. Por lo tanto, el mayor impacto se corresponde al consumo de un recurso natural como las arcillas cerámicas, pero que, por otra parte, no son consideradas hasta la fecha una materia prima crítica o un recurso mineral escaso. De hecho, es un recurso que se caracteriza por su coste relativamente bajo. Adicionalmente, en el caso específico del ámbito andaluz, hay que señalar que la presencia de carbonatos en cantidades significativas en las arcillas de partida utilizadas genera un impacto adicional por las emisiones de CO₂ que conlleva.
- El consumo de agua de esta industria se limita al amasado de la arcilla para conseguir un adecuado moldeo de los productos de construcción. Esta agua se elimina en la fase de secado en forma de vapor de agua. Sin embargo, a día de

hoy existe una limitación técnica para el reaprovechamiento de este vapor debido a: el relativamente bajo caudal que conlleva el pequeño tamaño de las fábricas cerámicas, la dilución de dicho vapor en la corriente emitida y su relativamente baja temperatura.

- El impacto mayoritario del procesamiento cerámico, como ya se ha anticipado en el Apartado 1.1.2, se corresponde al elevado consumo energético y a las emisiones asociadas al mismo. El reaprovechamiento energético de estas emisiones e, incluso, la implantación de soluciones como el almacenamiento y captura de CO₂ son a día de hoy de muy difícil implantación en un sector atomizado como el de la cerámica estructural, con flujos de producción discontinuos a lo largo del año [23].

Por lo tanto, a partir de esta situación, mejorar el mantenimiento de los recursos en el proceso productivo cerámico, en una transición hacia una Economía Circular, implica medidas como:

- El aprovechamiento del propio residuo cerámico una vez transcurrida su vida útil; es decir, trascurrida su fase de uso en las edificaciones. Teniendo en cuenta la alta durabilidad de los materiales cerámicos en la fase de vida de un edificio, la mayor parte de estos materiales cierran su ciclo de vida en forma de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) que en la actualidad, tras un proceso de separación y clasificación, están siendo depositados en vertederos de inertes o valorizados parcialmente para la producción de áridos para construcción civil [35]. Es decir, esta mezcla de residuos (que generalmente contiene cemento y yeso además del material cerámico) resultan de difícil reutilización para la fabricación de nuevos productos estructurales cerámicos, ya que el proceso de sinterización durante el proceso de cocción, impide la reutilización directa de los RCD por parte del sector en cantidades significativas. Sin embargo, los RCD representan uno de los tipos de residuos de más elevado volumen en la UE. Se produce una tonelada de RCD por persona al año, lo que significa 500 millones de toneladas en toda la UE cada año. Se trata de materiales valiosos no siempre identificados, recuperados y valorizados, por lo que mejorar la gestión y aprovechamiento de los RCD puede tener un impacto significativo en la economía circular de nuevos productos de edificación [10, 36].
- Una alternativa a la dificultad de reintroducir en el proceso productivo los residuos propios del sector (RCD) es la estrategia de aprovechamiento o valorización de residuos o subproductos de otros sectores industriales. Cada vez que un residuo

se reintegra en el sistema económico vuelve a ser un recurso para un nuevo proceso productivo, generando creación de valor y posibilitando nuevas oportunidades de negocio. Por ello, este aprovechamiento de flujos materiales y energéticos entre industrias empieza también a ser conocido como simbiosis industrial. Esta línea de trabajo es la base de la presente Tesis y su estado del arte se desarrolla en más profundidad en el próximo Apartado 1.2.

- Por lo que respecta al principal impacto ambiental del sector cerámico, la emisión de CO₂ asociada a su elevado e ineficiente consumo energético, la industria está realizando un proceso de optimización continuo que ha llevado a una reducción en el consumo energético de aproximadamente el 40 % desde los años 90 del pasado siglo [23]. A día de hoy se siguen estudiando nuevas medidas como, por ejemplo, la apuesta por el uso de biomasa como combustible ante el reto de la nueva directiva de derechos de emisión de CO₂ [37].

A todo lo anterior, hay que añadir que la industria española de ladrillos y tejas se enfrenta a nuevos desafíos como el eco-diseño de nuevos productos de construcción en línea con las nuevas tendencias en edificación [38] como pueden ser los prefabricados para una edificación industrializada, que facilita el desmantelamiento de los edificios y reduce la cantidad de residuos generados, o la implantación de la denominada industria 4.0 para el desarrollo de procesos productivos cada vez más eficientes.

En definitiva, de cara a fijar una estrategia global de uso de los recursos, hay que tener en cuenta que las tendencias futuras pasan por la necesidad de reducir las emisiones de un sector con una elevada demanda energética en los procesos de secado y cocción, por la fabricación de productos de calidad y por incorporar los criterios de economía circular y eco-diseño en los procesos de fabricación y productos finales. A modo de ejemplo, la introducción del eco-diseño para desarrollar elementos prefabricados de mayor tamaño y menor densidad requiere de la búsqueda de nuevas formulaciones de materias primas que faciliten los procesos de secado y cocción en este tipo de elementos de gran formato.

1.2 Estado del arte científico-tecnológico de la valorización de residuos en materiales cerámicos. Nuevos recursos para el eco-diseño.

En el contexto anteriormente señalado, las líneas de investigación sobre nuevos productos cerámicos para la construcción pasan por la reducción de recursos naturales y del consumo energético durante su fabricación, así como por la obtención de materiales con nuevas o mejores funcionalidades, como pueden ser unas mayores prestaciones de aislamiento térmico. En este sentido, la industria cerámica presenta procesos de fabricación que hacen especialmente viable la incorporación de residuos procedentes de otros sectores industriales, bien mediante una valorización energética, aprovechando el poder calorífico procedente de la combustión de los mismos, bien mediante una valorización material, incorporando el residuo a la estructura interna de los materiales, formando parte de su propia matriz y pasando a ser un elemento inerte, tal y como describen las primeras revisiones sobre este tema en los años 90 del pasado siglo [39-42]. De este modo, el residuo minimiza su impacto sobre el medio ambiente e, incluso, en algunos casos, concede a los materiales fabricados con él prestaciones superiores a las que posee el material convencional que no incorpora el residuo. De hecho, el aprovechamiento energético de diferentes tipos de biomasa forestal o agrícola es una práctica relativamente extendida en la industria cerámica andaluza en las etapas de pre-horneado y/o secadero.

Por otra parte, esta posibilidad de fabricar productos de construcción a partir de residuos surge como una estrategia imprescindible a la hora de reducir el impacto ambiental y la huella energética asociada a la fabricación de los nuevos materiales de edificación, teniendo en cuenta que en la Unión Europea se generan cada año 2.700 millones de toneladas de residuos, de las cuales se reutiliza tan solo el 40% de los desechos sólidos, mientras que el resto va a vertederos o a procesos de incineración [9].

Por todo ello, en los siguientes apartados se ofrece una visión general sobre el estado científico-técnico de la valorización o recuperación de residuos procedentes de otros sectores por parte de la industria cerámica estructural. Un análisis más detallado de la reutilización de los residuos concretos propuestos en la presente investigación se encuentra en las publicaciones científicas que constituyen los Capítulos 5 – 8 de resultados de esta Tesis.

1.2.1 Análisis de publicaciones científicas

En la Figura 1.6 se muestra en primer lugar la evolución del número de publicaciones científicas de impacto sobre la temática de utilización de residuos para la producción de ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Puede observarse el aumento del interés en esta temática, especialmente significativo en los últimos 10 años.

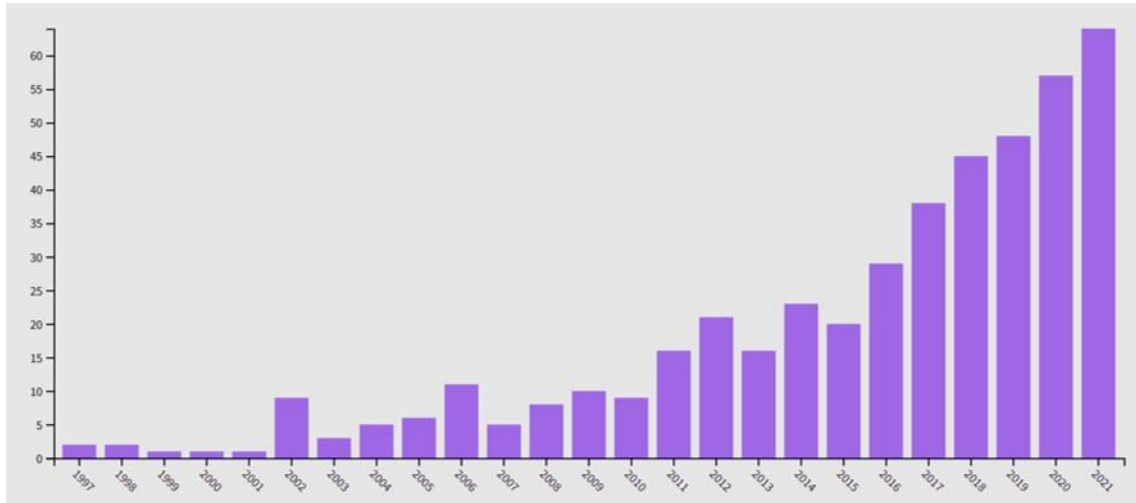


Figura 1.6: Evolución del número de publicaciones científicas durante los últimos años (elaboración propia).^a

La clasificación de los residuos atendiendo a su comportamiento en el proceso de fabricación cerámico y a las propiedades otorgadas a los materiales finales es aún un tema abierto en la literatura científica. Hay que tener en cuenta en este sentido su complejidad debido a las características locales de las arcillas y de la producción cerámica, así como las especificidades propias de los residuos generados en cada proceso. Así, a modo de ejemplo, la revisión de Muñoz et al. [43] mantiene una clasificación general basada en residuos orgánicos e inorgánicos y establece una buena correlación entre las propiedades de los materiales desarrollados con los valores de densidad aparente alcanzados. Puede observarse en esta revisión como los residuos orgánicos siempre conducen a un descenso de densidad mientras que los inorgánicos conducen a un comportamiento más heterogéneo. Por su parte, Zhang y col. [44] y, sobre todo, Vieira y Monteiro [45] van más allá de esta clasificación clásica basada en la naturaleza de los residuos y proponen una nueva que incluye aspectos como el procesamiento y las propiedades de los productos cerámicos, lo que permite identificar varios tipos de residuos (generalmente lodos o restos minerales) que no responden totalmente al comportamiento clásico esperado. Estos últimos autores también realizan una actualización y revisión crítica [46] del trabajo de Zhang [47] basada en residuos

^a Resultado de la búsqueda en la base de datos *Web of Science* con los términos “clay”, “waste”, “ceramic” y “bricks”, excluyendo los términos “mortar”, “cement” y “concrete” del título.

combustibles y residuos fundentes y en la que se destacan los beneficios ambientales que la valorización cerámica presenta para evitar el agotamiento de los recursos de arcilla y reducir la huella energética y de CO₂ de los productos cerámicos.

Centrándose en aquellos residuos con una composición principalmente orgánica, su incorporación al proceso productivo cerámico, como se ha comentado anteriormente, implica un aporte de energía al liberar su poder calorífico durante la combustión en el proceso de cocción, permitiendo disminuir los gastos energéticos de fabricación y disminuyendo el uso de combustibles fósiles convencionales. Además, dicha combustión proporciona a los productos de arcilla cocida una microestructura más porosa, disminuyendo su densidad y mejorando su capacidad de aislamiento térmico [48]. Por su parte, las cenizas procedentes de la combustión pasan a formar parte de la matriz cerámica del producto, debido a la formación de fases cristalinas o vítreas durante el proceso de sinterización que, generalmente, ocurre con formación de fase líquida en el tratamiento térmico de cocción [43, 46, 49-53]. Dependiendo de la separación y clasificación previa que se haga del residuo y del grado de molienda al que se vea sometido, se han descrito materiales en los que se produce un ahorro significativo de la cantidad de arcilla necesaria como materia prima y de la cantidad de combustible utilizado para su fabricación. Dentro de este grupo de residuos orgánicos se puede destacar, atendiendo a la relevancia de algunos trabajos por su mayor número de citas, la valorización de diferentes restos de biomasa o materia renovable [54,55] y, aunque con un contenido de materia orgánica muy variable, de los biosólidos o lodos del tratamiento de aguas urbanas o de diferentes procesos industriales [56-62], destacando los de la industria papelera [63-65].

Por otra parte, dentro del gran grupo de residuos de naturaleza predominantemente inorgánica, se destaca la idoneidad que presentan aquellos con una composición en óxidos principalmente en el sistema SiO₂ – Al₂O₃ – CaO, generalmente acompañada de otros óxidos metálicos minoritarios (MgO, FeO, óxidos alcalinos, etc.). Se trata de una composición similar a la de las materias primas cerámicas y cuyo comportamiento se puede describir de un modo semejante al descrito para las cenizas de los residuos orgánicos mencionados anteriormente. Es decir, estos residuos pasan a formar parte de la matriz cerámica del producto, debido a la formación de fases cristalinas o vítreas compatibles con las fases generadas durante el proceso de cocción de la arcilla. De hecho, permiten la formulación de una amplia gama de productos que van desde las cerámicas refractarias a los materiales vitrocerámicos, incluso sin adición de arcilla [66-80]. Es decir, el comportamiento en cuanto a la densidad aparente de los productos

desarrollados con estos residuos inorgánicos es muy variado, ya que algunos de ellos llegan a actuar incluso como formadores de poros, mientras que otros poseen un carácter fundente [43,54]. En general, mediante el uso de estos residuos de naturaleza inorgánica se puede conseguir, además de una reducción del impacto ambiental del residuo recuperado, un ahorro de materias primas y un descenso de la temperatura de cocción y, por lo tanto, un menor consumo energético para obtener materiales con unas prestaciones optimizadas. Dentro de este grupo se destaca, por la relevancia de las publicaciones con mayor número de citas, la valorización de los siguientes tipos de residuos: diferentes tipos de restos minerales y sedimentos [81-84], cenizas y escorias [85-92], lodos de procesos industriales [93], arenas de fundición [94, 95] y restos de vidrio [96-98].

También hay que señalar que existe una complejidad técnica y económica para la implantación de nuevos materiales basados en residuos dentro del sector cerámico estructural, ya que las características de las arcillas utilizadas como materia prima por esta industria son muy variables geográficamente. Es decir, para cada tipo de materia prima utilizada puede ser necesaria una solución específica para alcanzar unas propiedades satisfactorias. Además, la ubicación geográfica de una determinada industria también puede condicionar el tipo de residuos a utilizar debido al precio de su transporte. Así, un análisis de las experiencias de valorización centradas en el uso de mezclas cerámicas y/o recursos andaluces se muestra en la Tabla 1.2. Se trata de aproximadamente una treintena de trabajos en los que se propone principalmente la recuperación de los siguientes grupos de residuos: residuos mineros o de corte de mineral, lodos de tratamiento de agua urbana o de diferentes procesos industriales, tierras filtrantes de la industria agroalimentaria impregnadas de carga orgánica, otros residuos inorgánicos (destacando el grupo de las cenizas) y diferentes formas de biomasa. Dentro de este último grupo, puede resultar de especial interés en esta región las investigaciones enfocadas a la recuperación de la gama de subproductos generados por el cultivo del olivar. Puede observarse además (Tabla 1.2) que existe ya un conocimiento sobre el uso de tierras filtrantes de la industria agroalimentaria (uno de los recursos propuestos en la presente investigación) resultando inédito o de mucha menor extensión el estudio de los otros recursos propuestos (escorias de acería, vidrio de pantalla y cenizas volantes y de fondo de carbón).

Tabla 1.2: Análisis de las principales publicaciones científicas sobre la incorporación de residuos en mezclas cerámicas de Andalucía

Tipo de residuo incorporado y dosificación en peso	Objetivo o funcionalidad prevista	Referencia
Residuos minerales		
Mármol (0 – 20 %)	Piezas de menor peso, Ahorro energético	Eliche-Quesada D. et al. [99]
Mármol (0 – 10 %)	Piezas de menor peso, Inmovilización o neutralización del residuo Modificación del color	Cobo-Ceacero, C.J. et al. [100]
Restos de lavado de mineral de plomo (0 – 100 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Suarez-Macias, J. et al. [101]
Granito (0 – 100 %)	Piezas de menor peso, Inmovilización o neutralización del residuo	Terrones-Saeta, JM. et al. [102]
Suelos de minería contaminados (0 – 100 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Terrones-Saeta, JM. et al. [103]
Lodos de tratamiento de agua urbana e industrial		
Urbana (15 %)	Piezas de menor peso, Mejora del aislamiento térmico	Eliche-Quesada D. et al. [104]
Industria cervecera (5 %)		
Almazara (6,5 %)		
Urbana (0 – 15 %)	Inmovilización o neutralización del residuo Reducción de costes de fabricación	Martinez-Garcia, C. et al. [105]
Industria de refino de aceite (0 – 30 %)	Piezas de menor peso. Ahorro energético, Inmovilización o neutralización del residuo	Eliche-Quesada D. et al. [106]
Industria de extracción de alperujo (0 – 30 %)		
Agua de lavado de aceituna (22,5 %)	Piezas de menor peso, Ahorro de agua	Eliche-Quesada D. et al. [107]
Agua de proceso de aceite de oliva (22,5 %)		
Agua de proceso de aceite de oliva	Inmovilización o neutralización del residuo Ahorro de agua Ahorro energético	De la Casa, JA. et al. [108]
Tierras filtrantes		
Filtración de aceites (0 – 30 %)	Piezas de menor peso, Ahorro energético	Eliche-Quesada D. et al. [99]
Filtración de biodiesel (0 – 20 %)	Piezas de menor peso, Ahorro energético	Eliche-Quesada D. et al. [109]
Filtración de aceites (0 – 30 %)	Piezas de menor peso, Ahorro energético, Mejora del aislamiento térmico, Inmovilización o neutralización del residuo	Eliche-Quesada D. et al. [110]
Decoloración de aceites (0 – 30 %)		
Filtración de cerveza (0 – 5 %)	Piezas de menor peso,	Mateo, S. et al. [111]

Cenizas y otros residuos inorgánicos		
Ceniza de cascarilla de arroz (0 – 30 %)	Mejora del aislamiento térmico	Eliche-Quesada D. et al. [112]
Ceniza de madera (0 – 30 %)		
Lodo rojo (0 – 50 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Perez-Villarejo, L. et al. [113]
Ceniza de incineración de biomasa (0 – 50 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Perez-Villarejo, L. et al. [114]
Cenizas volantes de carbón (0 – 50 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Eliche-Quesada D. et al. [115]
Lodos de galvanizado (0 – 5 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Perez-Villarejo, L. et al. [116]
Cenizas de alperujo (0 – 10 %)	Piezas de menor peso, Mejora del aislamiento térmico	De la Casa, JA. y Castro, E. [117]
Cenizas de fondo de biomasa (0 – 100 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Terrones-Saeta, JM. et al. [118]
Polvo de filtración de aluminio (0 – 25 %)	Inmovilización o neutralización del residuo Mejora del aislamiento térmico	Bonet-Martínez, E. et al. [119]
Vidrio de paneles solares (30 %)	Inmovilización o neutralización del residuo Mejora de plasticidad	Jiménez-Millán, J. et al. [120]
Ceniza de huesos de aceituna (0 – 30 %)	Piezas de menor peso Inmovilización o neutralización del residuo	Eliche-Quesada D. et al. [121]
Cenizas de residuos del olivar	Trabajo de revisión	De la Casa, JA. et al. [122]
Biomasa agrícola y otros residuos orgánicos		
Serrín (0 – 10 %)	Inmovilización o neutralización del residuo	Eliche-Quesada D. et al. [99]
Compost (0 – 30 %)		
Bagazo cervecera (2,5 %)	Mejora del aislamiento térmico,	Eliche-Quesada D. et al. [104]
Restos de café (3 %)		
Glicerina (0 – 15 %)	Piezas de menor peso. Ahorro energético Mejora del aislamiento térmico	Eliche-Quesada D. et al. [109]
Glicerina (0 – 20 %)	Piezas de menor peso, Mejora de plasticidad	Martínez-Martínez, S. et al. [123]
Restos de poda de olivo (0 – 25 % vol)	Piezas de menor peso, Mejora del aislamiento térmico,	Perez-Villarejo, L. et al. [124]
Hojas de olivo (0 – 25 % vol)		
Madera de olivo (0 – 25 % vol)		
Bagazo de cervecera (0 – 10 %)	Piezas de menor peso Inmovilización o neutralización del residuo	Martínez, ML. et al. [125]
Alperujo (0 -10 %)	Piezas de menor peso. Ahorro energético	Díaz-García, A. et al. [126]
Alperujo (0 -10 %)	Mejora de impactos ambientales en el ACV global del proceso	López-García, AB. et al. [22]
Biomasa agrícola del olivar	Trabajo de revisión	De la Casa, JA. et al. [122]

Por otra parte, retomando el ámbito internacional de esta línea de investigación, en el diagnóstico elaborado por Dondi [127] hay que destacar también que, a pesar de los numerosos estudios que están evaluando la incorporación de residuos como materias primas alternativas para la fabricación de cerámica, en porcentajes que van generalmente del 2 al 50% en peso, son minoritarios los trabajos que llegan a analizar el comportamiento de estos materiales desde un punto de vista medioambiental en una fase piloto que determine, en su conjunto, aspectos como la huella de carbono asociada a su fabricación, la capacidad de aislamiento térmico y acústico de los nuevos materiales durante su fase de uso, con la repercusión que conlleva para la sostenibilidad de las edificaciones, y el grado de estabilización o reacción del residuo dentro de la matriz cerámica, determinado mediante ensayos de lixiviación. Así, la Figura 1.7 pone de manifiesto los grupos de residuos mayormente estudiados en una fase de laboratorio y como el número de trabajos se reduce significativamente al aumentar la escala de validación desde las pruebas piloto hasta las pruebas industriales. De hecho, resulta habitual que la cantidad máxima de residuo que se puede incorporar en un elemento cerámico sufra un drástico descenso al pasar del estudio de laboratorio a las condiciones reales de fabricación. Todo ello viene acompañado además por un difícil control de la etapa de cocción, en el que no se llegan a identificar y comprender totalmente los posibles procesos de volatilización o solubilidad del residuo.

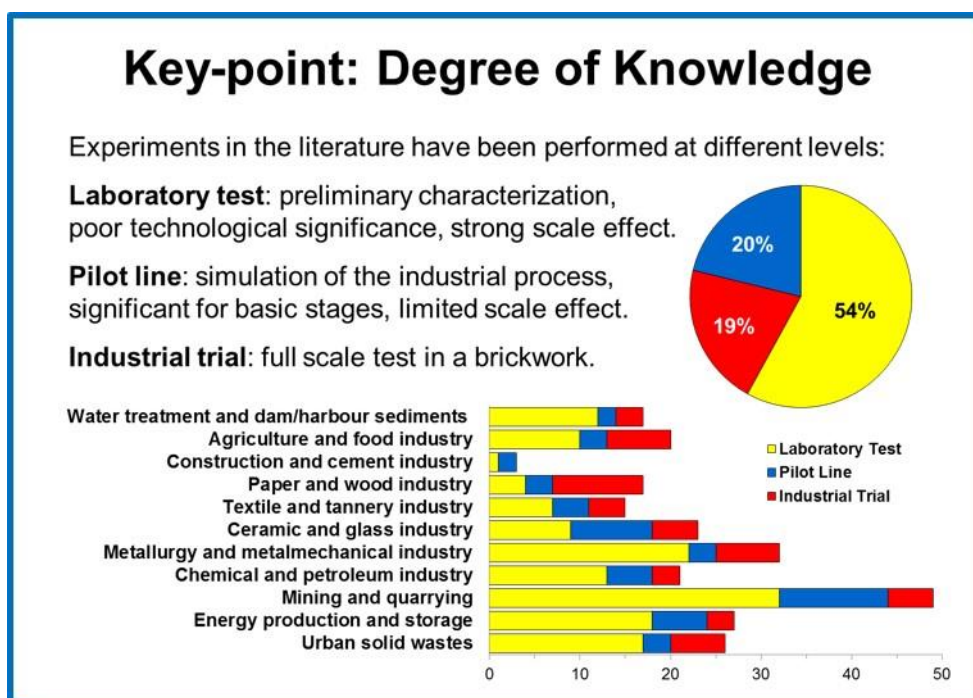


Figura 1.7: Resumen de los grupos de residuos de los que se dispone de un mayor conocimiento y escala de las pruebas realizadas [127]

Aunque la mayoría de los estudios no suelen incluir una validación de los resultados mediante una prueba industrial ni un estudio de viabilidad económica, se desea resaltar en este sentido algunas experiencias piloto de interés realizadas en otras regiones españolas que han puesto de manifiesto las posibilidades de utilización de subproductos como los restos de vidrio o las arenas de fundiciones metalúrgicas [128-130]. Si bien muchas de estas experiencias se desarrollan en el ámbito de la cerámica plana, resultan de posible aplicación en el sector ladrillero.

A modo de resumen, por lo tanto, se puede concluir que el empleo en la construcción de productos cerámicos fabricados a partir de residuos es una opción que encaja perfectamente con los principios del desarrollo sostenible, ya que supone una solución de valor que permite la reutilización de materiales que a día de hoy son considerados como residuos y que, por otra parte, pueden otorgar al producto cerámico mejores prestaciones de las que actualmente posee (por ejemplo, menor conductividad térmica). Sin embargo, aunque en los últimos años la investigación sobre valorización de residuos en materiales ha avanzado considerablemente, la producción comercial de productos con residuos sigue siendo muy limitada. Las posibles causas están relacionadas con los métodos de producción utilizados, la contaminación potencial a partir de los residuos utilizados, la ausencia de normativa y la lenta aceptación de estos materiales por parte de la industria y el público. Por todo ello, se requiere más investigación y desarrollo en aspectos técnicos, económicos y ambientales, así como el desarrollo de normalización específica, políticas ambientales y educación pública relacionada con el reciclaje de residuos y el desarrollo sostenibles.

1.2.2 Revisión de patentes

Se muestra a continuación, en la Figura 1.8, la evolución temporal del número de patentes relacionadas con el ámbito de investigación expuesto. Puede observarse un número acumulado de aproximadamente 600 patentes que asciende hasta aproximadamente 15.000 referencias cuando se incorpora a la búsqueda realizada el término general “ceramic”. En ambos casos, búsqueda acotada a “bricks” o extendida con el término “ceramic”, llama la atención que el máximo anual de patentes se produjo entre los años 2014 y 2018, experimentando desde entonces un descenso significativo. Este hecho, que se opone al importante crecimiento de publicaciones científicas mostrado en la Figura 1.6 (sub-apartado 1.2.1), puede ser bien una manifestación de un cierto grado de madurez tecnológica en esta temática o bien un síntoma de un menor interés

empresarial para afrontar nuevas formulaciones y/o procesos que, en muchas ocasiones, presentan una difícil implantación industrial.

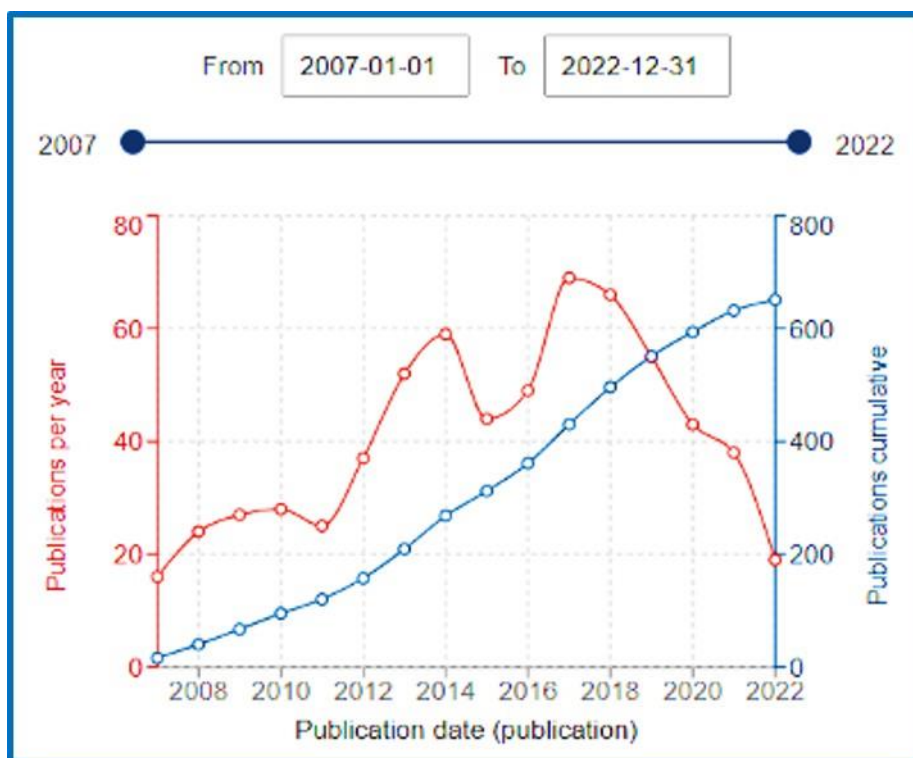


Figura 1.8: Evolución del número de patentes durante los últimos años.^b

La distribución mundial de estas patentes muestra el liderazgo de China, país con problemas de agotamiento de sus recursos de arcilla, seguido a gran distancia por Corea del Sur, Rusia y Estados Unidos y, en menor medida por Japón, Canadá y Australia. Respecto a las patentes de organismos solicitantes o inventores españoles, hay una gran heterogeneidad de aplicaciones, que quedan fuera del ámbito de la presente investigación, como pueden ser la producción de áridos ligeros o la utilización de residuos del sector cerámico para la formulación de morteros o la estabilización de suelos. Tan sólo se puede destacar entre las referencias más actuales el uso de residuos como alperujo [131] y cenizas volantes [132] o, con una mayor antigüedad, lodos de depuradora [133], arenas de fundición [134] y lodos tóxicos [135] para la fabricación de piezas cerámicas.

^b Resultado de la búsqueda en la base de datos Espacenet con los términos “clay”, “waste” y “bricks” en el título o resumen de la patente y con fecha de publicación posterior a 2006.

1.3 Indicadores ambientales y de sostenibilidad en el sector cerámico estructural.

Existen en la actualidad un consenso generalizado en considerar el Análisis del Ciclo de Vida (ACV) como una metodología estándar de identificación y cuantificación de los impactos ambientales asociados a un determinado producto o proceso productivo. Este análisis, en el caso de un producto, abarca las diferentes etapas de su ciclo de vida: desde la extracción y procesamiento de las materias primas hasta la gestión final cuando llega al final de su vida útil, pasando por las etapas intermedias de producción, comercialización, transporte, uso y mantenimiento [136,137].

En la metodología de ACV la cuantificación de los flujos de entrada y salida de materia y energía en un proceso productivo, incluyendo los flujos de residuos y emisiones, constituye la etapa denominada Análisis de Inventario (Figura 1.9). Este Inventario requiere establecer inicialmente el Objetivo y el Alcance del ACV, que será consistente con el ámbito del proceso o producto que se quiere evaluar, y la definición de unos límites del sistema y de una unidad funcional que permitan extraer conclusiones a nivel industrial, así como la comparación con otros productos y procesos. Es decir, de forma general, es necesario establecer las fronteras del sistema de producción y aspectos técnicos como son: punto geográfico de producción, requerimientos de transporte, tecnologías de acondicionamiento y fabricación del producto, tipos de residuos y emisiones generados, uso previsto para el producto y escenarios previstos al final de su vida útil. Únicamente a partir de una buena definición del sistema de estudio y de un exhaustivo Análisis de Inventario será posible establecer en las etapas posteriores del ACV la Evaluación y la Interpretación de los impactos ambientales que conlleva un determinado producto o proceso (Figura 1.8).

Por lo que respecta al alcance de un estudio de ACV, entendido como la profundidad de dicho estudio y siguiendo la nomenclatura normalizada, se establece un alcance de la cuna a la puerta (cradle-to-gate) cuando el estudio analiza los sistemas y procesos que van desde la extracción de materia prima hasta la salida de fábrica. Es posible ampliar el alcance del estudio hasta la “tumba” (cradle-to-grave) cuando se evalúa el producto durante todo su ciclo de vida completo, incluyendo uso real y disposición última. Además, la definición de la unidad funcional (UF) es otro aspecto clave en un estudio de ACV. A partir de la misma se referencian todos los cálculos, flujos y resultados obtenidos, posibilitando una comparativa entre dos sistemas diferentes.

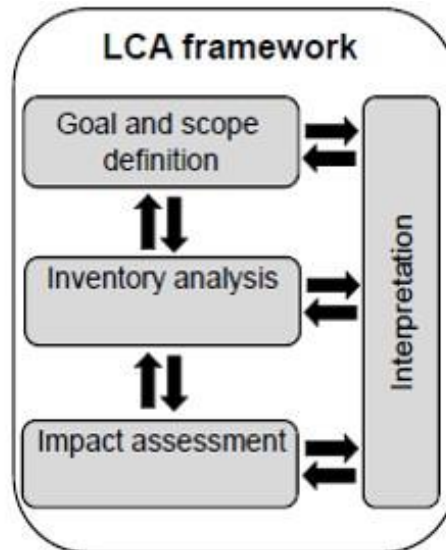


Figura 1.9: Esquema general de las etapas que constituyen un Análisis de Ciclo de Vida, según normativa ISO 14040

El Inventario de materia y energía es el punto de partida para la Evaluación e Interpretación de impactos. Así, para el cálculo de los impactos ambientales se utiliza un enfoque atribucional siguiendo una metodología que fije tanto los indicadores de impacto a considerar como los factores de cálculo necesarios para su cuantificación a partir de los datos de inventario. La Figura 1.10 muestra una representación esquemática de este proceso.

A modo de ejemplo, la metodología Recipe 2016 [138], con un amplio consenso científico en cuanto al marco de impactos considerado, contempla 18 categorías de impactos (denominadas de punto medio o “midpoint”) medidas en unidad de sustancia equivalente (eq.), tales como Calentamiento global expresado en kg de CO₂ eq., Agotamiento de ozono en kg CFC11 eq., Acidificación terrestre en kg SO₂ eq., toxicidad humana en kg 1,4-DCB eq. o Consumo de agua en m³, entre otros impactos. Hay que señalar además que la realización de este tipo de estudios requiere generalmente de la utilización de programas informáticos específicos (siendo Simapro® y Gabi® los de más amplia difusión) y el uso de bases de datos ambientales, entre las que destaca Ecoinvent® [139].

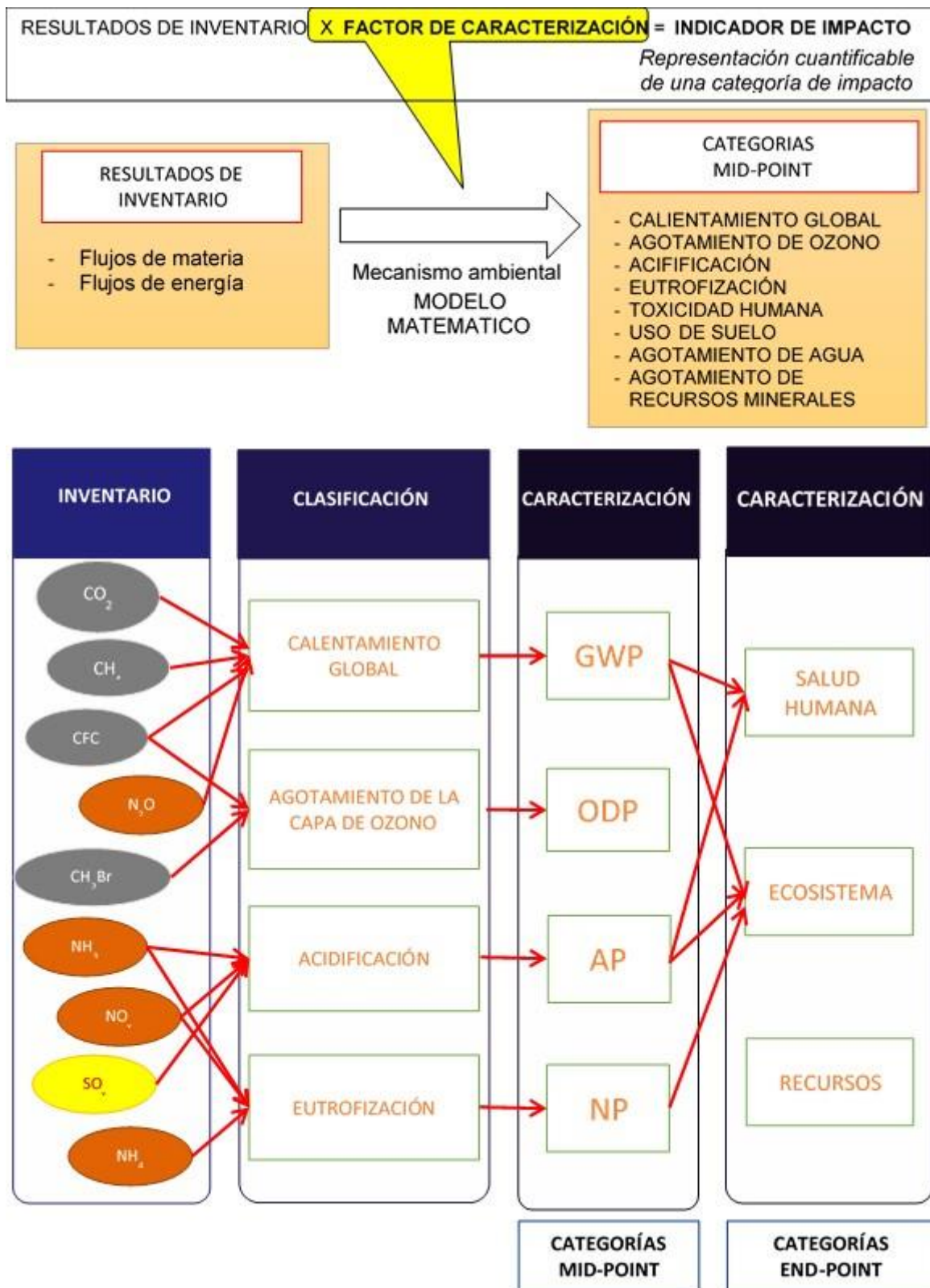


Figura 1.10: Esquema ilustrativo del proceso de evaluación y cuantificación de impactos ambientales a partir del inventario de un producto o proceso (elaboración propia).^c

^c Los indicadores señalados se muestran a modo de ejemplo.

Una vez expuestos los fundamentos de la metodología de ACV, para profundizar en su implantación en el sector cerámico estructural, hay que tener en cuenta que el sistema internacional EPD® (Environmental Product Declaration) es un programa que permite la emisión de declaraciones ambientales Tipo III, según la norma internacional ISO 14025:2006, siendo dichas Declaraciones Ambientales de Producto (DAP) documentos voluntarios mediante los cuales una empresa u organización presenta información transparente sobre el impacto ambiental durante el ciclo de vida de sus productos o servicios [140]. Así, la DAP de Hispalyt “Ladrillos y bloques cerámicos para revestir” [141] está basada en un Análisis de Ciclo de Vida sectorial conforme a las Reglas de Categoría de Producto de “Productos de arcilla cocida utilizados en construcción” (RCP-008-AENOR GlobalEPD) [142] siguiendo la normativa UNE-EN 15804:2012+A1:2014. En este último documento se describen aspectos necesarios a la hora de abordar un ACV, como pueden ser:

- La Unidad Funcional a utilizar será de 1 tonelada de producto cerámico cocido, debiendo además especificarse la densidad concreta del producto analizado.
- La vida útil máxima del producto será de 150 años.
- La definición y alcance del sistema. En la Figura 1.11 se muestran las etapas necesarias para un análisis de la cuna a la tumba. Se establece como obligatorio considerar las etapas de fabricación de producto (A1-A3) lo que conlleva a un análisis de la cuna a la puerta. Además, se establece para cada una de dichas etapas los flujos y procesos a considerar.
- En línea con el punto anterior, a la hora de analizar las etapas de uso del producto cerámico en la edificación (B1-B7) se considera que los impactos no son relevantes. De hecho, hay que destacar que estos productos no declaran impactos en las etapas B2-B4, ya que no requieren de mantenimiento, reparación o sustitución durante su vida útil.
- Respecto al Fin de Vida del producto (C1-C4), éste es recogido al final de la vida de la edificación junto a una mezcla de residuos de construcción (RCD). Se estima que el 46 % del residuo cerámico es reutilizado y reciclado, mientras que el 54% restante va dirigido a vertedero.
- Las Categorías de impacto consideradas en el ACV son las contempladas en la norma UNE-EN 15804:2012+A1:2014.

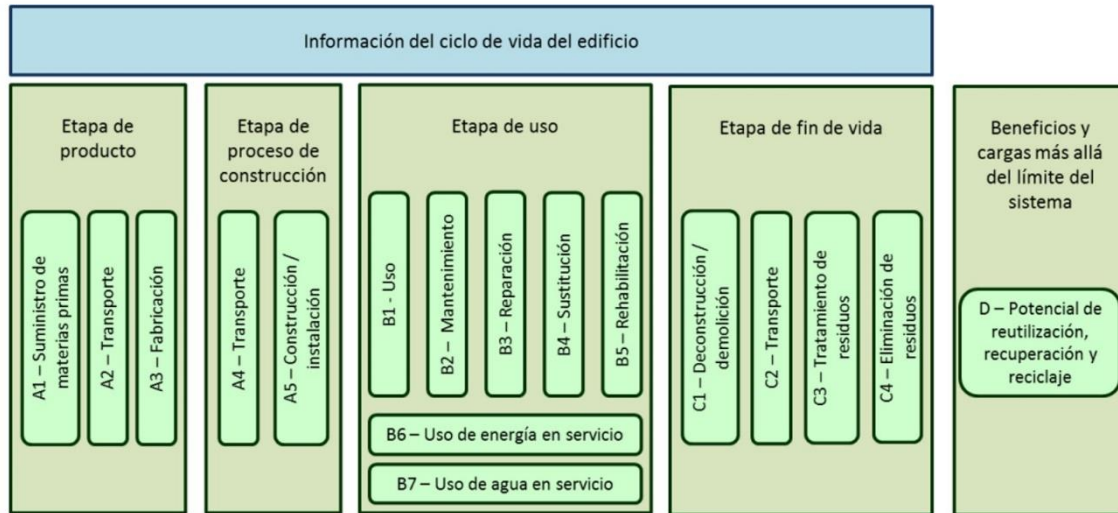


Figura 1.11: Sistema previsto para la realización de un Análisis de Ciclo de Vida de productos cerámicos de arcilla cocida utilizados en construcción [142]

Atendiendo al ACV de la cuna a la tumba realizado con estas pautas, la DAP sectorial de Hispalyt para productos de arcilla cocida para revestir [141] muestra una completa información de las diferentes categorías de impacto. Sin embargo, a día de hoy, el indicador de impacto de mayor repercusión es el Potencial de calentamiento global (GWP). Su valor en el análisis sectorial es de aproximadamente 255 kg de CO₂ eq., de los cuales 236 kg de CO₂ eq., es decir, el 92,5 %, corresponden a las etapas de fabricación. Se trata de un valor en total consonancia con los descritos en diferentes fuentes nacionales e internacionales [19-21,143,144] por lo que, a priori, este ACV/DAP sectorial se puede hacer extensivo a las especificidades propias de la industria andaluza, caracterizada por el uso de materias primas con carbonatos. Además, este análisis también pone de manifiesto que, en un proceso energéticamente intensivo como el cerámico, la categoría de impacto Global Warming, que será de declaración obligatoria en las futuras Declaraciones Ambientales de Producto [28], viene condicionada principalmente por las etapas de secado y cocción, tal y como se ha expuesto en el Apartado 1.1 de la presente Introducción.

En relación a este último punto, hay que añadir también que los fabricantes cerámicos estructurales realizan ya una notificación de CO₂ emitido a las autoridades regionales de medio ambiente teniendo en cuenta precisamente el consumo de combustible (principalmente en los procesos que demandan energía térmica: secado y cocción), su poder calorífico y el contenido de carbonatos de las arcillas de partida; todo ello corregido con diferentes factores de emisión [145,146].

De más reciente aplicación, han surgido diferentes sellos de certificación de la sostenibilidad de edificios, que en los últimos años han ido ganando un gran protagonismo en el sector, siendo los más empleados en nuestro país los siguientes: BREEAM, LEED y VERDE. En concreto, los dos primeras puntúan positivamente, entre otros factores, la utilización de productos con un contenido del 10 - 20 % de material reciclado [147,148]. Por su parte, VERDE [149] es una herramienta de evaluación de la sostenibilidad para la edificación que ha sido desarrollada por el Consejo para la Edificación Sostenible de España (GBCe, por sus siglas en inglés: Green Building Council España). Dicho Consejo dispone también de una Plataforma de Materiales o base de datos donde encontrar productos y sistemas constructivos que acrediten el cumplimiento de los estándares asociados a las certificaciones BREEAM, LEED y VERDE. Por lo tanto, facilita a proyectistas, consultores y evaluadores la tarea de elegir materiales, ya que les permite consultar toda la información relevante sobre su contribución a cada uno de los criterios de sostenibilidad de dichas herramientas. El objetivo final es que esta documentación justificativa, cuyo contenido ha pasado por un proceso de revisión de calidad por parte de un equipo de expertos independiente, contribuya a mover el mercado de la edificación hacia prácticas más sostenibles. Así, algunas recomendaciones, a petición de la Comisión Europea, para la futura mejora de los objetivos ambientales, ya contemplan que los edificios nuevos o rehabilitados contengan al menos un 50 % (en peso o superficie) de materiales reutilizados, reciclados o de fuentes responsables [150].

La familia de materiales cerámicos estructurales de arcilla cocida se encuentra recogida en la Plataforma de Materiales de GBCe y, dentro de ella, el caso específico de los ladrillos y bloques cerámicos para revestir certifica varios aspectos evaluados por la herramienta VERDE. Así, en el ámbito de la presente investigación, se quieren resaltar los siguientes criterios:

- EA01. Consumo de energía primaria. Promueve la reducción del consumo de energía primaria no renovable necesaria para cubrir las demandas de calefacción, refrigeración y control de humedad en un edificio, entre otros aspectos. En este sentido, las diferentes soluciones constructivas con productos cerámicos aportan aislamiento e inercia térmica a la construcción contribuyendo a la eficiencia y ahorro energético.
- RN05. Uso de materiales reciclados. Para reducir el agotamiento de materias primas y los impactos asociados a su extracción, por parte del sector cerámico se declara la incorporación de residuos en los productos de un total de 19 fabricantes, de los cuales 4 están ubicados en Andalucía. Los tipos de residuos

declarados son orujillo, arena, serrín, lodos papeleros, cenizas de biomasa y granilla de uva. Los porcentajes de material incorporado van desde el 0,2 al 9,0 % en peso. Es decir, en la actualidad la implantación industrial de la valorización de residuos va principalmente enfocada al uso de restos de biomasa con un aprovechamiento energético, resultando prácticamente residual la utilización de reciclados inorgánicos para una valorización material.

Finalmente, se desea destacar también que nuevos indicadores ambientales, propuestos para la evaluación cuantitativa de la Circularidad de un producto o proceso no han tenido todavía una repercusión significativa hasta la fecha en el sector cerámico estructural [151].

1.4 Referencias de la Introducción

- 1 Baraldi, L. (2018). World production and consumption of ceramic tiles. *Ceramic World Review*. Nº 128. Pp. 58-72
- 2 INE (2020). <https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=36167>
- 3 Hispalyt (2022). <https://www.hispalyt.es/es/estadisticas/estadisticas-del-sector>
- 4 LEED BD+C: Schools v4. LEEDv4. Low emitting materials. <https://www.usgbc.org/credits/schools-new-construction-healthcare/v4-draft/eqc2> (último acceso: 9/10/2019).
- 5 Instituto de Estadística y Cartografía de Andalucía. Estadística Estructural de Empresas (2020). https://www.juntadeandalucia.es/institutodeestadisticaycartografia/badea/operaciones/consulta/anual/12239?CodOper=b3_1054&codConsulta=12239
- 6 Autorizaciones Ambientales Integradas Otorgadas. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Junta de Andalucía. <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/servtc1/AAIo/initVAtAaioSearch.do> (último acceso 01/08/2022)
- 7 Instituto de Estadística y Cartografía de Andalucía. Estadística de Producción Minera en Andalucía. (2020). <https://www.juntadeandalucia.es/organismos/transformacioneconomicaindustriaconocimientoayuniversidades/servicios/estadistica-cartografia/actividad/detalle/175134/175628.html>

- 8 COM(2014) 445 final. Comunicación de la Comisión: Oportunidades para un uso más eficiente de los recursos en el sector de la construcción. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0445&from=ES>
- 9 COM(2011) 571 Final. Communication from the Commission: Roadmap to a Resource Efficient Europe
- 10 Herczeg, MC. et al. (2014). Resource efficiency in the building sector. Final Report for DG. Environment. Ed. Ecorys. Rotterdam. Disponible en: <https://ec.europa.eu/environment/eussd/pdf/Resource%20efficiency%20in%20the%20building%20sector.pdf>
- 11 European Commission, Directorate-General for Research, Industrial Technologies, Unit G-2 – New generation of products, “Energy – Efficient Buildings PPP, Multi-annual Roadmap and Longer Term Strategy”, 2010.
- 12 Ortiz, O., Castells, F., Sonnemann, G. (2009). Sustainability in the construction industry: A review of recent developments based on LCA. Construction and Building Materials, 23, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.012>
- 13 Zabalza Bribian, I., Días de Garayo, S., Aranda Usón, A., Scarpellini, S. Impacto de los materiales de construcción, análisis de ciclo de vida. EcoHabitar. Disponible en: <https://ecohabitar.org/impacto-de-los-materiales-de-construccion-analisis-de-ciclo-de-vida/> (último acceso 01/08/2022)
- 14 Mercader, MP., Ramirez de Arellano, A., Olivares, M. (2012). Modelo de cuantificación de las emisiones de CO₂ producidas en edificación derivadas de los recursos materiales consumidos en su ejecución. Informes de la Construcción, Vol. 64, 527, 401-414. <https://doi.org/10.3989/ic.10.082>
- 15 Blengini, GA. et al. (2020). European Commission, Study on the EU’s list of Critical Raw Materials. Final Report (2020). Ed. Publications Office of the European Union. Luxembourg. Disponible en: https://rmis.jrc.ec.europa.eu/uploads/CRM_2020_Factsheets_non-critical_Final.pdf
- 16 Dondi, M. et al. (2018). Catalogue of Ceramic Raw Materials and Potential Substitutes, EIP-RMs Commitment CRAM, Paper no. 18-05, pp. 1-70.
- 17 Dondi, M. et al. (2017). Roadmap towards a strategy for raw materials necessary to the European ceramic industry. EIP-RMs Commitment CRAM, Paper no. 17-06, 18 p.
- 18 Fundación Innovarcilla. (2008). Elaboración propia a partir del Proyecto: “Viabilidad de reaprovechamiento industrial de residuos de fabricación cerámica”, Junta de Andalucía (2009).
- 19 Álvarez de Diego, J. y col. (2012). Herramientas para la optimización energética en la fabricación de materiales cerámicos. Ed. Fundación Innovarcilla. Bailén (Jaén).

- Disponible en: <http://www.innovarcilla.es/investigacion/proyectos-destacados/201-efiker>
- 20 Koroneos, C., Dompros, A. (2007). Environmental assessment of brick production in Greece. *Building and Environment*, 42, 2114-2123.
 - 21 Zabalza Bribian, I., Valero Capilla, A., Aranda Usón, A. (2011). Life cycle assessment of building materials: comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Build. Environ.* 46,1133-1140.
 - 22 López-García, AB. et al., (2021). Application of Life Cycle Assessment in the Environmental Study of Sustainable Ceramic Bricks Made with 'alperujo' (Olive Pomace). *Appl. Sci.*, 11, 2278. <https://doi.org/10.3390/app11052278>
 - 23 Cerame-Unie (2012). Paving the way to 2050. The ceramic industry roadmap. Disponible en: <http://cerameunie.eu/topics/cerame-unie-sectors/cerame-unie/ceramic-industry-roadmap-paving-the-way-to-2050/?media=4249&f=Ceramic%20Roadmap%20to%202050%20EN.pdf>
 - 24 European Comission. Green Growth and Circular Economy. https://ec.europa.eu/environment/green-growth/index_en.htm (último acceso 04/08/2022).
 - 25 Ellen McArthur Foundation. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/what-is-the-circular-economy> (último acceso 04/08/2022).
 - 26 Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular. COM/2015/0614 final. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1453384154337&uri=CELEX:52015DC0614>
 - 27 European Commission (2022). Circular Economy Action Plan. http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm
 - 28 European Commission (2022). Review of the Construction Products Regulation. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/construction/construction-products-regulation-cpr/review_en
 - 29 Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/pemaraprobado6noviembrecondae_tcm30-170428.pdf
 - 30 Estrategia Española de Economía Circular. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/estrategia/#:~:text=La%20Estrategia%20Espa%C3%B1ola%20de%20Econo>

- [m%C3%ADa%20Circular%2C%20Espa%C3%B1a%20Circular%202030%20sienta, g eneraci%C3%B3n%20de%20residuos%20y%20se](https://www.madecircular.es/eneraci%C3%B3n%20de%20residuos%20y%20se) (último acceso 04/08/2022).
- 31 Acuerdo de 18 de septiembre de 2018 por el que se aprueba la Estrategia Andaluza de Bioeconomía Circular (BOJA nº 185, de 24 de septiembre de 2018). <https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Acuerdo%20CG%20Estrategia%20Andaluza%20Bioeconom%C3%ADa%20Circular.pdf>
 - 32 RUMBO 2030. Economía Circular en el Sector de la Construcción. Ed. Fundación Conama. Grupo de trabajo GT-6. Congreso Nacional del Medio Ambiente 2018.
 - 33 ECTP Materials & Sustainability Committee (2017). FP9 2021-2027 Position Paper. http://materials.ectp.org/fileadmin/user_upload/documents/M_S/M_S_Committee_Position_Paper_v2017-10-03.pdf
 - 34 Hispalyt (2022). <https://www.hispalyt.es/es/sostenibilidad/presentacion>
 - 35 Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición, (2017). Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España. 2011-2015
 - 36 European Commission (2018). Development and implementation of initiatives fostering investment and innovation in construction and demolition waste recycling infrastructure. Final report. Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs; Industrial Transformation and Advanced Value Chain; IDEA Consult NV/SA. 08/02/2018. ISBN: 978-92-79-68097-7
 - 37 Beralmar (2022). <https://www.beralmar.com/es/product/show/firing/biomatic-firing-system>
 - 38 European Commission. Level(s). European framework for sustainable buildings. <http://ec.europa.eu/environment/eussd/buildings.htm> (último acceso 04/08/2022).
 - 39 Ravaglioli, A., Fiori, C., Fabbri, B. (1989). Parte III – Materiali di recupero industriali. pp. 317-390 en “Materie prime ceramiche. Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali”. Faenza Editrice S.P.A. Faenza.
 - 40 Sánchez-Muñoz, L., Carda Castelló, JB. (2002). Materiales residuales. pp. 159-160 en “Materias primas y aditivos cerámicos”. Ed. Faenza Editrice Iberica, S.L. Castellón.
 - 41 Dondi, M., Masigli, M., Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and Urban wastes in brick production-a review. *Tile Brick Int.*, 13, 218-225.
 - 42 Dondi, M., Masigli, M., Fabbri, B. (1997). Recycling of industrial and urban wastes in brick production-a review (Part 2). *Tile Brick Int.*, 13, 302-309.
 - 43 Muñoz, P., Morales, OMP., Letelier, V., Mendivil, MA. (2016). Fired clay bricks made by adding wastes: Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal

- properties. *Construction and Building Materials*, 125, 241-252. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.024>.
- 44 Zhang, Z., Choy Wong, Y., Arulrajah, A., Horspibulsuk, S. (2018). A review of studies on bricks using alternative materials and approaches. *Construction and Building Materials*, 188, 1101-1118. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.152>.
- 45 Vieira, CMF., Monteiro, SN. (2009). Incorporation of solid wastes in red ceramics - an updated review. *Materia - Rio de Janeiro*, 14 (3), 881-905. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762009000300002>.
- 46 Monteiro, SN., Vieira, CMF. (2014). On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Construction and Building Materials*, 68, 599-610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006>.
- 47 Zhang, L. (2013). Production of bricks from waste materials – a review. *Constr. Build. Mater.*, 47, 643–55.
- 48 Ramos, A. et al. (2019). Thermal properties of fired clay bricks from waste recycling. A review of studies. *Fire Research*, 3, 71. <https://doi.org/10.4081/fire.2019.71>.
- 49 García-Ten, J., Silva, G., Cantavella, V., Lorente, M. (2005). Utilización de materiales aligerantes en la fabricación de bloques de Termoarcilla®. Influencia sobre la conductividad térmica y el comportamiento en el proceso. *Conarquitectura*, 16, 65-72.
- 50 Goel, G., S. Kalamdhad, A., Agrawal, A. (2018). Parameter optimization for producing fired bricks using organic solid wastes. *Journal of Cleaner Production*, 205, 836-844. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.116>.
- 51 Demir, I. (2006). An investigation on the production of construction brick with processed waste tea, *Building and Environment*, 41 (9) 1274-1278.
- 52 Monteiro, SN., Vieira, CMF. (2005). Effect of oily waste addition to clay ceramic, *Ceramics International*, 31 (2) 353-358.
- 53 Mekki, H., Anderson, M., Benzina, M., Ammar, E. (2008). Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2-3) 308-315.
- 54 Bories, C., Borredon, ME., Vedrenne, E., Vilarem, G. (2014). Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management*, 143, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.006>.
- 55 Aouba, L. et al. (2016). Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: Cases of Olive Stone Flour and Wheat Straw residues. *Construction and Building Materials*, 102, 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.040>.

- 56 Teixeira, SR. et al. (2011). The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. *Applied Clay Science*, 53 (4), 561-565. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.004>.
- 57 Gomes, S., Zhou, JL., Li, W., Long, G. (2019). Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. *Resources Conservation and Recycling*, 145, 148-159. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>.
- 58 Cusido, JA., Cremades, LV. (2012). Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies. *Waste Management*, 32 (6), 1202-1208. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.024>.
- 59 Chang, Z., Long, G., Zhou, JL., Ma, C. (2020). Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review. *Resources Conservation and Recycling*, 154, 104606. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606>.
- 60 Montero, MA., Jordán, MM., Hernández-Crespo, MS., Sanfeliu, T. (2009). The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 46 (4), 404-408. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.013>.
- 61 Juel, Md.AI., Mizan, A., Ahmed, T. (2017). Sustainable use of tannery sludge in brick manufacturing in Bangladesh. *Waste Management*, 60, 259-269. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.041>.
- 62 Ukwatta, A., Mohajerani, A., Eshtiaghi, N., Setunge, S. (2016). Variation in physical and mechanical properties of fired-clay bricks incorporating ETP biosolids. *Journal of Cleaner Production*, 119, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.094>.
- 63 Mahesh, S., Prasad, B., Mall, ID., Mishra, IM. (2006). Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 2. Characterization and analysis of sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (16), 5766-5774. <https://doi.org/10.1021/ie0603969>.
- 64 Wolff, E., Schwabe, WK., Conceicao, SV. (2015). Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. *Journal of Cleaner Production*, 96, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.018>.
- 65 Cusido, JA., Cremades, LV., Soriano, C., Devant, M. (2015). Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: Ten years of industrial experience. *Applied Clay Science*, 108, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.027>.
- 66 Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Pozzi, P. (2005). Reciclado de residuos industriales en la fabricación de ladrillos de construcción. 1ª parte. *Mater. Construcc.*, 55 (280) 5-16.

- 67 Hernández-Crespo, MS., Rincón, JM. (2000). Reciclado de Residuos de la Minería del Granito y de Incineradora de RSU en la Obtención de Nuevos Materiales Tipo Gres Porcelánico. *Mater. Construcc.*, 50 (260) 49-62.
- 68 Carbonchi, G., Dondi, M., Morandi, N., Tateo, F. (1999). Possible use of altered volcanic ash in ceramic tile production. *Industrial Ceramics*, 19, 67-74.
- 69 Andreola, F., Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I. (2007). CRT glass state of the art. A case study: Recycling in ceramic glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2-3) 1623-1629.
- 70 Romero, M., Rawlings, RD., Rincón, JM. (1999). Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incinerator. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (12) 2049-2058.
- 71 García-Valles, M. et al. (2008). Acoustic barriers obtained from industrial wastes. *Chemosphere*, 72 (7) 1098-1102.
- 72 Vieira, CMF., Soares, TM., Sánchez, R., Monteiro, SN. (2004). Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 373, 115-121.
- 73 Pelino, M. (1998). Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramics materials. *Waste Management*, 20 (7), 561-568.
- 74 Barabini, AM. et al. (1998). New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass and rock-wool fibre. *Int Jour. Mineral Process.*, 53 (1-2), 121-134.
- 75 Queralt, I., Querol, X., Lopez Soler, A., Plana, F. (1997). Use of coal fly ash for ceramics: A case study for a large Spanish power station. *Fuel*, 76 (8) 787-791.
- 76 Karamanov, A., Taglieri, G., Pelino, M. (1999). Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (11) 3012-3016.
- 77 Pontikes, Y., Nikolopoulos, P., Angelopoulos, GN. (2007). Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2-3) 1645-1650.
- 78 Gorokhovskiy, AV. (2001). Inorganic wastes in manufacturing of glass-ceramics: slurry of phosphorous fertilizer production and oil shale ash. *Materials Lett*, 51 (3), 281-284.
- 79 Silva, RV., de Brito, J., Lye, CQ., Dhir, RK. (2017). The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 167, 346-364. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.185>.
- 80 Coletti, C. et al. (2018). Recycling trachyte waste from the quarry to the brick industry: Effects on physical and mechanical properties, and durability of bricks. *Construction and Building Materials*, 166, 792-807. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.158>.

- 81 Saboya, F. Jr., Xavier, GC., Alexandre, J. (2007). The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. *Construction and Building Materials*, 21 (10), 1950-1960. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.029>.
- 82 Xu, Y. et al. (2014). The use of urban river sediments as a primary raw material in the production of highly insulating brick. *Ceramics International*, 40 (6), 8833-8840. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.105>.
- 83 Romero, M. et al. (2008). Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments. *Ceramics International*, 34 (8), 1917-1924. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.002>
- 84 Montero, MA. et al. (2009). The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 43 (2), 186-189. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.08.003>.
- 85 Donatello, S., Cheeseman, CR. (2013). Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Management*, 33 (11), 2328-2340. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>.
- 86 Lin, KL. (2006). Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1810-1816. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.027>.
- 87 Hossain, SKS., Mathur, L., Roy, PK. (2018). Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6 (4), 299-313. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>.
- 88 Teixeira, SR. et al. (2008). Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (6), 1883-1887. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02212.x>.
- 89 Zhang, H., Zhao, Y., Qi, J. (2011). Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in ceramic brick: Product characterization and environmental toxicity. *Waste Management*, 31 (2), 331-341. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.017>.
- 90 Sutcu, M. et al. (2019). Recycling of bottom ash and fly ash wastes in eco-friendly clay brick production. *Journal of Cleaner Production*, 233, 753-764. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.017>.
- 91 El-Mahllawy, MS. (2008). Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Construction and Building Materials*, 22 (8), 1887-1896. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.007>.
- 92 Little, MR., Adell, V., Boccaccini, AR., Cheeseman, CR. (2008). Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes. *Resources Conservation and Recycling*, 52 (11), 1329-1335. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.07.017>.

- 93 Somlai, J. et al. (2008). Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 541-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.004>.
- 94 Alonso-Santurde, R., Coz, A., Viguri, JR., Andrés, A. (2012). Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 27 (1), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.022>.
- 95 Quijorna, N., Coz, A., Andrés, A., Cheeseman, C. (2012). Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources Conservation and Recycling*, 65, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.05.004>.
- 96 Andreola, F. et al. (2016). Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. *Ceramics International*, 42 (12), 13333-13338. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.205>.
- 97 Demir, I. (2009). Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management & Research*, 27 (6), 572-577. <https://doi.org/10.1016/10.1177/0734242X08096528>.
- 98 Lin, KL. (2007). The effect of heating temperature of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) optical waste glass as a partial substitute partial for clay in eco-brick. *Journal of Cleaner Production*, 15 (18), 1755-1759. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.04.002>.
- 99 Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, FA., Perez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, FJ. (2012). Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 34, 275-284. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.079>
- 100 Cobo-Ceacero, CJ. et al. (2019). Use of marble sludge waste in the manufacture of eco-friendly materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (35), 35399 – 35410. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05098-x>
- 101 Suarez-Macías, J., Terrones-Saeta, JM., Iglesias-Godino, FJ., Corpas-Iglesias, FA. (2020). Retention of Contaminants Elements from Tailings from Lead Mine Washing Plants in Ceramics for Bricks. *Minerals*, 10 (6), 576. <https://doi.org/10.3390/min10060576>
- 102 Terrones-Saeta, JM. et al. (2020). Development of Ceramic Materials for the Manufacture of Bricks with Stone Cutting Sludge from Granite. *Minerals*, 10 (7), 621. <https://doi.org/10.3390/min10070621>
- 103 Terrones-Saeta, JM. et al. (2021). Treatment of Soil Contaminated by Mining Activities to Prevent Contamination by Encapsulation in Ceramic Construction Materials. *Materials*, 14 (22), 6740. <https://doi.org/10.3390/ma14226740>

- 104 Eliche-Quesada, D. et al. (2011). The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science*, 52 (3), 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003>
- 105 Martínez-García, C. et al (2012). Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of Environmental Management*, 95, S343-S348. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016>
- 106 Eliche-Quesada, D., Azevedo-Da Cunha, R., Corpas-Iglesias, FA. (2015). Effect of sludge from oil refining industry or sludge from pomace oil extraction industry addition to clay ceramics. *Applied Clay Science*, 114, 202-211. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.009>
- 107 Eliche-Quesada, D., Iglesias-Godino, FJ., Pérez-Villarejo, L., Corpas-Iglesias, FA. (2014). Replacement of the mixing fresh water by wastewater olive oil extraction in the extrusion of ceramic bricks. *Construction and Building Materials*, 68, 659-666. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.017>
- 108 De la Casa, JA., Lorite, M., Jiménez, J., Castro, E. (2009). Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 271-278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.095>
- 109 Eliche-Quesada, D. et al. (2012). Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. *Fuel Processing Technology*, 103, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.013>
- 110 Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, FA. (2014). Utilisation of spent filtration earth or spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products. *Ceramics International*, 40 (10), 16677-16687. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.030>
- 111 Mateo, S., Cuevas, M., La Rubia, MD., Eliche-Quesada, D. (2017). Preliminary study of the use of spent diatomaceous earth from the brewing industry in clay matrix bricks. *Advances in Applied Ceramics*, 116 (2), 77-84 <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1221019>
- 112 Eliche-Quesada D., Felipe-Sese, MA., Lopez-Pérez, JA., Infantes-Molina, A. (2017). Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. *Ceramics International*, 43 (1), 463-475.
- 113 ^aPérez-Villarejo, L. et al. (2012). Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Construction and Building Materials*, 35, 656-665. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.133>
- 114 ^bPérez-Villarejo, L. et al. (2012). Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *Journal of Environmental Management*, 95, S349-S354. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.022>

- 115 Eliche-Quesada D. et al. (2018). Investigation of use of coal fly ash in eco-friendly construction materials: fired clay bricks and silica-calcareous non fired bricks. *Ceramics International*, 44 (4), 4400-4412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.039>
- 116 Pérez-Villarejo, L. et al. (2015). Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Applied Clay Science*, 105, 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022>
- 117 De la Casa, JA., Castro, E. (2014). Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 61, 320-326. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.026>
- 118 Terrones-Saeta, JM., Suarez-Macias, J., Iglesias-Godino, FJ., Corpas-Iglesias, FA. (2020). Study of the Incorporation of Biomass Bottom Ashes in Ceramic Materials for the Manufacture of Bricks and Evaluation of Their Leachates. *Materials*, 13 (9), 2099. <https://doi.org/10.3390/ma13092099>
- 119 Bonet-Martínez, E., Perez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Castro, E. (2018). Manufacture of Sustainable Clay Bricks Using Waste from Secondary Aluminum Recycling as Raw Material. *Materials*, 11 (12), 2439. <https://doi.org/10.3390/ma11122439>
- 120 Jiménez-Millán, J., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R., Yebra-Rodríguez, A. (2018). Assessment of solar panel waste glass in the manufacture of sepiolite based clay bricks. *Materials Letters*, 218, 346-348. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.049>
- 121 Eliche-Quesada D., Felipe-Sese, MA., Infantes-Molina, A. (2016). Olive Stone Ash as Secondary Raw Material for Fired Clay Bricks. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 8219437. <https://doi.org/10.1155/2016/8219437>
- 122 De la Casa, JA., Bueno, JS., Castro, E. (2021). Recycling of residues from the olive cultivation and olive oil production process for manufacturing of ceramic materials. A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126436. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126436>
- 123 Martínez-Martínez, S. et al. (2016). Ceramics from clays and by-product from biodiesel production: Processing, properties and microstructural characterization. *Applied Clay Science*, 121, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.day.2015.12.003>
- 124 Pérez-Villarejo, L. et al. (2020). Comparative study of the use of different biomass from olive grove in the manufacture of sustainable ceramic lightweight bricks. *Construction and Building Materials*, 231, 117103. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117103>

- 125 Martínez, ML., Eliche, D., Cruz, N., Corpas, FA. (2012). Utilization of bagasse from the beer industry in clay brick production for building. *Materiales de Construcción*, 62 (306), 199-212. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.63410>
- 126 Díaz-García, A., Martínez-García, C., Cotes-Palomino, T. (2017). Properties of Residue from Olive Oil Extraction as a Raw Material for Sustainable Construction Materials. Part I: Physical Properties. *Materials*, 10 (2), 100. <https://doi.org/10.3390/ma10020100>
- 127 Dondi, M. (2014). Can we draw guidelines for waste recycling in clay bricks? Conferencia en Environmental Workshop: Processing Ceramics from Waste: A New Raw Material Source for a Global Change (Universidad Internacional de Andalucía, Baeza). Ed. Universidad de Jaén. Colección actas 2015. ISBN 978-84-8439-893-6.
- 128 Proyecto LIFE Clayglass. 2012 https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=4689 (último acceso agosto 2022)
- 129 Proyecto LIFE FoundryTile. 2014. <http://www.foundrytile.eu/es/> (último acceso agosto 2022)
- 130 Proyecto LIFE Eggshellence. 2019. <https://www.lifeeggshellence.eu/en/home/>
- 131 Castro, E., De la Casa, JA. (2014). Process of pre-treatment of alperujo ash and use of alperujo ash in ceramic products. Patente nº: ES2445017A1, ES2445017B1. Universidad de Jaén.
- 132 Bou Cortes MI, Vujic D., Sremac S. (2013). Method for producing a ceramic product using fly ash as a raw material. Patente nº: EP2660219A1, EP2660219A4.
- 133 Cusido-Fábreas, JA., Elias-Castells, X. (2001). Elemento cerámico de construcción para el aprovechamiento de lodos de depuradora. Patente nº: ES2160068A1. Universidad Politécnica de Catalunya.
- 134 Ots-García, G. (2010). Producto cerámico para la construcción. Patente nº: ES2335564A1. Cerabrick Grupo Cerámico S.A.
- 135 Flores-Sánchez, P. (2005). Elemento cerámico de construcción y su procedimiento de fabricación. Patente nº: ES2245232A1.
- 136 Rebitzer, G. et al. (2004). Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment International* 30, 701 – 720. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.11.005>
- 137 Scott Matthews, H. Hendrickson, CT., Matthews, DH. (2014). Life Cycle Assessment: Quantitative Approaches for Decisions that Matter. Open access textbook, disponible en: <https://www.lcatextbook.com/>

- 138 Huijbregts, MA. et al. (2017). ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22(2), 138-147.
- 139 Wernet, G. et al. (2016). The Ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(9), 1218-1230.
- 140 EPD® International (2019). Construction Products. Product Category Rules (PCR). p. 1-26. Disponible en: www.environdec.com
- 141 Declaración Ambiental de Producto. Ladrillos y bloques cerámicos para revestir. Pieza "P" según la Norma UNE-EN 771-1. Global EPD: 008-005. Titularidad de la DAP: Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida (Hispalyt).
- 142 Reglas de Categoría de Producto. Productos de arcilla cocida utilizados en construcción. RCP-008-AENOR Global EPD. Febrero 2017.
- 143 Piet Vosloo et al. (2016). Life Cycle Assessment of Clay Brick Walling in South Africa, Volume 1. University of Pretoria. ISBN: 978-1-77592-113-4.
- 144 Robert B. Labs (2015). Life cycle assessment of Red Bricks in Domestic Construction. Sustainable Technologies, MEC1123, Report-40205604.
- 145 Del Águla-García, D. (2013). Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en la industria cerámica, Sector ladrillo en España. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid.
- 146 Junta de Andalucía (2014). Notificación de datos PRTR. Epígrafe 3.g. Guía de apoyo para la notificación de la industria de fabricación de elementos cerámicos de construcción.
- 147 LEED v3 ®. Green Building Certification System. U. S. Green Building Council. 2009.
- 148 BREEAM ES ®. Método de evaluación y certificación de la sostenibilidad de la edificación. BREEAM España.
- 149 Green Building Council España (2009). VERDE. Herramienta de evaluación de la sostenibilidad para la edificación. Disponible en: <https://gbce.es/certificacion-verde/>
- 150 Platform on Sustainable Finance: Technical Working Group (2022). Part B. Annex: Technical screening criteria. Disponible en: https://ec.europa.eu/info/files/220330-sustainable-finance-platform-finance-report-remaining-environmental-objectives-taxonomy-annex_en
- 151 Material Circularity Indicator (MCI). Ellen McArthur Foundation. Disponible en: <https://ellenmacarthurfoundation.org/material-circularity-indicator>

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO

2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO

El análisis de la implantación de soluciones de Economía Circular en la industria de materiales cerámicos estructurales para edificación, fabricados a partir de arcilla cocida, ha llevado a identificar que el consumo energético asociado al proceso productivo de estos materiales es la principal fuente de impactos ambientales y un punto de actuación clave en una transición hacia una mayor sostenibilidad. Sin embargo, existen todavía limitaciones técnicas y de competitividad económica para implantar soluciones de valorización de residuos, aun siendo demandados este tipo de materiales por parte del sector de la edificación

Ante esta situación, la principal hipótesis de partida del presente trabajo es el empleo de diferentes residuos locales o regionales para una incorporación viable en composiciones cerámicas habituales del clúster cerámico de Bailén (Jaén). Se trata de los siguientes residuos:

- Escorias de la producción de acero inoxidable.
- Tierras diatomeas procedentes de procesos de filtración de la industria alimentaria (en concreto aceites vegetales y cerveza).
- Cenizas de central térmica de carbón (volantes y de fondo).
- Vidrio de pantalla

Todos ellos se caracterizan por una naturaleza predominantemente inorgánica, que favorece una valorización material frente al aprovechamiento energético característico de los residuos orgánicos o biomasa, con una mayor implantación en la actualidad. Tan sólo las Tierras Diatomeas se pueden considerar un residuo mixto al estar impregnadas de material orgánico.

Atendiendo a la composición de los residuos y arcillas seleccionados se espera obtener principalmente dos tipos de comportamientos tecnológicos clásicos:

- Comportamiento refractario, que se estima predominante en el caso de mezclas de arcillas carbonatadas que incorporan residuos como las Escorias de acería y las Cenizas de carbón, con mayores contenidos de Ca y Al, y que conducen a materiales de mayor cristalinidad. En estos materiales relativamente refractarios el aligeramiento de las piezas no se produce previsiblemente a costa de un detrimento importante en las propiedades mecánicas.

- Comportamiento mixto, debido a la incorporación de residuos como las tierras filtrantes que presentan una fracción inorgánica capaz de generar una valorización material y aumentar la refractariedad de los materiales y otra fracción orgánica de la que obtener una valoración energética y aumentar la porosidad del material para mejorar la capacidad de aislamiento térmico.
- Comportamiento fundente, principalmente en mezclas de arcillas con los recursos silíceos como el vidrio de pantalla, en los que hay una densificación de las piezas debido a la vitrificación o formación de fase líquida a alta temperatura. Esto puede permitir la obtención de productos a menor temperatura, pero, sin embargo, exige un agente formador de porosidad adicional para conseguir aligeramiento del producto o mejora de la capacidad de aislamiento de las piezas finales.

Con estos puntos de partida, el Objetivo General que se pretende alcanzar con la presente investigación es la formulación, procesamiento y caracterización de materiales cerámicos basados en las mezclas de arcilla y residuos comentados, que contribuyan a una mejora en la eficiencia energética del sector cerámico y de la edificación, unido al desarrollo de nuevas funcionalidades que aumenten la viabilidad de este proceso de valorización.

En concreto, el desarrollo de estos nuevos materiales requiere alcanzar los siguientes objetivos parciales, en consonancia con las diferentes etapas del proceso productivo cerámico:

- Análisis de las materias primas de partida, tanto desde un punto de vista científico-tecnológico que evalúe la composición químico-mineralógica y propiedades físicas como la densidad y la granulometría, como desde el punto de vista de la viabilidad económica, teniendo en cuenta aspectos como la cantidad de residuo disponible, su homogeneidad o su ubicación. Todos estos aspectos resultan necesarios para fijar posibles pre-tratamientos de acondicionamiento o el impacto y coste adicional asociado al transporte de los residuos.
- Selección de una mezcla base de arcillas de partida y de las condiciones idóneas de fabricación, de forma que las nuevas formulaciones resulten de fácil implantación y comparables con las condiciones actuales de procesamiento, con objeto de cuantificar las mejoras alcanzadas.
- Estudio del proceso de moldeo y secado encaminado a determinar si las nuevas formulaciones requieren de un mayor consumo de agua (huella hídrica) y si el

secado de las piezas en las condiciones habituales da lugar a patologías, tales como fisuraciones, velos de secado, etc., que afecten a la calidad del producto.

- Evaluación del proceso de cocción mediante diferentes técnicas de análisis térmico (ATD-Tg, dilatometría, DSC). El establecimiento de las transformaciones y mecanismos de sinterización resulta clave para, entre otros aspectos, llevar a cabo una correcta interpretación de la microestructura y propiedades del producto final.
- Junto a los dos puntos anteriores, el comportamiento de los materiales durante las etapas de secado y cocción / sinterización (condicionado principalmente por el contenido en carbonatos de la arcilla, la naturaleza del residuo incorporado y el combustible empleado) determina en gran medida la eficiencia energética del proceso de fabricación. Es decir, la evaluación del comportamiento durante el tratamiento térmico de secado y cocción resulta un objetivo clave tanto para determinar e interpretar las causas de la huella energética o energía incorporada del producto cerámico como para analizar la viabilidad técnica de uso industrial.
- Análisis de la microestructura y propiedades tecnológicas finales. Así, además de las prestaciones mecánicas requeridas para los productos cerámicos estructurales de arcilla cocida, el objetivo general de eficiencia energética en edificación conlleva la determinación de la capacidad de aislamiento térmico de los nuevos elementos cerámicos. A todo ello hay que añadir la cuantificación de funcionalidades que pueden variar dependiendo del tipo y dosificación de residuo incorporado, como pueden ser las propiedades estéticas (color, texturas, etc...) o la permeabilidad.
- Empleo de indicadores ambientales de fácil implementación para evaluar las mejoras alcanzadas con las nuevas formulaciones y facilitar la incorporación de los materiales con residuos a los nuevos sistemas de certificación de producto y de la sostenibilidad de las edificaciones. Por otra parte, dentro del objetivo general de valorización material de residuos predominantemente inorgánicos, también se debe considerar el grado de reacción o de encapsulación alcanzado entre la arcilla y dichos residuos, lo que debe ser evaluado mediante ensayos de lixiviado. Estos indicadores y resultados son fundamentales para una futura cuantificación más exhaustiva de la mejora ambiental con la metodología del Análisis del Ciclo de Vida, de forma específica para cada caso de estudio y que vaya más allá del análisis sectorial disponible hasta la fecha.

En definitiva, se plantea la realización de un estudio encaminado a aumentar el conocimiento científico-tecnológico disponible para la mejora ambiental en el sector

cerámico estructural andaluz mediante la valorización material de residuos. Este estudio permitirá establecer las dosificaciones y condiciones de procesamiento más adecuadas, así como cuantificar las mejoras alcanzadas, con el objetivo final de maximizar las cantidades de residuo a incorporar. Se plantea además evaluar la fabricación de productos exclusivamente a partir de residuos, sin la utilización de arcillas, lo que requiere de nuevas herramientas de diseño diferentes a las tradicionales.

Finalmente, hay que señalar que la mejora de la eficiencia energética en el proceso productivo cerámico, así como la mejora del aislamiento de un edificio, incide directamente en un ahorro de energía, considerada uno de los principales recursos a conservar en una estrategia de economía circular en el sector de la construcción. Igualmente, tanto la reducción de la extracción del recurso mineral arcilla como el “cierre del círculo” en la cadena de valorización de los residuos industriales considerados, contribuyen al ahorro de recursos materiales.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se describen a continuación los Materiales y Métodos utilizados para alcanzar los Objetivos planteados en el Capítulo 2. Esta metodología experimental se engloba en el proceso de estudio seguido para realizar esta investigación y que se describe en el *Apartado 4.1* (Fases de Trabajo). Hay que incidir además en que en este Capítulo 3 se incluyen principalmente aquellos procedimientos y técnicas comunes a los diferentes residuos evaluados, ya que en esta Tesis por compendio de publicaciones los Capítulos 5 a 8 describen de forma específica las condiciones experimentales concretas de cada caso de estudio.

3.1 Materiales

3.1.1 Arcillas de partida

A partir de las arcillas características del área de Bailén, la industria cerámica ha desarrollado numerosas mezclas atendiendo al tipo de producto a fabricar. En el presente estudio se consideran dos formulaciones típicas (codificadas como R y RR, Tabla 3.1) como las más representativas de una gama de productos para revestir de diferente densidad y que, por lo tanto, se van a utilizar como materiales de referencia para evaluar el efecto de los residuos considerados en el apartado 3.1.2. En concreto, la formulación codificada como R, utiliza las cuatro arcillas de uso habitual en la zona y constituye un material arcilloso de menor densidad que la composición denominada como RR, en la que se prescinde del uso de arcilla Blanca muy rica en carbonatos. Las arcillas individuales (Blanca, Rubia, Negra y Roja) que constituyen estas mezclas han sido recogidas directamente, tras un muestreo representativo, en las canteras explotadas por Comercial Cerámicas de Bailén S.L.

Tabla 3.1: Formulación de las mezclas de arcillas utilizadas como materiales de referencia para evaluar el efecto de los residuos incorporados

Referencia	% Peso de arcilla			
	Blanca	Rubia	Negra	Roja
R	20	20	40	20
RR	-	30	40	30

3.1.2 Residuos industriales

Para la ejecución de este trabajo se han utilizado como materias primas alternativas los residuos industriales que se contemplan en la Tabla 3.2. Por un lado, se han utilizado principalmente residuos de naturaleza inorgánica para una valorización material, como las escorias generadas en la producción de acero inoxidable en horno de arco eléctrico, EAF, las cenizas de central de carbón (de fondo y volantes, codificadas como BCA y FCA, respectivamente) y el vidrio de pantalla, G, procedente de vertederos. Por otro lado, se han utilizado dos residuos basados en tierras diatomeas con una naturaleza mixta o híbrida, ya que están formados por una matriz inorgánica (las tierras diatomeas en sí) y una fracción orgánica, procedente de las operaciones de filtración en la industria cervecera y de refinado de aceites vegetales (codificadas como BD y DO, respectivamente). Estos recursos han sido proporcionados mayoritariamente por el gestor de residuos FCC-Ámbito, salvo en el caso de las tierras diatomeas de cervecera, facilitadas directamente por la empresa productora, Heineken S.A. en su planta de Jaén.

En la Figura 3.1 se muestran imágenes de los residuos en las condiciones recibidas. Se trata en la mayoría de los casos de un material pulverulento, salvo en el caso del vidrio de pantalla, cuyos grandes trozos de 10-20 cm procedentes de vertedero han sido fracturados en trituradora de mandíbulas hasta aproximadamente 1-2 cm (Figura 3.1b).

Tabla 3.2: Codificación, clasificación y origen de los residuos utilizados en el presente trabajo

Residuo	Codificación	Código LER	Origen / Proveedor
Escorias de Acería	EAF-SS	10 02 02	Producción de acero inoxidable / FCC Ámbito
Tierras diatomeas de refinado de aceite	DO / OD*	02 03 99	Filtración de aceites vegetales / FCC Ámbito
Tierras diatomeas de cervecera	BD	02 03 01	Filtración de cerveza / Heineken S.A.
Vidrio de pantalla	G	19 12 12	Restos de pantallas y monitores / FCC Ámbito
Cenizas de fondo de carbón	BCA	10 01 01	Central térmica de carbón / FCC Ámbito
Cenizas volantes de carbón	FCA	10 01 02	Central térmica de carbón / FCC Ámbito

*La nomenclatura exacta utilizada depende del capítulo considerado

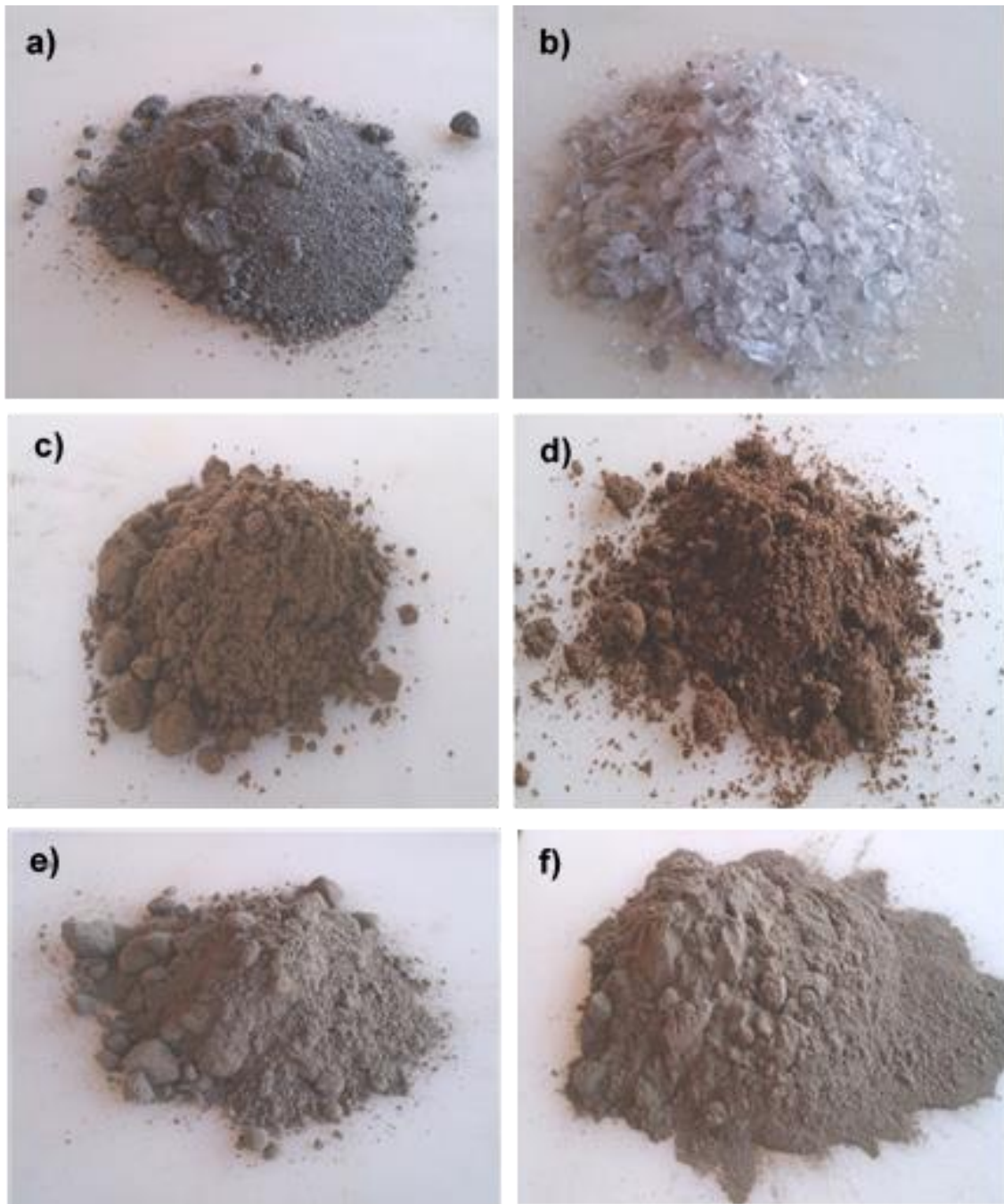


Figura 3.1: Estado de recepción de los residuos. a) Escorias de acería, EAF-SS; b) Vidrio de pantalla triturado, G; c) Tierras diatomeas de la filtración de aceites vegetales, DO; d) Tierras diatomeas de filtración de cerveza, BD; e) Cenizas de fondo, BCA; y f) Cenizas volantes de central térmica de carbón

3.1.3 Materiales formulados con residuos industriales

A continuación, en la Tabla 3.3, se describe la formulación de los materiales desarrollados a partir del uso de los diferentes residuos considerados. En dicha Tabla se incorporan también los capítulos de la presente Tesis en los que se evalúa cada familia de materiales, así como una pequeña reseña del objetivo o funcionalidad que se pretende alcanzar con cada tipo de residuo.

Tabla 3.3: Formulación utilizada para la producción de materiales cerámicos a partir de residuos y arcillas.

Material	R	RR	EA FSS	DO	BD	G	BCA	FCA	Objetivo / Funcionalidad deseada
Materiales con Escorias de Acero Inoxidable									Capítulo 5
RSS10	90		10						Valorización material del residuo. Refractariedad. Inercia térmica Coloración
RSS20	80		20						
RSS30	70		30						
Materiales con Tierras Diatomeas de filtración en industria alimentaria									Capítulo 6
R3OD		97		3					Valorización material y energética de los residuos. Ligereza Aislamiento
R7OD		93		7					
R10OD		90		10					
R3BD		97			3				
R7BD		93			7				
R10BD		90			10				
Materiales con Tierras Diatomeas de filtración de aceite y vidrio de pantalla									Capítulo 7
R10G		90				10			Valorización material Membranas cerámicas
R10D		90		10					
Materiales formulados únicamente con residuos									Capítulo 8
C			35				65		Valorización material Fundencia controlada
D				20				80	

Puede observarse (Tabla 3.3) como la incorporación de escorias de acería, en porcentajes de hasta un 30 % en peso, se produce sobre la mezcla arcillosa codificada como R en la Tabla 3.1, que contiene arcilla Blanca, mientras que las formulaciones con tierras diatomeas y vidrio de pantalla (en porcentajes de hasta un 10 % en peso) se basan en la mezcla arcillosa RR que prescinde de dicha arcilla. El uso de una mezcla arcillosa u otra radica en la cantidad de calcio que se desea ajustar en cada formulación y

en la cantidad de residuo a incorporar debido a que al utilizar cantidades de hasta el 30% de escorias de acería es necesario partir de una mezcla más plástica al incorporar arcilla blanca, ya que el residuo actúa como desgrasante y reduce la plasticidad de la mezcla final. Por su parte, los materiales C y D se corresponden con formulaciones planteadas exclusivamente con residuos, sin utilización de arcillas.

3.2 Métodos de procesamiento y caracterización

Se enumeran a continuación los principales métodos de acondicionamiento, procesamiento y ensayo utilizados comúnmente para las materias primas y materiales descritos en los siguientes capítulos. Como se ha comentado anteriormente, en cada uno de los Capítulos 5 a 8 se describirán aquellas metodologías o técnicas utilizadas específicamente para los materiales considerados en ellos.

A modo de resumen, la Figura 3.2 muestra en primer lugar la secuencia seguida, acorde al esquema clásico de procesamiento cerámico, de tal forma que la caracterización tecnológica permita estudiar la viabilidad de la producción e identificar fallos o patologías en cada una de las etapas del proceso: conformado, secado y cocción. Esta caracterización técnica se engloba en la estrategia de diseño de los materiales propuestos, que se describe en el Capítulo 4 de Discusión conjunta de los resultados obtenidos.



Figura 3.2: Representación esquemática de la secuencia de etapas de procesamiento y caracterización llevada a cabo para el estudio de los materiales (elaboración propia)

3.2.1 Caracterización físico-química de las materias primas

En primer lugar, hay que señalar que la caracterización general a la que han sido sometidas tanto la materia prima arcillosa como los residuos utilizados ha consistido en determinar:

- Composición química. Se ha utilizado la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) (PANalytical, Axios PW4400, Países Bajos).
- Composición mineralógica. Determinada a partir de la difracción de rayos X (DRX) para una determinación semicuantitativa de las fases mineralógicas presentes (Bruker D8I-90 y Bruker D8 Advance, EE.UU.). En el caso de la mezcla de arcillas hay que diferenciar entre la difracción realizada a la muestra global en su conjunto y a la fracción inferior a 2 μm (agregados orientados) para la identificación de los minerales arcillosos.
- Granulometría. En el caso de las arcillas molturadas en molino de martillos, con criba de 3 mm, se ha determinado el rechazo sobre el tamiz con luz de malla de 63 μm .
- En el caso del análisis granulométrico de los residuos, se ha determinado la fracción retenida en el tamiz de 100 μm , según la norma ASTM D6913 (Standard Test Methods for Particle-Size Distribution of Soils Using Sieve Analysis). Para ello, en el caso concreto del vidrio de pantalla se ha realizado previamente su molturación en molino de martillos con criba de 1 mm. Esta determinación no ha sido posible en el caso de las tierras filtrantes, con carga orgánica incorporada
- Densidad absoluta. La densidad absoluta o real ha sido determinada mediante picnometría de Helio (Micromeritics, Accupyc, EE.UU.) sobre las materias primas molidas hasta un tamaño de partícula inferior a 63 μm .
- Plasticidad. Ensayo específico de caracterización de pastas arcillosas, se han determinado los Límites de Atterberg (Límite Plástico, LP, y Límite Líquido, LL) y el Índice de Plasticidad (IP) mediante el método de Indentación (Hoytom, CM-C, España). Se trata de un método poco usual desarrollado por el Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón^d en el cual se determina la fuerza necesaria para introducir un punzón o indentador cónico, de 18 mm de longitud, en dos masas preparadas con contenidos de humedad diferentes, a una velocidad constante de 10 mm/min.

^d Amorós, J.L. y col. (2004). Determinación de la plasticidad. Método de indentación, p. 103-108 en Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas, 2ª Ed. Instituto de Tecnología Cerámica. Castellón.

Así, los límites de Atterberg y el Índice de Plasticidad se determinan a partir de las parejas de valores consistencia / humedad (Hu), equiparándose en este ensayo la consistencia a la fuerza que ejerce el indentador (F) en el momento en el que se ha introducido completamente la parte cónica del mismo. Los datos experimentales se deben ajustar a una ecuación de la siguiente forma:

$$\ln F = a + b \ln(Hu) \quad (3.1)$$

donde a y b son los parámetros de ajuste de la recta. Considerando que los límites de Atterberg se sitúan a unas consistencias siempre fijas (F=46 N para el L.P., y F=1 N para el L.L.) despejando de la Ecuación (3.1) se obtiene:

$$\text{Límite Plástico (\%)} \quad LP = \exp \left[\frac{\ln(46) - a}{b} \right] * 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Límite Líquido (\%)} \quad LL = \exp \left[\frac{\ln(1) - a}{b} \right] * 100 \quad (3.3)$$

Entonces, para hallar el índice de plasticidad IP:

$$IP = LL - LP \quad (3.4)$$

3.2.2 Procesamiento de los materiales

Para la preparación de la mayor parte de las formulaciones, las mezclas de arcillas y residuos de partida se sometieron a molturación en molino de martillos (Royal Triumph, H6300/1, España) con un tamiz de 3 mm. Posteriormente, se procedió a la dosificación en peso de cada una de las partes constituyentes de cada mezcla. Posteriormente se procedió a su homogeneizado y amasado con agua destilada en una amasadora de palas para poder ser conformadas mediante extrusión. La cantidad de agua añadida fue la suficiente para alcanzar una consistencia de $1.7 \pm 0.1 \text{ Kg/cm}^2$, medida con penetrómetro de bolsillo (ST 207, Italia), para replicar las condiciones habituales de trabajo a nivel industrial. Tras el proceso de amasado con agua, se realizó el conformado por extrusión a vacío en una extrusora de laboratorio marca Verdés, modelo 050-C, Figura 3.3, para obtener probetas con unas dimensiones de 12 cm x 2,5 cm x 1,6 cm. Adicionalmente se obtuvieron losetas con unas dimensiones aproximadas de 10 x 10 x 2 cm.

Alternativamente al proceso de extrusión, hay que señalar que en el Capítulo 8, centrado en la producción de materiales sólo con residuos (sin incorporación de arcilla) se ha optado por la fabricación mediante prensado del polvo humectado con un 7% en peso de humedad y compactado a 320 Kg/cm^2 (Mignon SS, Nanetti, Italia). Esto es debido, entre otros factores, a la menor cantidad de material necesario para el estudio de

estos materiales (aproximadamente 1 kg de polvo de partida frente a los 15 Kg necesarios para extrusión). Se han obtenido probetas de 5 x 10 cm y de 2 x 8 cm (con un grosor de 7 a 8 mm).

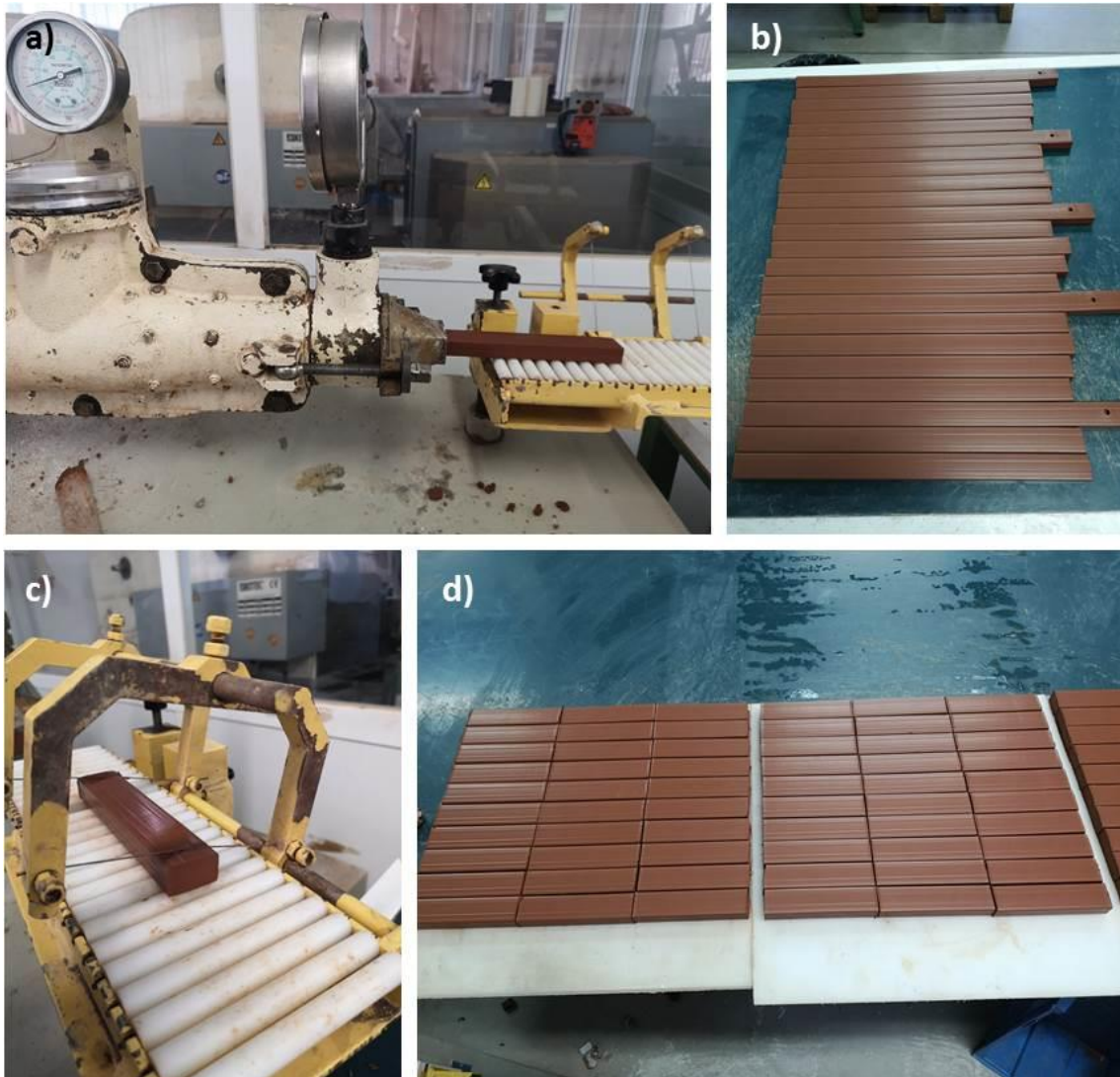


Figura 3.3: Imagen del proceso de conformado en extrusora de laboratorio y de las probetas tipo fabricadas para la caracterización de los materiales desarrollados. a) Extrusión, b) Barras cortadas, c) Corte de probetas y d) probetas cortadas

En todos los casos, tras el secado de las probetas durante 24h al aire y, posteriormente en estufa a 105°C hasta peso constante, la sinterización de las mismas se realizó en un horno eléctrico de laboratorio (Kittec CB, CBN-50, Alemania). El ciclo de temperatura y tiempo de cada tratamiento térmico varía para cada formulación, pero de forma general se siguieron las velocidades de calentamiento y enfriamiento de la *Tabla 3.4*. Puede observarse el descenso en la velocidad de calentamiento a partir de 400 °C, teniendo en cuenta la transformación alotrópica del cuarzo, y a partir de 700 °C cuando las transformaciones de arcillas y carbonatos implican variaciones dimensionales en las

piezas. Durante el enfriamiento, también se aminora la velocidad en el tramo entre 600 y 400 °C para reducir las tensiones originadas por la transformación del cuarzo.

Tabla 3.4: Condiciones generales del tratamiento térmico de cocción utilizado para la sinterización de los materiales

Etapa	Rango de temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)
Calentamiento	T ^a ambiente – 400 °C	4 °C/min
	400 – 700 °C	2 °C/min
	700 °C – T ^a máxima	1 °C/min
Mantenimiento	T ^a máxima	180 minutos
Enfriamiento	T ^a máxima – 600 °C	4 °C/min
	600 – 400 °C	2 °C/min
	400 °C – T ^a ambiente	4 °C/min

3.2.3 Caracterización tecnológica

La caracterización tecnológica de los materiales, una vez realizado el conformado y sinterizado de los mismos, comenzó con la caracterización en Verde y Seco, que consiste en determinar parámetros clave del comportamiento durante el secado de las piezas conformadas y que permiten evaluar su viabilidad técnica para ser introducidas dentro de un proceso de fabricación industrial. Los parámetros que se han seleccionado son los siguientes y los valores reportados generalmente corresponden al valor medio de al menos 5 ensayos y el error a la desviación estándar.

- Humedad de Moldeo y Contracción Lineal de Secado. Determinados a partir de la pérdida de masa y de la variación dimensional en el eje longitudinal de la probeta al completar el proceso de secado a 105°C.
- Densidad Aparente en Seco. Determinada mediante el método de Arquímedes (pesada hidrostática) por inmersión en mercurio en lugar de agua, debido a su elevada tensión superficial, y evitando así la disgregación de las probetas que todavía no se han consolidado en el proceso de sinterización. La densidad aparente de la probeta se calcula mediante la ecuación:

$$\rho_{ap} = \frac{m \cdot \rho_{Hg}}{e_s} \quad (3.5)$$

donde: ρ_{ap} = densidad aparente de la probeta seca (g/cm^3); m = masa de la probeta seca (g); e_s = empuje de la probeta seca sumergida en el mercurio (g); ρ_{Hg} = densidad del mercurio = 13.63 g/cm^3

- Resistencia Mecánica a Flexión en Seco. Se determinó la tensión de fractura en ensayos de flexión en tres puntos (Hoytom, CM-C, España) con una célula de carga de 5 kN, utilizando una distancia entre apoyos de 100 mm y una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min. La resistencia a la flexión para una probeta de sección rectangular es:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L_s}{2 \cdot a \cdot e^2} \quad (3.6)$$

donde: σ = resistencia mecánica o tensión de fractura (MPa); F_{max} = fuerza máxima (N); L_s = distancia entre apoyos (mm); e = espesor de la probeta (mm); a = anchura de la probeta (mm)

Una vez evaluado el comportamiento durante el secado, la determinación de la temperatura y tiempo de sinterización, así como las velocidades de calentamiento y enfriamiento necesarias en dicho proceso de cocción, se ha llevado a cabo a partir de estudios de sinterización dinámica (dilatometría) utilizando un dilatómetro diferencial (Linseis, L76/1400D, Alemania) y mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG, Linseis STA PT1600, Alemania) tanto para las arcillas como para los residuos. La curva dilatométrica de una arcilla o de sus mezclas proporciona una valiosa información sobre su comportamiento térmico. Así, los cambios de longitud en las probetas analizadas, que se reflejan en dicha curva al variar la temperatura, son el resultado de reacciones y procesos físicos que pueden desarrollarse en cualquiera de los minerales presentes y/o a partir de reacciones entre ellos, ayudando a predecir el comportamiento de la arcilla durante el proceso de cocción, así como las propiedades del producto cocido. Estos ensayos se realizaron hasta una temperatura máxima de 1050 °C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.

Finalmente, la Caracterización en Cocido de los materiales sinterizados ha consistido en determinar los parámetros que cuantifican las propiedades finales de las probetas fabricadas. Los parámetros seleccionados son los siguientes y los valores reportados generalmente corresponden al valor medio de al menos 5 ensayos y el error a la desviación estándar:

- Densidad Aparente. Determinada mediante el método de Arquímedes (pesada hidrostática) por inmersión en mercurio. Se calcula según la Ecuación (3.5) descrita para la densidad en seco, considerando lógicamente la masa y empuje de las probetas cocidas.

- Resistencia Mecánica a Flexión. La tensión de fractura en ensayos de flexión en tres puntos (Hoytom, CM-C, España) se determinó con una célula de carga de 5 kN y utilizando una distancia entre apoyos de 100 mm y una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min. El cálculo de esta resistencia viene dado por la Ecuación (3.6) descrita anteriormente para las probetas secas.
- Absorción de Agua. Mediante saturación de las probetas en agua hirviendo, según Norma UNE-EN ISO 10545-3.
- Pérdida de Peso y Contracción Lineal de Cocción. Determinados a partir de la pérdida de masa durante la cocción y de la variación volumétrica de la pieza calculada a partir de la variación del empuje de la pieza en verde y cocida durante la pesada hidrostática. Se utiliza para ello la Ecuación (3.7):

$$CL = \frac{1}{3} \cdot \frac{e_s - e_c}{e_s} \cdot 100 \quad (3.7)$$

donde: CL = Contracción Lineal (%); e_s = Empuje de la probeta seca (g); e_c = Empuje de la probeta cocida (g)

- Conductividad Térmica. Se ha determinado la conductividad térmica de los materiales fabricados a partir de una adaptación de la técnica del hilo caliente (Linseis, THB-1, Alemania) basada en la Norma EN 993-15.

3.2.4 Caracterización Microestructural

La Caracterización microestructural ha consistido en determinar la microestructura desarrollada en los materiales con diferente formulación, y preparados a diferentes temperaturas de sinterización, para después correlacionarla con las propiedades macroscópicas. Las técnicas utilizadas para la caracterización microestructural son las siguientes:

- Observación en Microscopio Electrónico de Barrido. Las micrografías analizadas se han obtenido en un microscopio electrónico de barrido (Jeol, JSM-6010 IA, Japón) con Análisis de Energías Dispersivas acoplado, SEM-EDX. Estas observaciones se han realizado tanto sobre superficies de fractura de los materiales como sobre superficies pulidas. El pulido se realizó en una pulidora Metaserv-250 (Buehler) mediante una preparación metalográfica clásica, con sucesivas etapas de desbaste con carburo de silicio y de pulido en sí con diamante como abrasivo (con granulometría inferior de 6 μm) sobre paños de diferentes tejidos.

- Determinación y cuantificación de fases mineralógicas. En los materiales finales sinterizados ha sido posible analizar la composición cualitativa o cuantitativa en peso de las fases mineralógicas presentes y del material no difractante (amorfo) a partir de la difracción de rayos X (PANalytical XPert PRO MPD, Países Bajos). En el caso de los análisis cuantitativos, se ha usado el método Rietveld de ajuste y refinado con software (PANalytical High Score Plus, HSP)
- Distribución y tamaño de poro. La distribución de tamaños de poro, en el rango de 0,005 a 360 μm de diámetro equivalente, se ha determinado mediante porosimetría de intrusión de mercurio (Micromeritics Autopore IV 9500, EE.UU.).

3.3 Caracterización Ambiental

La caracterización ambiental acometida ha consistido de forma general en determinar el grado de inertización de los residuos en la matriz cerámica y la reducción del consumo energético y de emisión de CO_2 . Las técnicas utilizadas para esta caracterización ambiental son las siguientes:

- Test de Lixiviación bajo la metodología establecida en la norma UNE-EN 12457-2 y tomando los valores límite establecidos por la Decisión 2003/33/CE del Consejo Europeo para deposición en vertedero de residuos no peligrosos.
- Estimación del consumo energético y las emisiones de CO_2 durante las etapas de secado y cocción en la producción industrial. Para ello se ha realizado un balance de energía, tanto en el secadero como en el horno, teniendo en cuenta solo las entradas y salidas de energía debido al material (entalpías de vaporización del agua de amasado y de sinterización en el horno) sin tener en cuenta otras entalpías como la recuperación del horno al secadero, la entrada y salida de vagonetas, los caudales de aire, las pérdidas de energía, etc., las cuales se consideran equivalentes para todos los materiales.
- Poder calorífico de los residuos. El poder calorífico superior (PCS) se determinó utilizando un calorímetro de bomba de oxígeno, Parr 1341 Plain, según la norma UNE 32 006:1995. El poder calorífico de un combustible es la energía liberada por unidad de masa por combustión con oxígeno. Siguiendo el procedimiento indicado, se introdujeron en la bomba calorimétrica ocho muestras secas de cada tipo de residuo y se obtuvo el PCS. A partir de este valor se obtuvieron los valores del poder calorífico inferior (PCI). Previamente se procedió al calibrado de la bomba calorimétrica con ácido benzoico.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS

4 DISCUSIÓN CONJUNTA DE RESULTADOS

Los resultados y discusión de la presente Tesis se estructuran en torno a los Capítulos 5 a 8, que constituyen un compendio de artículos publicados en revistas de relevancia, indexadas en el primer y segundo cuartil en ámbitos como los materiales de construcción, la producción sostenible y la ingeniería medioambiental. Es por ello que el objetivo del presente Capítulo 4 es ofrecer una comparación y un análisis conjunto que complemente los resultados ofrecidos en dichas publicaciones científicas, incorporando un punto de vista global sobre la viabilidad técnica y la mejora de la sostenibilidad en el sector cerámico estructural. Igualmente, para facilitar la discusión de estos resultados se ofrece también información adicional que se encuentra recogida en el resto de la producción científica recopilada en el Anexo I, así como resultados que serán objeto de publicación en el futuro.

En este sentido, en el Apartado 4.1 se muestra en primer lugar una descripción de las Fases de trabajo llevadas a cabo para el desarrollo de la presente Tesis y, posteriormente, en el resto de apartados de este Capítulo, se expone la interpretación y discusión conjunta de los resultados alcanzados. Así, en el Apartado 4.2 se muestra la caracterización físico-química y térmica de las arcillas y residuos considerados para el desarrollo de este trabajo para, a continuación, en el Apartado 4.3, justificar el diseño de las formulaciones en base a la caracterización anterior. Por último, una vez analizadas las características de las arcillas y residuos de partida y justificada la idoneidad de las formulaciones establecidas, en los Apartados 4.4 y 4.5 se procede a comparar las propiedades tecnológicas de las formulaciones desarrolladas y a analizar la viabilidad técnica y ambiental de estos nuevos materiales.

4.1 Fases de trabajo

En la Figura 4.1 se representan de forma esquemática las diferentes Fases de Trabajo ejecutadas, así como los capítulos de la presente Tesis correspondientes a cada una de ellas. Como se puede observar, las tareas llevadas a cabo se han agrupado en un total de tres Fases. La primera de ellas se corresponde con el estudio de antecedentes y la definición de objetivos e hipótesis de trabajo que se han descrito y planteado en los capítulos anteriores (Capítulos 1 y 2). A continuación, se expone el desarrollo de las actividades de tipo experimental (Fase II) y de interpretación y discusión de resultados que, junto con las conclusiones extraídas, suponen la tercera Fase de trabajo. En dicha

figura se resumen también los principales tipos de residuos y planteamientos de diseño, así como las prestaciones y funcionalidades alcanzadas.

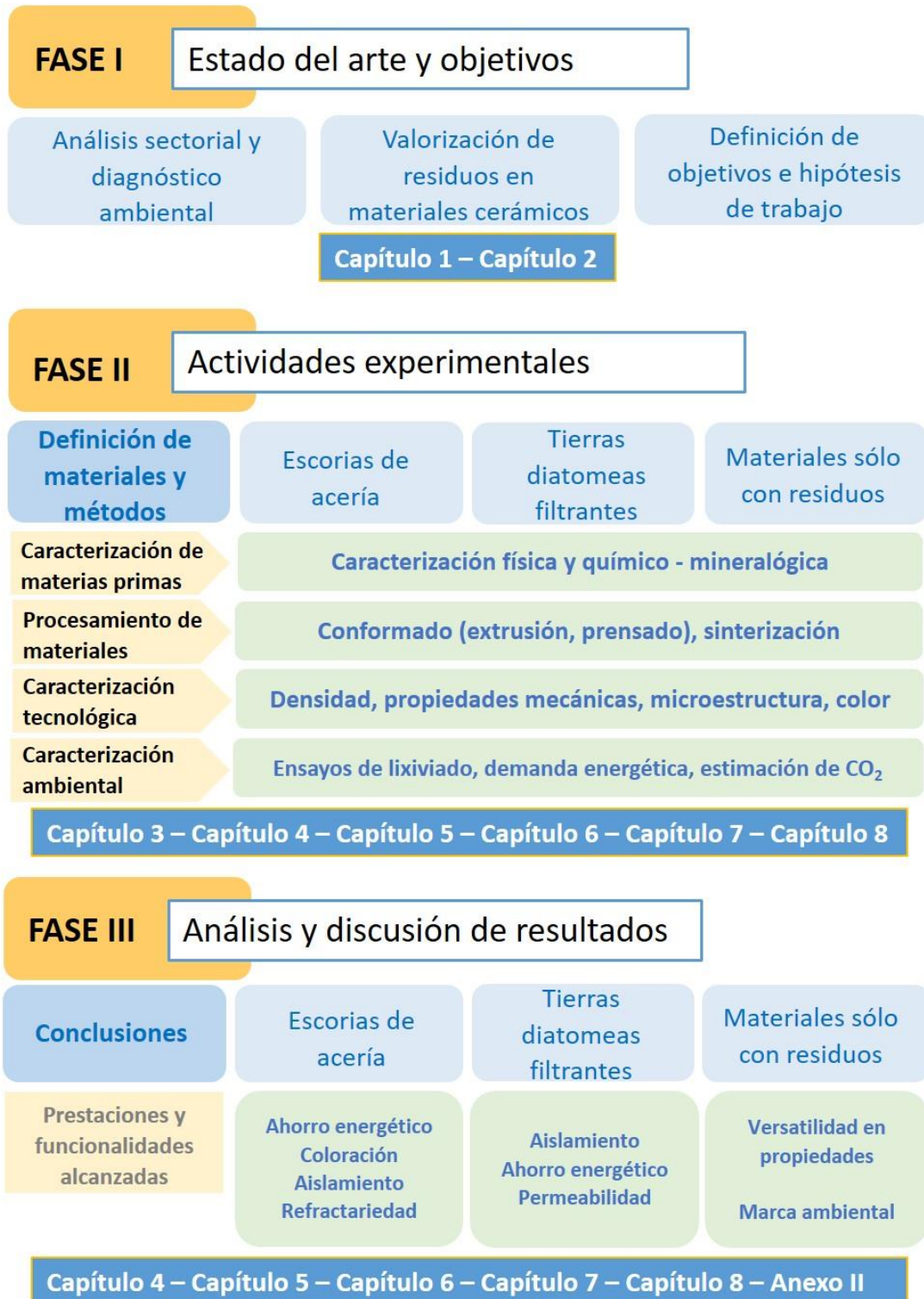


Figura 4.1: Representación esquemática de la secuencia de Fases de trabajo llevada a cabo para el desarrollo de la presente Tesis

4.2 Caracterización de materias primas y residuos

4.2.1 Caracterización Físico-Química

Dentro de las actividades experimentales, agrupadas en la Fase II de trabajo según la figura anterior (Figura 4.1) la caracterización de las materias primas seleccionadas (arcillas y residuos) suponen un primer paso de enorme importancia a la hora de extraer conclusiones a partir de los resultados obtenidos.

Así, a la hora de seleccionar las mezclas de arcillas sobre las que se van a adicionar los diferentes residuos considerados, hay que tener en cuenta que, en general, las arcillas neógenas del área de Bailén son los materiales más extensamente usados por la industria cerámica de la región. Esta formación está compuesta por las arcillas Blanca, Rubia y Negra que se caracterizan por ser ricas en cuarzo y calcita, predominando en ellas filosilicatos del tipo illita y esmectita, que otorgan a dichas arcillas una plasticidad media-alta, por lo que pueden presentar algunos problemas de secado [1-2]. El elevado contenido de calcita (carbonato cálcico) de estas arcillas es además responsable en parte de la elevada demanda energética del sector cerámico. Sin embargo, esta aportación de carbonatos resulta indispensable para conseguir el carácter refractario de los productos fabricados, ya que es responsable de una combinación de fases cristalinas y porosidad que garantiza unas buenas propiedades mecánicas y baja expansión por humedad. Por el contrario, la arcilla Roja procedente de la Cobertura Tabular del Trías contiene pocos carbonatos, siendo el filosilicato predominante la illita, lo que le confiere menor plasticidad y buenas condiciones de secado [3]. Esta arcilla Roja sin carbonatos sufre vitrificación durante el proceso de cocción, por lo que el buen comportamiento mecánico de los productos fabricados con ella se consigue a expensas de una alta densidad y, por lo tanto, una elevada conductividad térmica.

A partir de estas arcillas, y dependiendo del tipo de producto cerámico a obtener, la industria cerámica del área de Bailén ha desarrollado numerosas mezclas. En el presente estudio se ha optado por dos formulaciones (codificadas como R y RR) con la dosificación de arcillas descrita en la Tabla 3.1. Estas mezclas de arcillas son ampliamente utilizadas en la fabricación de una diversa gama de productos cerámicos para revestir tanto de uso estructural y no estructural (bloques, macizos, tabiquería, bovedillas y tableros) como productos vistos (ladrillos caravista, adoquín y tejas). Por lo tanto, en el presente trabajo estas mezclas de arcillas se van a usar como materiales de

referencia para evaluar el efecto de la adición de los residuos considerados y facilitar la comparación de los resultados con las propiedades de los productos industriales.

En cuanto a los residuos considerados, en la Tabla 4.1 se muestran algunos datos relativos a su gestión y suministro. En concreto, se han controlado inicialmente aspectos como el volumen de residuo generado, la distancia desde el punto de origen a la localidad de Bailén (Jaén), la existencia de homogenización y autocontrol de las características del residuo o los usos actuales del mismo. Se puede destacar como datos de mayor interés, por una parte, la elevada producción de escorias y cenizas que, sin embargo, se generan a una mayor distancia; por otra parte, resulta significativo que prácticamente sobre ningún residuo se realiza algún tratamiento de homogenización en origen ni un plan de control de sus características. Por otro lado, en las Tabla 4.2 y

Tabla 4.3 se muestra el análisis químico y mineralógico de las mezclas de arcillas y de los residuos considerados, que han sido expuestos en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.1.

Tabla 4.1: Principales datos relativos a la gestión y suministro de los residuos considerados

	EAF-SS	OD	BD	G	BCA	FCA
Generación	Continua	Continua	Discontinua	Discontinua	Continua	Continua
Producción	250.000 Tm/año	1.000 Tm/año	50 Tm/año	500 Tm/año	40.000 Tm/año	80.000 Tm/año
Distancia de origen	350 km	150 km	50 km	300 km	300 km	300 km
Existencias almacenadas	No	No	No	No	No	No
Homogenización	No	No	Si	No	No	No
Usos actuales	Vertido autorizado	Valorización / Vertido	Valorización	Vertido Autorizado	Valorización / Vertido	Valorización / Vertido
Plan de autocontrol	Se desconoce	No	Se desconoce	Si Contenido en Pb	Se desconoce	Se desconoce

Tabla 4.2: Análisis químico de la mezcla de arcillas y los residuos a valorizar considerados

	Arcillas		Residuos					
	R	RR**	EAF	OD	BD	G	BCA	FCA
SiO ₂	43.9	55.1	33.0	36.1	86.3	59.0	47.3	50.8
Al ₂ O ₃	8.5	12.7	9.7	2.4	2.9	7.1	23.2	22.8
Fe ₂ O ₃	3.3	4.8	0.9	0.9	1.7	0.6	8.4	11.5
MnO	0.1	0.1	1.4	0.1	-	-	0.1	0.1
MgO	2.1	2.3	7.2	16.2	0.2	0.2	2.3	1.2
CaO	20.0	8.7	39.8	3.1	0.8	0.2	3.8	2.7
Na ₂ O	0.2	0.7	0.1	0.1	0.3	6.8	1.2	1.1
K ₂ O	1.6	3.4	0.4	0.6	0.5	6.5	1.8	2.3
TiO ₂	0.4	0.6	1.1	0.1	0.5	0.5	1.3	1.1
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.1	1.1	0.3
Cr ₂ O ₃	-	-	2.8	-	-	-	-	-
BaO	-	-	0.1	-	-	1.6	-	-
SO ₃	0.1	0.7	0.3	0.1	0.1	7.9	2.6	1.3
LOI*	19.9	11.4	2.6	40.0	6.0	8.5	5.7	4.7

*LOI: Loss on ignition

**Composición media de diferentes determinaciones analíticas

Tabla 4.3: Composición mineralógica semi-cuantitativa (% en peso) de las mezclas arcillosas de referencia y los diferentes residuos considerados

	Arcillas		Residuos					
	R	RR	EAF	OD	BD	G	BCA	FCA
Q	36	40	10	5	15	Tr	15	25
Cr	-	-	-	-	30	-	-	-
Fd	7	7	-	-	-	-	-	-
C	14	8	10	5-10	-	-	-	-
D	5	4	-	-	-	-	-	-
Y	Tr.	Tr.	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	Tr.	-
SM	-	-	-	**	-	-	-	-
Ph	40	39	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	Tr	-	-
M	-	-	-	-	-	-	15	15
H	-	-	-	-	Tr.	-	Tr.	10
Me	-	-	35	-	-	-	-	-
Ak	-	-	25	-	-	-	-	-
Am/v	n.a.	n.a.	20	*	50	95	60	50
Composición relativa de Filosilicatos								
Es	39	29	-	-	-	-	-	-
Ill	50	61	-	-	-	-	-	-
K	10	10	-	-	-	-	-	-

Q: cuarzo; Cr: Cristobalita; Fd: Feldespatos; C: Calcita; D: Dolomita; Y: Yeso; B: Bassanita; SM: Silicato de magnesio; Ph: Filosilicatos; Co: Corindón; M: Mullita; H: Hematita; Me: Merwinita; Ak: Akermanita; Am/v: Fase amorfa / vítrea; Es: Esmeclita; Ill: Illita; K: Caolinita; Tr: Trazas (1-3 %); n.a: no analizado

* No ha sido posible analizar la cantidad de fase amorfa, aunque es una cantidad sustancial.

** No ha sido posible determinar en qué fase se encuentra el silicato de magnesio.

Como se puede observar, las composiciones de las dos mezclas utilizadas como referencia para la fabricación de materiales para revestir (R y RR) son relativamente similares. Esta similitud responde a que las formulaciones desarrolladas por la industria cerámica buscan optimizar parámetros tecnológicos como la plasticidad que garanticen una buena fabricación de producto. En la Tabla 4.4 se muestra los valores de los Límites de Atterberg e Índice de Plasticidad de las dos mezclas de referencia mientras que en la Figura 4.2 se muestran representados en el Diagrama de Manejabilidad [4-6]. Así, el contenido de filosilicatos, agentes responsables de la plasticidad en las mezclas, y de cuarzo, principal agente “desgrasante”, es prácticamente coincidente en ambas formulaciones.

Tabla 4.4: Límites de Atterberg (Plasticidad) de las mezclas arcillosas de referencia

Mezclas de arcilla	Límite Plástico (% H ₂ O)	Límite Líquido (% H ₂ O)	Índice de Plasticidad (% H ₂ O)
R	23.4	38.5	15.1
RR	21.4	36.2	14.8

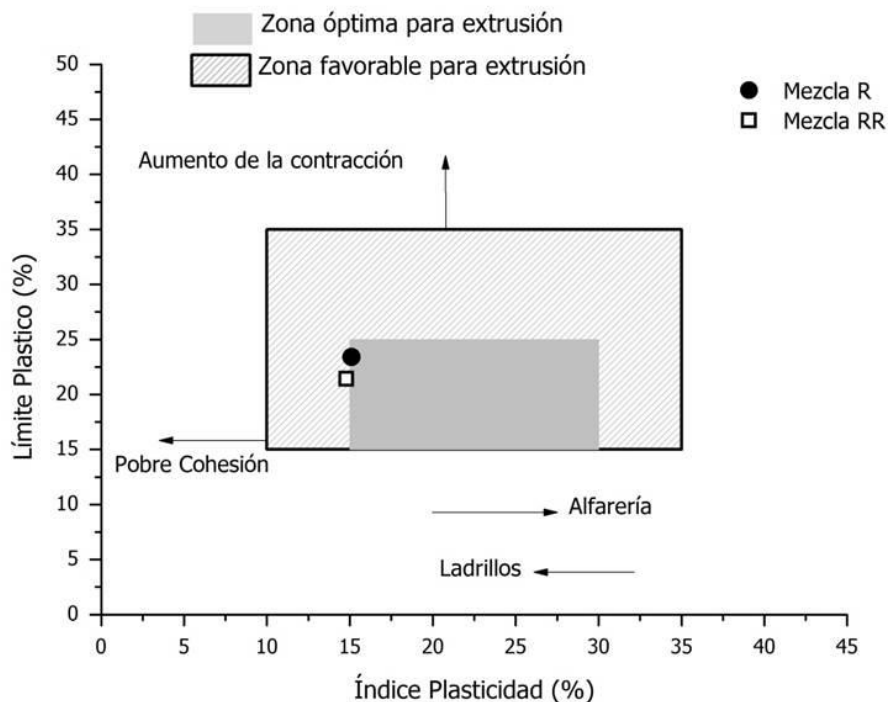


Figura 4.2: Diagrama de Manejabilidad de las mezclas de referencia

Como aspectos más significativos de la composición de los residuos,

Tabla **4.3**, cabe destacar los siguientes:

- Las escorias de la producción de acero inoxidable en horno de arco eléctrico (EAF) presentan una composición química rica en óxido de calcio y sílice, acompañadas por contenidos significativos de óxido de aluminio, magnesio, cromo y manganeso. Contrariamente a lo esperado, resulta bajo el contenido de óxido de hierro. Desde el punto de vista mineralógico, se observan, en orden decreciente, silicatos de calcio y magnesio (merwinita, akermanita), calcita y cuarzo (
- Tabla **4.3**). La componente vítrea se ha estimado entre el 10 y el 20 %. La principal preocupación que surge del análisis de esta ceniza deriva de la presencia de Cr (en torno al 3% de Cr_2O_3). A partir del análisis químico no se puede determinar el estado de valencia del cromo aunque, dado que la fracción soluble de este residuo es muy baja (0,23%, formada principalmente por calcita y basanita, Tabla 4.5) se presume que está en la forma de Cr^{3+} , cuya estabilidad en el proceso de cocción del ladrillo va a depender de la atmósfera del horno y de la fase que lo alberga. Si el cromo se encuentra en la posición octaédrica de la merwinita será inertizado, mientras que si se encuentra en la fase vítrea puede estar expuesto a oxidación, especialmente si aparecen reacciones con elementos alcalinos (muy probables una vez que la ceniza se dispersa en la matriz arcillosa). Otro punto de atención puede ser el contenido de flúor, estimado en torno al 0,5% mediante análisis XRF; si este valor se confirmara (XRF es poco sensible a este elemento y la medida no es muy fiable) implica un elevado potencial de emisión de flúor.
- Los residuos de diatomeas son muy diferentes si proceden del filtrado de aceite (OD) o de cerveza (BD). En el material BD prácticamente está solo presente la sílice, en las formas cristalinas de cuarzo y cristobalita (
- Tabla **4.3**), acompañada de pequeños porcentajes de óxidos de otros elementos. Por su parte, el material OD se caracteriza por un alto valor de pérdida de peso en cocción, debido a la combustión y pirolisis de los residuos oleosos (aproximadamente del 40% en peso entre los 40°C y 800°C). La fracción inorgánica de este residuo posee una elevada cantidad de óxido de magnesio junto a la sílice, con contenidos menores de óxidos de calcio y aluminio. No ha sido posible determinar qué fase mineralógica aporta el magnesio, mientras que se detectan pequeñas cantidades de cuarzo y calcita (aproximadamente 5%), por lo que se deduce que existe una notable cantidad de fase amorfa (
- Tabla **4.3**).

- El vidrio de pantalla (G) se caracteriza por su alto contenido de sílice y de elementos alcalinos. Además, en este tipo de vidrio se encuentran presentes importantes concentraciones de bario y estroncio. Desde el punto de vista de la composición mineralógica (
- Tabla 4.3) la muestra es fundamentalmente de naturaleza vítrea (90-95 %) y con una escasa componente cristalina de cuarzo y corindón (<5%).
- Las cenizas de central de carbón tienen una composición química muy similar entre ellas, a pesar de sus diferentes puntos de origen: volantes (FCA) o de fondo (BCA). Se trata de materiales sílico-aluminosos, ricos en hierro y con contenidos discretos de elementos alcalinos y alcalinotérreos. Desde el punto de vista mineralógico, estas cenizas están constituidas principalmente por una fase vítrea (40-60%) asociada a cuarzo, mullita y hematita, siendo el cuarzo y la hematita más abundantes en la muestra FCA (
- Tabla 4.3). El principal obstáculo para su empleo en la formulación de ladrillos está en la presencia de azufre: aproximadamente 2,6% (BCA) y 1,3% (FCA) expresado como SO₃ (Tabla 4.2). El azufre se puede encontrar en forma de bassanita, aunque por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X, pero que puede dar lugar a patologías por la presencia de sales solubles (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Fracción soluble de las cenizas-escorias y análisis mineralógico de dicha fracción

Cenizas	Fracción soluble, % peso	Análisis mineralógico
BCA	4.2	100 % bassanita
FCA	1.2	70 % calcita, 25 % basanita, 5 % aftitalita
EAF	0.2	calcita, bassanita

En la Tabla 4.6 se muestran las principales propiedades físicas determinadas para las mezclas de arcillas y los residuos. Por lo que respecta a la densidad real o absoluta de los materiales, destaca la mayor variedad de valores en el grupo de las cenizas respecto a los valores más homogéneos, en torno a 2.70 g/cm³, Tabla 4.6, que son característicos de las arcillas y los residuos vítreos. Esta semejanza entre las dos mezclas de arcillas consideradas como materiales de referencia se mantiene también al analizar la fracción granulométrica inferior (<63 μm).

Tabla 4.6: Principales propiedades físicas de las mezclas de arcillas y los residuos

Mezclas de arcilla	Humedad (% H ₂ O base seca)	Densidad real (g/cm ³)	Fracción (% peso) < 100 μm	Fracción (% peso) < 63 μm
R	-	2.70 ± 0.01	-	52 ± 5
RR	-	2.72 ± 0.01	-	54 ± 5
Residuos				
EAF	~ 5 %	3.17 ± 0.01	31.0	-
BCA	~ 5 %	2.49 ± 0.01	85.0	-
FCA	~ 0 - 5 %	2.38 ± 0.01	86.5	-
OD	~ 5 %	-	-	-
BD	100 - 200 %	-	-	-

A modo de resumen, como aspectos más destacados del contenido de humedad y granulometría de los residuos (Tabla 4.6) y teniendo en cuenta las observaciones de la Figura 3.1, se resaltan los siguientes aspectos:

- El vidrio de pantalla (G) está formado por grandes fragmentos que requieren una etapa de molienda, lo que puede suponer un posible obstáculo para su introducción en las pastas cerámicas.
- Las cenizas de central de carbón poseen una granulometría relativamente fina: la fracción superior a 100 μm va del 13,5% (FCA) al 15,0% (BCA), por lo que no se requiere una fase preventiva de molturación.
- Las escorias de acería (EAF) poseen la granulometría de una arena (79% por encima de 100 μm) aunque resulta suficientemente baja para no requerir una pre-molienda.
- En el caso de las tierras de filtración de cerveza (BD) el principal obstáculo para su utilización está en el altísimo contenido de humedad (aproximadamente 150 %) lo que implica una gran dificultad para su dosificación e incorporación en la matriz arcillosa. Se recomienda por lo tanto un secado preventivo para reducir la humedad hasta un 30-40 %. Además, se trata de un residuo que tiende a fermentar, por lo que se requiere un control durante su almacenamiento o anticipar lo máximo posible su mezcla con la arcilla.

4.2.2 Caracterización Térmica

Dado que el proceso de cocción o sinterización es una etapa intrínseca del procesamiento de elementos cerámicos, resulta fundamental conocer para las diferentes materias primas seleccionadas cual va a ser su comportamiento al ser sometidas a temperaturas elevadas. Esta evolución o transformación con la temperatura es evaluada a continuación, tanto para las mezclas arcillosas de referencia como para los diferentes residuos considerados.

El estudio de sinterización dinámica de las mezclas de arcillas de referencia R y RR se muestra en la Figura 4.3. Durante el proceso de calentamiento el comportamiento térmico de las mezclas es prácticamente idéntico, salvo por pequeñas diferencias debido a su diferente composición mineralógica.

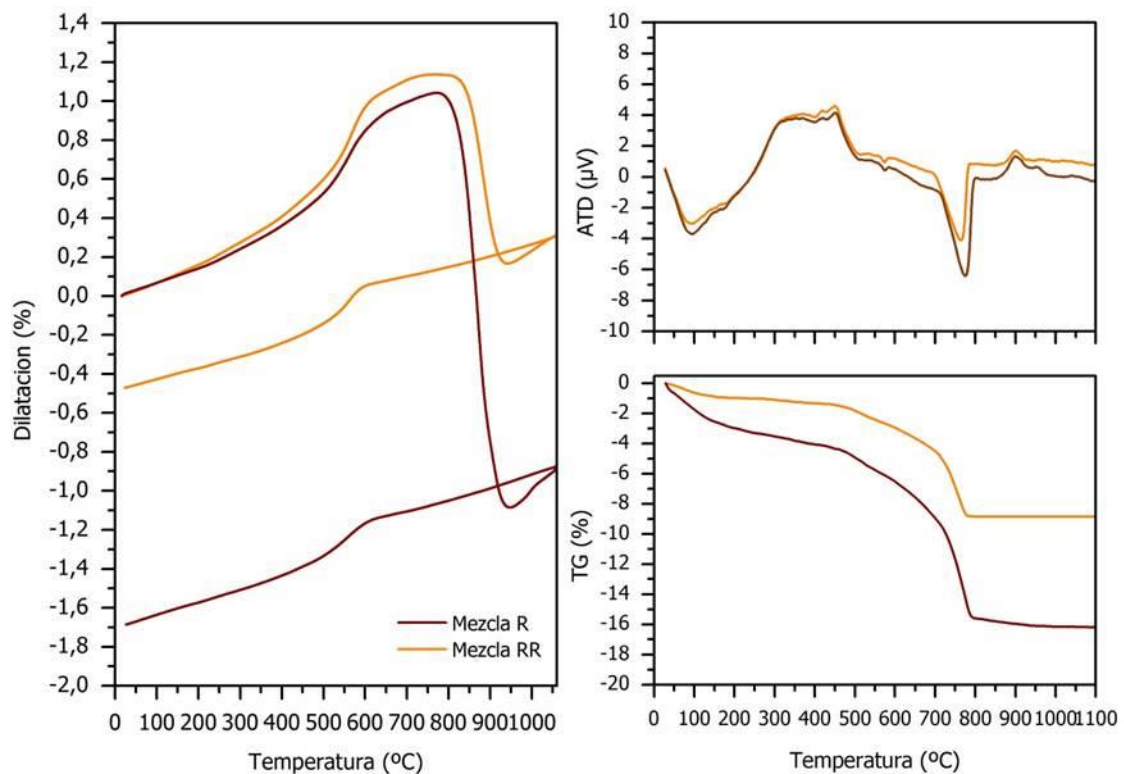


Figura 4.3: Comportamiento térmico de las mezclas arcillosas hasta 1050°C.

La evolución de ambas mezclas de arcilla con la temperatura y sus diferencias se explican a continuación:

1. La dilatación que sufre la mezcla R hasta 500°C es menor que la sufrida por la mezcla RR debido a la presencia de arcilla Blanca en su composición mineralógica. Además, la arcilla Blanca de la mezcla R, junto con la mayor

cantidad de agua necesaria para realizar el amasado, son los responsables de la mayor pérdida de masa mostrada en la curva TG, y que el pico endotérmico de la curva ATD a $\sim 100^{\circ}\text{C}$ sea también mayor.

2. A partir de 500°C se produce un aumento de la pendiente en la curva termodilatométrica debido a la transformación alotrópica del cuarzo a 573°C , apareciendo un pico endotérmico en las curvas ATD de ambos materiales. La dilatación sufrida hasta los 600°C es del 0,32% para la mezcla R y del 0,37% para la mezcla RR, indicando este dato el mayor contenido en cuarzo de la mezcla RR con respecto a la mezcla R.
3. A partir de 600°C , la dilatación de ambos materiales va perdiendo intensidad hasta llegar a estabilizarse en torno a 770°C . Coincidiendo con la temperatura de estabilización dilatométrica de ambas mezclas, se produce el final de la reacción de descomposición de los carbonatos. Tal y como muestran tanto los picos endotérmicos de las curvas ATD como las curvas TG de ambos materiales, esta reacción comienza en torno a $\sim 700^{\circ}\text{C}$ y finaliza a $\sim 790^{\circ}\text{C}$. Del estudio de dichos tramos de temperaturas para ambas curvas se desprende que la mezcla R presenta una mayor proporción de carbonatos en su composición mineralógica que la mezcla RR, lo que está de acuerdo con la ausencia de arcilla Blanca en este último material.
4. El inicio de la sinterización se produce a $\sim 800^{\circ}\text{C}$ para la mezcla R, mientras que a $\sim 820^{\circ}\text{C}$ para la mezcla RR. A partir de este momento se produce una contracción brusca en ambas mezclas, alcanzando la máxima contracción a $\sim 940^{\circ}\text{C}$. La contracción que sufre la mezcla R es del 2,1% mientras que la mezcla RR sufre una contracción del 0,9%. Estas diferencias en cuanto a los valores de contracción de sinterización se deben a la presencia de arcilla Blanca de menor granulometría en la mezcla R.
5. A partir de los $\sim 940^{\circ}\text{C}$, se produce una expansión en la curva termodilatométrica de ambas mezclas, la cual está asociada a los picos exotérmicos que aparecen a partir de 900°C en las curvas ATD. Estos picos exotérmicos son producto de la formación de fases cálcicas cristalinas, que son estables hasta $\sim 1050^{\circ}\text{C}$, y que provocan una expansión del material. Durante esta expansión del material no se produce un aumento de la porosidad del material sino una concentración de los poros pequeños en poros de mayor tamaño.
6. Por lo que respecta al proceso de enfriamiento, desde la temperatura máxima de ensayo y hasta los 700°C , según la curva dilatométrica de ambas mezclas, el

proceso puede ser relativamente rápido, ya que la contracción es baja y el material se encuentra en estado pirolástico, pudiendo adaptarse sin problemas a las tensiones derivadas del enfriamiento. El enfriamiento debe controlarse fundamentalmente entre los 600 y 500°C, coincidiendo con la transformación alotrópica del cuarzo β en cuarzo α , sufriendo una contracción del 0.12% y del 0.13% para las mezclas de referencia R y RR respectivamente. Estos valores de contracción, una vez eliminadas las modificaciones de pendiente por la deshidroxilación de las arcillas producidas en el calentamiento, se deben al contenido en cuarzo, lo que indica que ambas mezclas presentan un contenido en cuarzo similar, ligeramente superior en la mezcla RR, la cual tiene una mayor cantidad de este mineral en su composición mineralógica, Tabla 4.3. El valor de contracción entre 600 y 400°C es del 0.22% y del 0.24% respectivamente. Conviene recordar que en arcillas para la fabricación de materiales cerámicos se consideran buenas contracciones de enfriamiento entre los 600 y los 400°C por debajo del 0,20%, normales entre el 0,20 y el 0,25%, altas entre el 0,26 y el 0,30% y muy altas por encima del 0,30%. Por tanto, la contracción de ambas mezclas en este tramo del enfriamiento es normal, por lo que no cabe esperar patologías de enfriamiento durante la cocción, pudiendo llevarse a cabo dicho enfriamiento de las piezas con ciertas precauciones, pero sin un riesgo alto de aparición de defectos de roturas de los ladrillos cerámicos fabricados.

7. Desde los 500°C hasta temperatura ambiente, la contracción de enfriamiento se produce a menor velocidad que en el intervalo de los 600°C a los 500°C. La contracción total de enfriamiento entre los 700°C y la temperatura ambiente es del 0.57% y del 0.54% para las mezclas de referencia R y RR respectivamente. Este valor de contracción total refleja que no se deben presentar patologías de enfriamiento, siempre y cuando el enfriamiento en la zona de transformación del cuarzo β en cuarzo α se efectúe en condiciones adecuadas

En lo que respecta al comportamiento térmico de los residuos considerados, a continuación, se muestran las curvas ATD-TG de los residuos escorias de acería, Figura 4.4, las cenizas de fondo y volantes de central térmica, Figura 4.5, y las diatomeas de filtración, Figura 4.6. Teniendo en cuenta además el análisis químico-mineralógico de los residuos, se señalan los siguientes aspectos:

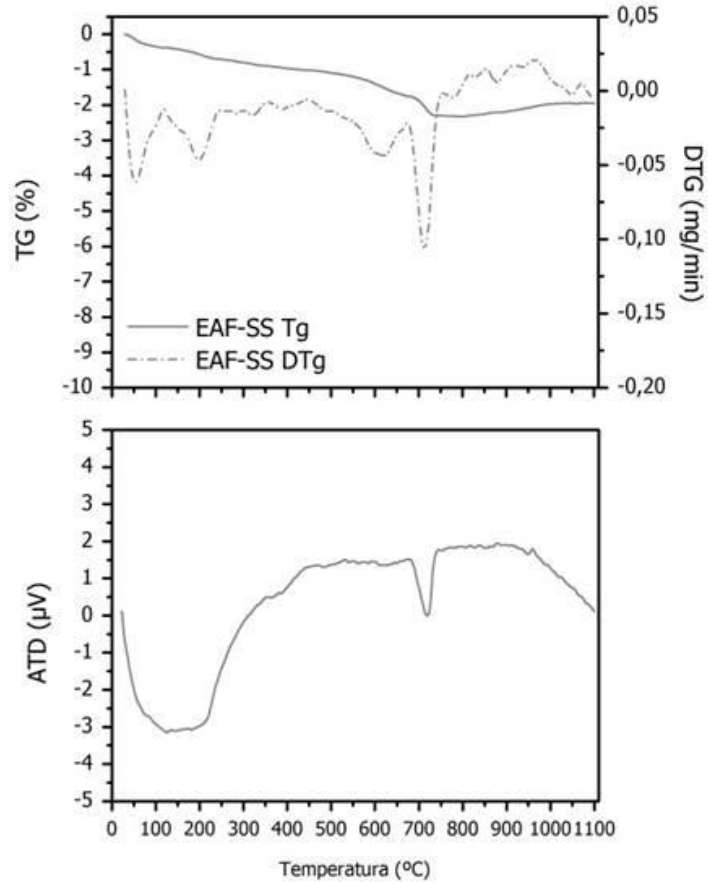


Figura 4.4: Análisis ATD-TG de las escorias de acería (EAF-SS)

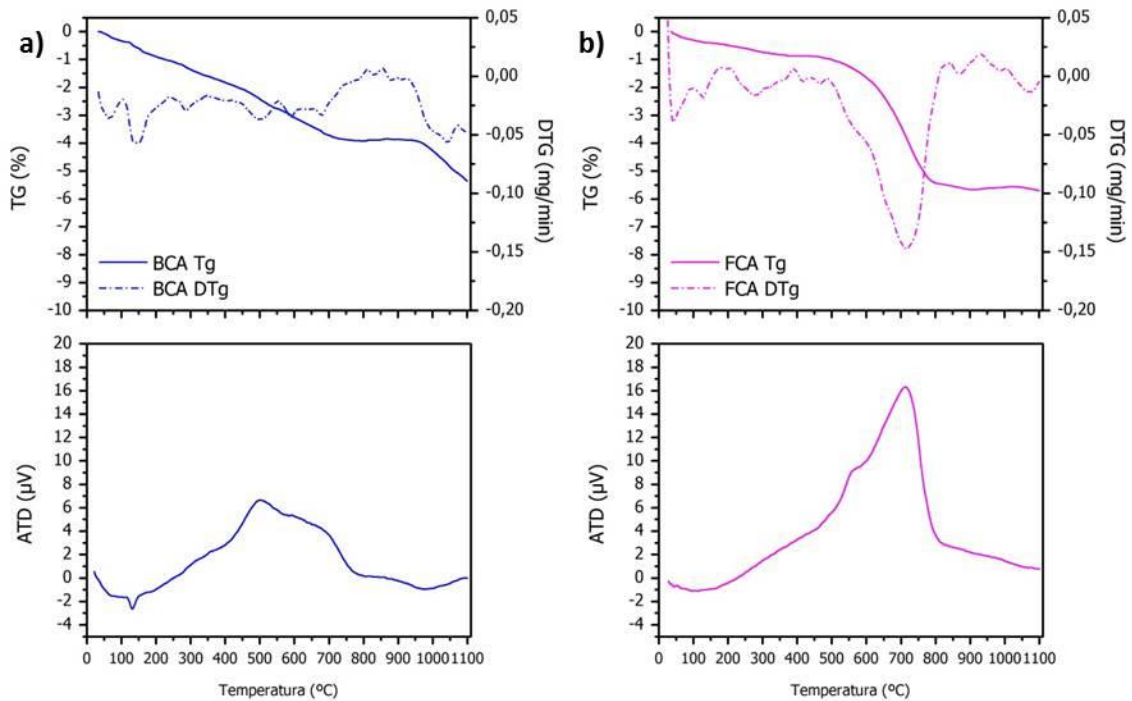


Figura 4.5: Análisis ATD-TG de las cenizas de central térmica de carbón. a) BCA y b) FCA

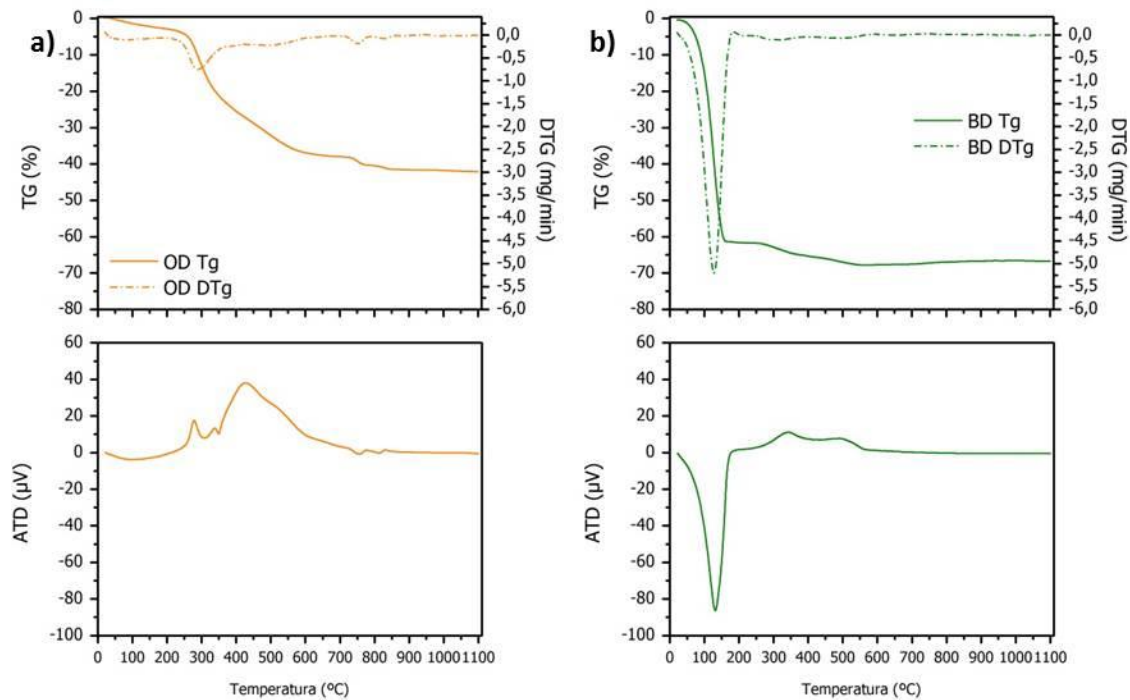


Figura 4.6: Análisis ATD-TG de los residuos de tierras de filtración. a) OD y b) BD

- En el grupo de las escorias de acería, Figura 4.4, y de cenizas de central de carbón, Figura 4.5, se observa una baja pérdida de peso en consonancia con su bajo contenido de humedad. En las cenizas BCA y FCA el pico exotérmico entre 500 y 700 °C revela una pequeña presencia de inquemados, lo que tiene un potencial interés para aumentar la eficiencia energética del horno cerámico durante la etapa de calentamiento. También hay que señalar que en las escorias EAF se pone de manifiesto el pico endotérmico de descomposición de los carbonatos (700-800 °C) en consonancia con el contenido de calcita en estos residuos, Tabla 4.3.
- En el caso de las tierras de filtración, Figura 4.6, hay que distinguir, por una parte, el importante contenido de materia orgánica del material filtrante de aceite (~40% de pérdida de peso hasta 600 °C) y de humedad en el residuo de cerveza (~ 60% de pérdida de peso hasta 150 °C asociado a un pico endotérmico). En este último residuo (BD) la pequeña cantidad de materia orgánica (aprox. 5-10 % de pérdida de peso hasta 550 °C) supone una pequeña aportación energética (pico exotérmico a 350 y 500 °C, Figura 4.6b). Por su parte, las tierras de filtración de aceite (OD) aportan un mayor contenido energético, Figura 4.6a) que se mantiene hasta temperaturas de 700 °C.

Para complementar el estudio térmico de los residuos, se muestran también en la Tabla 4.7 el poder calorífico de los residuos orgánicos o con un alto contenido de materia orgánica, como son las tierras de filtración, así como de las cenizas que contienen un mayor contenido de inquemados. En consonancia con los resultados obtenidos en los estudios de ATD-TG, el mayor aporte energético procede de las tierras de filtración de aceite.

Tabla 4.7: Poderes caloríficos de los residuos con fracción orgánica

Poder calorífico Kcal/Kg		BCA	FBA	OD	BD
Base Seca	Superior	952	1296	2.810	789
	Inferior	934	1274	2.564	743

4.3 Diseño de Formulaciones

Como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo I de Introducción, la incorporación de residuos en el proceso de fabricación de materiales cerámicos es una línea de investigación de interés para la industria cerámica. Esto es así porque la mayoría de los residuos, y concretamente los estudiados en la presente Tesis, presentan una composición química compatible con la de las materias primas cerámicas, Tabla 4.2, por lo que pueden dar lugar a la formación de materiales cerámicos debido a la formación de fases cristalinas y/o a una vitrificación durante el proceso de cocción.

A la vista de la caracterización de las materias primas expuesta en los apartados anteriores y, en línea con las Fases de trabajo consideradas en el *Apartado 4.1*, se justifican a continuación las familias de materiales formuladas en la presente investigación para dar respuesta a los principales objetivos planteados en el Capítulo 2. Así, se consideran, a priori, tres grupos de materiales a desarrollar:

1. Materiales cerámicos de construcción porosos que incorporan escorias de acería
2. Materiales cerámicos de construcción porosos que incorporan tierras filtrantes
3. Materiales cerámicos fabricados únicamente con residuos

En este Apartado no se va a tener en cuenta como aditivo principal para la formulación de mezclas el vidrio de pantalla, G, ya que es conocido que los residuos de

vidrio, tras un tratamiento previo de molturación, se suelen utilizar en mezclas de arcillas para la obtención de materiales cerámicos de baja porosidad debido a su alta fundencia. Por otro lado, su incorporación en mezclas de arcillas para la fabricación de materiales cerámicos con una funcionalidad concreta se encuentra descrita en el Capítulo 7.

4.3.1 Materiales que incorporan cenizas de acería

El principal objetivo de la incorporación de cenizas de acería sobre una mezcla de arcillas para la fabricación de materiales cerámicos de construcción es llevar a cabo una valorización material del residuo generando productos con mayor refractariedad y reducir el consumo energético durante el proceso productivo.

La valoración material se conseguirá al sustituir parte de las materias primas arcillosas de la mezcla por cierta cantidad de cenizas de acería, mientras que la reducción del consumo energético se alcanzará, en primer lugar, al reducir la cantidad de agua necesaria para el conformado por extrusión, al actuar el residuo como desgrasante, y necesitar menos energía para secar el material posteriormente. Además, con la incorporación de este residuo, se reducirá el porcentaje de carbonatos en la mezcla resultante lo que generará un menor consumo energético en el horno al necesitar este proceso una menor cantidad de energía para descomponer los carbonatos que contiene la mezcla de arcillas. Hay que recordar en este sentido, como se ha expuesto en la Introducción, que este proceso de descomposición de los carbonatos es el de mayor consumo energético entre las transformaciones físico-químicas que experimentan las arcillas durante su sinterización.

Para llevar a cabo una valorización material del residuo significativa, éste debe ser incorporado en grandes cantidades en la mezcla de arcillas para llevar a cabo una valorización medianamente eficiente. Así, se ha decidido incorporar este residuo sobre la mezcla de arcillas de referencia R, caracterizada por ser una mezcla con mayor plasticidad que la mezcla RR, Tabla 4.4, y con un mayor contenido en carbonatos, Tabla 4.3, debido a la incorporación de arcilla Blanca en su composición. Esta mayor plasticidad de la base arcillosa permite la incorporación del residuo sin perjudicar significativamente su comportamiento durante el conformado por extrusión. Tal y como se muestra en la Diagrama de Manejabilidad de la Figura 4.7, los valores del Límite Plástico e Índice de Plasticidad permiten una dosificación de hasta el 30% de residuo sin salirse de los límites teóricos establecidos para llevar a cabo un proceso de extrusión favorable.

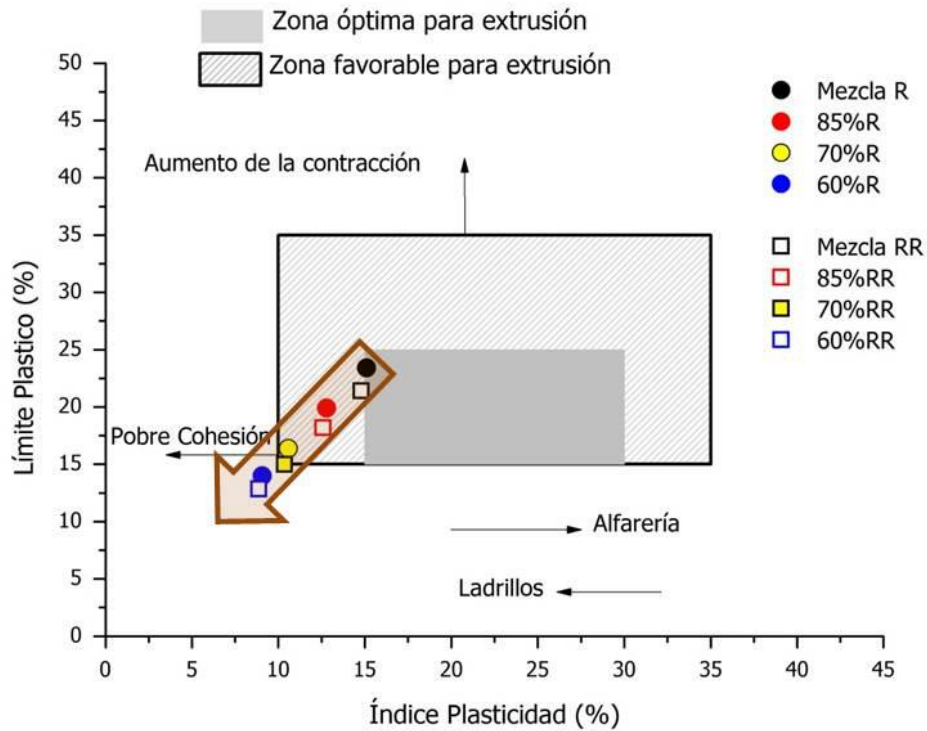


Figura 4.7: Evolución de la plasticidad al incorporar sobre la mezcla R y RR cantidades crecientes de escorias de acería

La adición del 10%, 20% y 30% de escorias de acería permitirá determinar cuál es la dosificación óptima desde el punto de vista tecnológico a escala industrial para obtener materiales que presenten características adecuadas para ser introducidas dentro de un proceso de fabricación tipo y conseguir materiales cerámicos de construcción con propiedades adecuadas para su uso.

Para analizar la viabilidad técnica de fabricación y uso, se ha llevado a cabo el conformado por extrusión tanto de la mezcla de referencia R como de las distintas mezclas con proporciones crecientes de escorias de acería. Posteriormente, se determinaron las propiedades tecnológicas que caracterizan el comportamiento de los materiales durante su proceso de fabricación (humedad de moldeo, contracción de secado y densidad aparente y resistencia mecánica en seco) y las propiedades finales de los materiales sinterizados (densidad aparente, contracción lineal, absorción de agua y resistencia mecánica) a cinco temperaturas máximas (850, 900, 950, 1000 y 1050°C). Además, se han realizado los cálculos del consumo energético necesario para producir a escala industrial las composiciones formuladas, calculando los consumos de combustible tanto en el secadero como en el horno. Finalmente, se evaluó el impacto ambiental generado por dichos materiales, determinando las emisiones gaseosas durante la

fabricación y la capacidad de inertización del residuo dentro de la matriz cerámica, mediante ensayos de lixiviación.

Por otro lado, y aunque sus resultados no quedan reflejados en la presente Tesis, es importante indicar que la escoria de acería fue validada para su uso a nivel industrial mediante pruebas industriales como sustituto de un aditivo comercial para la fabricación de ladrillos caravista de coloración en masa gris [7]. Las pruebas industriales fueron llevadas a cabo por la empresa Cca. Malpesa, S.A. y la finalidad era aprovechar el contenido en cromo de las escorias de acería para sustituir la harina de cromita como agente colorante.

4.3.2 Materiales que incorporan tierras filtrantes

El principal objetivo de la incorporación de tierras filtrantes sobre una mezcla de arcillas para la fabricación de materiales cerámicos de construcción es llevar a cabo una valorización de este tipo de residuos y mejorar el aislamiento térmico de los materiales de construcción a través de la reducción de su valor de conductividad térmica.

Como objetivo secundario, el uso de tierras de filtración para fabricación de materiales cerámicos busca la reducción del consumo energético durante el procesamiento, al aportar poder calorífico debido a la materia orgánica presente en su composición.

La reducción de la conductividad térmica se conseguirá al sustituir parte de las materias primas arcillosas de la mezcla por cierta cantidad de tierras filtrantes. Esto se debe a que las tierras filtrantes son residuos mixtos con cierto contenido de materia orgánica en su composición, a tenor de los resultados obtenidos de LOI, Tabla 4.2, y los análisis térmicos, Figura 4.6, la cual actuará como formadora de poros en las cerámicas que se fabriquen tras ser sometidas al proceso de sinterización.

Al contrario de los que ocurre con las mezclas que incorporan escorias de acería, la incorporación de tierras filtrantes no generará, a priori, una reducción del consumo de agua durante el amasado y aumentará el consumo del secadero debido a que la materia orgánica adicional que aporta el residuo necesita una mayor cantidad de agua para que la mezcla resultante alcance el régimen plástico necesario para poder ser conformada por extrusión. Sin embargo, la reducción del consumo energético se producirá por la

reducción del contenido en carbonatos de la mezcla que incorpora el residuo, al igual que con las escorias de acería, y por la liberación de su poder calorífico durante el proceso de sinterización.

Atendiendo a la plasticidad de la mezcla de referencia RR seleccionada para la incorporación de tierras filtrantes, la capacidad máxima de asimilación de la mezcla de arcillas para mantenerse en la zona favorable de extrusión sería de un 30%, tal y como se muestra en la Diagrama de Manejabilidad de la Figura 4.7, Por otro lado, el poder calorífico que presenta principalmente las tierras diatomeas de filtración de aceites, OD, Tabla 4.7, es un factor limitante a la hora de determinar el porcentaje de dosificación. Si se compara el poder calorífico inferior del residuo OD con los de los combustibles en masa biomásicos usados habitualmente por la industria cerámica (orujillo y hueso de aceituna), el poder calorífico del residuo OD es algo superior a la mitad del de estos combustibles (≈ 2500 Kcal/kg frente a los ≈ 4000 Kcal/kg respectivamente). Si la dosificación industrial en masa de biomásas alcanza un valor máximo del 2% en peso para no generar una descompensación en el horno al liberar su poder calorífico, la dosificación de la fracción orgánica del residuo OD no deberá exceder el 4%, para poder equiparar así la energía liberada a las de las biomásas industriales. Por tanto, la dosificación de tierras filtrantes de aceite se realizará en un orden de magnitud inferior al propuesto para las escorias de acería para satisfacer la equivalencia con respecto a las biomásas usadas industrialmente. En concreto, para ampliar el margen de estudio, la adición del 3%, 7% y 10% en peso de tierras filtrantes permitirá determinar cuál es la dosificación óptima desde el punto de vista tecnológico a escala industrial para obtener materiales que presenten características adecuadas para ser introducidas dentro de un proceso de fabricación tipo y obtener materiales cerámicos de construcción con propiedades adecuadas para su uso.

Para analizar la viabilidad técnica de fabricación y uso, se ha llevado a cabo el conformado por extrusión tanto de la mezcla de referencia RR como de las distintas mezclas con proporciones crecientes de tierras filtrantes. Posteriormente, se determinaron las propiedades tecnológicas que caracterizan el comportamiento de los materiales durante su proceso de fabricación (humedad de moldeo, contracción de secado y densidad aparente y resistencia mecánica en seco) y las propiedades finales de los materiales sinterizados (densidad aparente, contracción lineal, absorción de agua y resistencia mecánica) a cinco temperaturas máximas (850, 900, 950, 1000 y 1050°C). Por otro lado, se ha realizado un estudio de la porosidad y la conductividad térmica para analizar las modificaciones generadas sobre el comportamiento térmico.

Es importante indicar que se ha realizado una prueba industrial sobre el uso de tierras filtrantes con el objetivo de mejorar el aislamiento térmico en los materiales fabricados por parte de una empresa cerámica de Bailén. Los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo en laboratorio se corresponden fielmente con los resultados obtenidos en materiales fabricados industrialmente.

4.3.3 Materiales fabricados únicamente con residuos

El principal objetivo del desarrollo de materiales cerámicos fabricados únicamente a partir de residuos es analizar la viabilidad de obtención de este tipo de materiales y analizar qué propiedades se alcanzan en función de las temperaturas de tratamiento y si son comparables o no con las de los materiales cerámicos de construcción tradicionales fabricados a partir de materias primas arcillosas [8-14].

Debido a que los residuos considerados en esta investigación presentan una composición química compatible, como se ha comentado anteriormente, con la de las arcillas usadas como materias primas, se han desarrollado dos formulaciones con objetivos distintos, tal y como se explica en el Capítulo 8, usando el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, el cual es una herramienta habitual para la formulación de cerámicas avanzadas.

Las formulaciones usadas para la obtención de materiales cerámicos solo con residuos se encuentran descritas en la Tabla 3.3, mientras que el proceso de conformado seleccionado para fabricar estos materiales ha sido el prensado uniaxial en seco ya que las mezclas de residuos carecen de plasticidad para ser conformadas mediante un moldeado en estado plástico (extrusión) y la cantidad necesaria para fabricar materiales usando esta técnica de conformado es mucho menor. No se ha realizado caracterización en verde y seco, realizándose estudios térmicos dinámicos, incluyendo análisis termodilatométrico y análisis térmico simultáneo ATD-TG, para determinar la temperatura de sinterización. La determinación de las propiedades finales de los materiales sinterizados (densidad aparente, contracción lineal, absorción de agua y resistencia mecánica) se llevó a cabo a tres temperaturas máximas de trabajo: 1000°C, 1050°C y 1100°C.

4.4 Caracterización tecnológica

Realizada la caracterización físico-química tanto de las mezclas arcillosas de referencia como de los residuos y de las distintas formulaciones que incorporan residuo en su composición, se han conformado materiales para poder determinar su aptitud dentro del proceso productivo cerámico y realizar la caracterización tecnológica para cuantificar las propiedades tanto en verde y seco como en cocido. Esto permitirá verificar si las mezclas formuladas resultan viables para ser introducidas dentro de un proceso productivo industrial y si presentan propiedades finales adecuadas para ser usadas como materiales cerámicos de uso en construcción.

En este Apartado se llevará a cabo una comparación de las mezclas de arcillas y residuos que se consideran óptimas desde el punto de vista tecnológico. Tal y como se muestra en el Capítulo 5, la dosificación óptima de cenizas de acería se corresponde a la mezcla que incorpora un 10% de residuo, mezcla RSS10, mientras que la mezcla con tierras filtrantes considerada como óptima, según los resultados obtenidos en el Capítulo 6, es la mezcla que incorpora un 7% de tierras filtrantes de aceite, RR7OD.

Por otro lado, el residuo de tierras filtrantes procedentes de la industria cervecera, DC, es un residuo que tiende a fermentar, lo que limita su uso dentro de la industria cerámica donde se realizan almacenamientos prolongados de materias primas, y por lo tanto, no se va a analizar su incorporación sobre una mezcla de arcillas en este apartado. Su uso como materia prima alternativa dentro de la industria cerámica se encuentra ampliamente caracterizada en el Capítulo 6.

Es importante indicar que la discusión conjunta de resultados se va a llevar a cabo comparando los valores medios obtenidos para cada una de las propiedades determinadas en cada mezcla óptima seleccionada. Las incertidumbres experimentales correspondientes se muestran en el Capítulo 5 para la mezcla que incorpora cenizas de acería y en el Capítulo 6 para la mezcla que incorpora tierras filtrantes de aceite.

4.4.1 Conformado de materiales

4.4.1.1 Conformado mediante extrusión a vacío

Tanto el proceso de amasado como el de conformado por extrusión se llevaron a cabo sin dificultad, siendo el rendimiento de la extrusora durante el conformado adecuado, y no observándose calentamiento del molde en las probetas fabricadas. Esto indica que tanto las formulaciones que incorporan escorias de acería sobre la mezcla R como tierras filtrantes sobre la mezcla RR presentan características adecuadas para su fabricación a nivel industrial.

A nivel industrial, los parámetros que se controlan durante el proceso de extrusión son la cantidad de agua añadida, que el vacío dentro de la extrusora alcance unos valores comprendidos entre el 85% y el 95% en función del producto a fabricar, el amperaje de la extrusora, la presión de salida en la boca de la extrusora a través de un plastómetro y la consistencia de la pasta, que suele estar comprendida entre los 1.5 Kg/cm² y los 2.0 Kg/cm² para la fabricación de ladrillos y bloques para revestir. Con el objetivo de replicar el proceso de fabricación industrial en el laboratorio, para que los datos obtenidos en la caracterización tecnológica sean lo más trazables posibles a la realidad industrial, los parámetros de fabricación de las mezclas que incorporan residuos en su composición, conformadas mediante extrusión, se muestran en la siguiente Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Parámetros del proceso de extrusión

	Consistencia	Vacío	Presión de Salida
Mezcla de Referencia R	1.7 Kg/cm ²	90%	11.0 bares
RSS10	1.7 Kg/cm ²		11.0 bares
Mezcla de Referencia RR	1.7 Kg/cm ²		11.0 bares
R7OD	1.8 Kg/cm ²		10.5 bares

4.4.1.2 Conformado mediante prensado uniaxial en seco

En primer lugar, los residuos utilizados como materia prima residuos fueron secados en estufa de aire forzado a 105°C para eliminar la humedad que presentaban,

para a continuación realizar la dosificación de la formulación de las mezclas C y D. Una vez dosificadas, las mezclas fueron sometidas a un proceso de molienda en molino planetario durante 40 minutos a 125 rpm con el objetivo de disminuir su tamaño de grano y aumentar su superficie específica para así aumentar su reactividad y realizar una mezcla bien homogeneizada.

A continuación, las mezclas de residuos molturadas fueron humectadas con un 7% de agua, se introdujeron en una bolsa hermética y se dejaron reposar durante 24 horas para conseguir una correcta homogenización de la humedad. Transcurrido dicho periodo de tiempo, se prensaron para ser conformadas, utilizando para ello una prensa hidráulica, a una presión de 320 Kg/cm², obteniéndose probetas de 20x80 mm y de 50x100 mm con un espesor comprendido entre 7 y 8 mm. Una vez conformadas las mezclas de residuos mediante prensado, las piezas obtenidas fueron secadas en estufa de aire forzado a 105°C para eliminar la humedad añadida necesaria para el prensado.

4.4.2 Caracterización en Verde y Seco

La caracterización en verde y seco de los materiales conformados mediante extrusión ha consistido en determinar parámetros clave para poder estudiar cómo es el comportamiento durante el secado de las mezclas conformadas y su viabilidad técnica para ser introducidas dentro de un proceso de fabricación industrial. Los parámetros que se han determinado son humedad de moldeo, contracción de secado, índice de Nosova, densidad aparente en seco y resistencia mecánica a flexión en seco.

4.4.2.1 Parámetros relacionados con el proceso de Secado

Los parámetros analizados que tienen una marcada influencia en el proceso de secado son la Humedad de Moldeo, Contracción de Secado e Índice de Nosova, cuyos valores se muestran en la Tabla 4.9, calculados como valor medio de cuatro determinaciones. Se compara en dicha Tabla los valores de las mezclas de arcillas utilizadas como referencia (materiales R y RR) y los correspondientes a los materiales con residuos. En arcillas para la fabricación de ladrillos cerámicos, el porcentaje de humedad de moldeo oscila habitualmente entre el 18% y el 25%, por lo que los valores obtenidos para ambas mezclas se encuentran dentro del intervalo considerado como normal para el proceso de moldeo por extrusión a nivel industrial [15].

Como muestran los datos de la Tabla 4.9, tanto con la incorporación de un 10% de cenizas de acería como con un 7% de tierras filtrantes de aceite, sobre las mezclas de referencia R y RR respectivamente, se genera una reducción del $\approx 3.0\%$ en los valores de humedad de moldeo, siendo necesario añadir un 21.3% y una 19.2% de agua para conformar las mezclas RSS10 y RR7OD.

Tabla 4.9: Parámetros relacionados con el proceso de secado

Parámetros de Secado	Escorias de Acería			Tierras Filtrantes de Aceite		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Agua Amasado	22.0 %	21.3%	-3.1%	19.8%	19.2%	-3.0%
Contracción de Secado	5.8%	5.5%	-5.1%	5.3%	4.6%	-13.2%
Índice de Nosova	0.72	0.65	-9.7%	0.68	0.57	-16.1%

Al contrario de lo presvisto en el Apartado 4.3.2, la mezcla RR7OD genera una disminución de la cantidad de agua para su moldeo. Este hecho se debe a que el aceite que aporta el residuo actúa como lubricante favoreciendo la fluidez de la mezcla a través del interior de la extrusora y reduciendo la cantidad de agua necesaria para su conformado [16].

Esta reducción en los valores de agua de amasado (humedad de moldeo) se traduce directamente en una mejora en las condiciones de secado de las mezclas de arcillas que incorporan residuos en su composición, ya que se obtienen reducciones del 5.1% y del 13.2% en los valores de la contracción de secado y del 9.7% y del 16.1% en los valores del índice de Nosova para las mezclas que incorporan un 10% de cenizas de acería y un 7% de tierras filtrantes de aceite respectivamente.

Es importante indicar que en mezclas de arcillas para la fabricación de ladrillos y tejas a nivel industrial, la contracción de secado oscilar habitualmente entre el 4 y el 7%, mientras que índices de Nosova inferiores a 0.50, son bajos y característicos de arcillas de alta porosidad en seco y granulometría gruesa, mientras que Índices de Nosova superiores a 1.0, denotan una arcilla de granulometría fina, de elevada superficie específica y con una red capilar muy angosta, lo cual dificulta la salida de humedad durante el proceso de secado, por lo que se deben extremar las precauciones para evitar la aparición de patologías, como fisuras y deformaciones [15]. Por tanto, valores de contracción de secado del 5.5% e índice de Nosova del 0.65 para la mezcla RSS10 y del

4.6% y del 0.57 para la mezcla RR7OD son considerados adecuados para su uso a nivel industrial con baja probabilidad de que aparezcan fisuras/roturas y/o deformaciones en las piezas conformadas con estas mezclas, siempre y cuando el proceso de secado se realice en condiciones normales y controladas.

Comparando ambas mezclas, la menor contracción de secado de la mezcla RR7OD se debe, en parte, a que ésta necesita una menor cantidad de agua para su amasado y extrusión a igualdad de consistencia, Tabla 4.8. Cómo se analiza en el Capítulo 6, la carga orgánica aceitosa de este residuo aporta plasticidad para el conformado, reduciendo la necesidad de adición de agua. Además, la mayor reducción del valor del índice de Nosova puede estar relacionado con la estructura interna de la tierra filtrante, la cual presenta una porosidad adicional facilitando canales a través de los cuales puede salir el agua durante el secado.

4.4.2.2 Parámetros relacionados con la manipulación industrial

Los parámetros que tienen una marcada influencia en la viabilidad técnica de manipulación industrial de los materiales fabricados mediante extrusión son la densidad aparente en seco y la resistencia mecánica a flexión en seco, cuyos valores se muestran en la Tabla 4.10, calculados como valor medio de nueve y seis determinaciones respectivamente.

Tabla 4.10: Parámetros relacionados con la manipulación industrial

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Densidad Aparente en Seco	1.97 g/cm ³	1.98 g/cm ³	+0.5%	2.02 g/cm ³	1.96 g/cm ³	-2.9%
Resistencia Mecánica en Seco	91 Kg/cm ²	76 Kg/cm ²	-16.4%	70 Kg/cm ²	77 Kg/cm ²	+10.0%

La densidad aparente en seco es una medida de la compacidad, que es una de las propiedades más importantes de la pieza moldeada, ya que determina su comportamiento en las diferentes etapas del proceso cerámico y ejerce una marcada influencia tanto sobre las propiedades de la pieza cruda (resistencia mecánica, permeabilidad, etc.) como sobre las propiedades del producto cocido (absorción de agua,

resistencia mecánica, conductividad térmica, etc.). La incorporación de escorias de acería sobre la mezcla R prácticamente no afecta a los valores de densidad en seco, a pesar de tratarse de un residuo con una densidad real superior a la de las arcillas, Tabla 4.6. Por su parte, la incorporación del residuo OD sobre la mezcla RR genera una reducción del valor de densidad del 2.9%, probablemente debido a que es un material más ligero por la porosidad que presenta, hecho que se refleja en el índice de Nosova. Como se muestra en la Tabla 4.6, no ha sido posible determinar la densidad real del residuo OD, debido probablemente a su carga orgánica.

En lo que respecta a la resistencia mecánica en seco, en la Tabla 4.10 pueden observarse los valores medios de las mezclas expresados en Kg/cm^2 (unidad de uso habitual en la práctica industrial). A modo de ejemplo, en arcillas para la fabricación de ladrillos y tejas mediante procesos de extrusión, la resistencia mecánica a flexión en seco suele oscilar entre los 30 y los 70 Kg/cm^2 . Resistencias mecánicas a flexión en seco inferiores a los 30 Kg/cm^2 son bajas y características de arcillas de granulometría gruesa y de alta porosidad en seco; en cambio, resistencias mecánicas a flexión en seco superiores a 70 Kg/cm^2 son altas y características de arcillas plásticas y de granulometría fina, con problemas de secado. Por tanto, los valores obtenidos para las mezclas RSS10 y RR7OD son altos y adecuados para la manipulación industrial de piezas cerámicas [15]. Sin embargo, cada uno de los residuos incorporados genera un comportamiento opuesto. Así, la incorporación de escorias de acería genera una reducción de la resistencia en seco del 16.4% debido a que actúa como desgrasante, reduciendo la plasticidad de la mezcla, mientras que la incorporación del residuo OD genera un aumento de la resistencia en seco del 10.0% probablemente asociado a un mejor empaquetamiento de las partículas durante el proceso de extrusión, al no reducir la plasticidad de la mezcla por la presencia de aceite en su composición y actuar este como lubricante/plastificante.

En general, tanto en los parámetros analizados que regulan el comportamiento en verde y seco como los que influyen en la viabilidad de manipulación, ambas mezclas propuestas presentan valores adecuados para su escalado y uso en una planta productiva de materiales de construcción cerámicos.

4.4.3 Análisis termodilatométrico y cocción

La curva térmico-dilatométrica obtenida para las diferentes mezclas de arcillas que incorporan residuos en su composición se representan en la Figura 4.8. Siguiendo la evolución de las curvas representadas en la Figura 4.8, se puede observar, a primera vista, una menor contracción global de las dos mezclas conformadas con residuos con respecto a la de las arcillas base. Es decir, a priori, se observa un comportamiento más refractario con menor fundencia. Además, al analizar los diferentes tramos del tratamiento térmico se pueden extraer las siguientes conclusiones [15]:

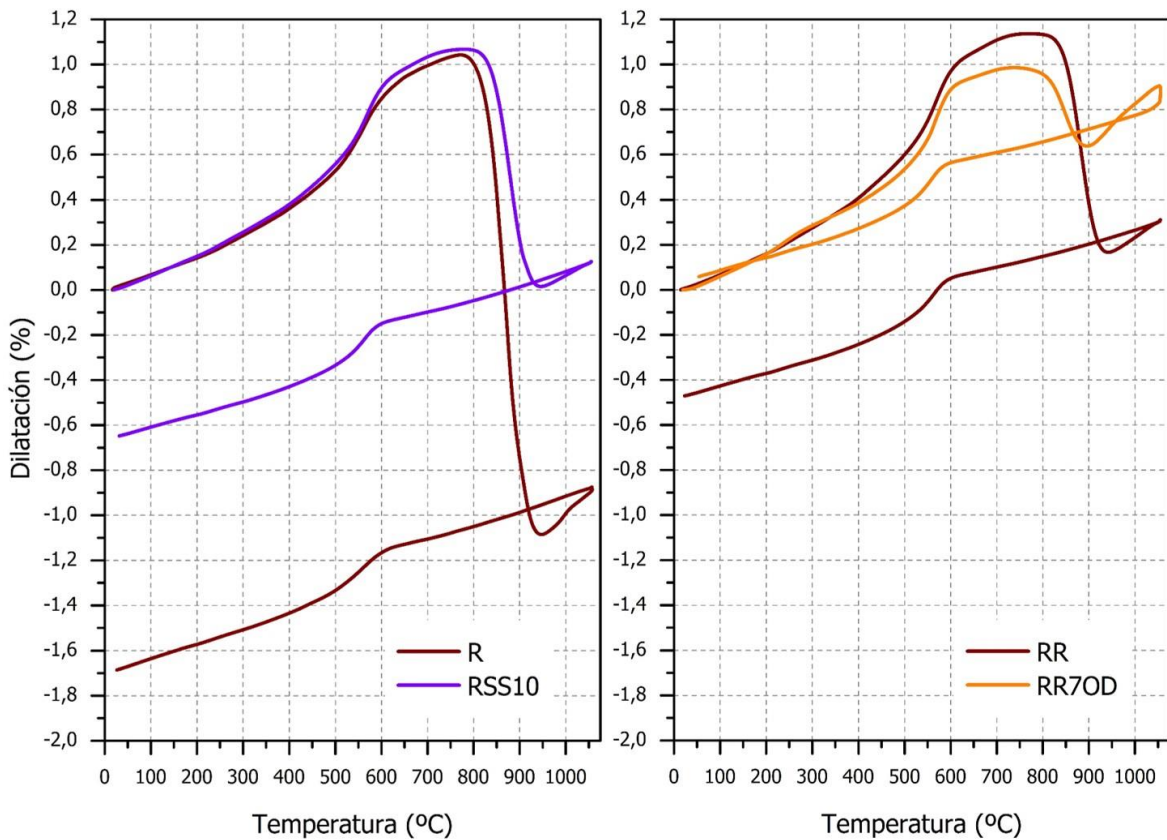


Figura 4.8: Curvas dilatométricas de las mezclas RSS10 y RR7OD hasta 1050°C

- a) Entre la temperatura ambiente y los 500°C, la curva dilatométrica de las mezclas RSS10 y RR7OD presentan una dilatación continua. La dilatación total que tiene lugar hasta 500°C es del 0,55% y del 0.53% respectivamente. Teniendo en cuenta que las dilataciones comprendidas entre 0,45–0,55% a 500°C se consideran normales en los procesos de fabricación de productos cerámicos por extrusión, el valor de dilatación de precalentamiento obtenido se encuentra dentro del intervalo considerado adecuado. Por lo tanto, el precalentamiento de las piezas fabricadas

con las mezclas que incorporan residuos en su composición no deberán presentar problema alguno.

- b) Entre 500 y 600°C el calentamiento debe ser más lento ya que se produce una dilatación del 0.34% y del 0.35% para las mezclas RSS10 y RR7OD respectivamente. El aumento de pendiente que se origina en dicho intervalo de temperatura, y por tanto de dilatación, se explica por la pérdida de los grupos OH (deshidroxilación) presentes en el mineral arcilloso y por la presencia de cuarzo libre, cuyo cambio de fase a ~573°C, (cuarzo α a cuarzo β) origina una dilatación que, de no producirse al mismo tiempo en toda la pieza, puede dar lugar a tensiones que lleven asociadas la aparición de fisuras.
- c) A partir de los 600°C, la dilatación va perdiendo intensidad, hasta llegar a estabilizarse sobre los $\approx 770^\circ\text{C}$ y los $\approx 730^\circ\text{C}$ para las mezclas RSS10 y RR7OD respectivamente. La dilatación total sufrida durante el calentamiento es del 1.06% y del 0.98% respectivamente. En arcillas para la fabricación de materiales cerámicos, la dilatación máxima adopta normalmente valores comprendidos entre 0,85-1,15%, por lo que el valor obtenido para la dilatación máxima de las mezclas analizadas es normal.
- d) A partir de la temperatura de máxima dilatación, se produce un cambio brusco en la pendiente debido al comienzo de la formación de fase líquida y la posterior sinterización de las partículas arcillosas. La temperatura a la cual comienza este proceso térmico es de $\approx 810^\circ\text{C}$ y de $\approx 790^\circ\text{C}$ para las mezclas RSS10 y RR7OD respectivamente. A partir de esta temperatura y hasta los $\approx 945^\circ\text{C}$ y los $\approx 895^\circ\text{C}$, la curva termodilatométrica de las mezclas que incorporan cenizas de acería y tierras filtrantes de aceite presentan una contracción de sinterización del 1.02% y del 0.35%. A partir de estas temperaturas y hasta la temperatura final del ensayo, 1050°C, la curva experimenta una progresiva expansión, generada por la formación de fases cálcicas cristalinas a partir del óxido de calcio, CaO, proveniente de la descomposición de los carbonatos presentes en las mezclas de arcillas y los óxidos de silicio, SiO₂, y aluminio, Al₂O₃, provenientes de la descomposición de los minerales arcillosos, alcanzando valores del 0.11% y del 0.26% para las mezclas RSS10 y RR7OD respectivamente. Resulta importante indicar que en arcillas para la fabricación de materiales cerámicos se considera normal una contracción total por debajo del 2%, mientras que valores superiores son indicativos de arcillas fundentes usadas para la fabricación de materiales gresificados, con una baja capacidad de absorción de agua en cocido.

- e) Entre la temperatura máxima de ensayo y los 700°C, el proceso de enfriamiento puede ser relativamente rápido, ya que la contracción es baja y el material se encuentra en estado pirolástico, pudiendo adaptarse sin problemas a las tensiones derivadas del enfriamiento. El enfriamiento debe controlarse fundamentalmente entre los 600 y 500°C, coincidiendo con la transformación alotrópica del cuarzo β en cuarzo α , sufriendo ambas mezclas una contracción del 0.18%. Estos valores de contracción, una vez eliminadas las modificaciones de pendiente por la deshidroxilación de las arcillas producidas en el calentamiento, se deben al contenido en cuarzo. El valor de contracción entre 600 y 400°C es del 0.28% y del 0.29% para las mezclas RSS10 y RR7OD respectivamente. Se trata de valores de contracción superiores a los determinados en las mezclas de arcilla R y RR en este mismo tramo de temperatura, lo que puede ser debido al mayor aporte de cuarzo que supone la adición de los residuos propuestos. Conviene recordar que en arcillas para la fabricación de materiales cerámicos se consideran buenas contracciones de enfriamiento entre los 600 y los 400°C por debajo del 0,20%, normales entre el 0,20 y el 0,25%, altas entre el 0,26 y el 0,30% y muy altas por encima del 0,30%. Por tanto, la contracción de las mezclas analizadas en este tramo del enfriamiento es alta, por lo que el proceso de enfriamiento debe realizarse de manera controlada con ciertas precauciones para evitar la aparición de defectos como el carpío o rotura por enfriamiento de los materiales cerámicos fabricados.
- f) Desde los 500°C hasta temperatura ambiente, la contracción de enfriamiento se produce a menor velocidad que en el intervalo de los 600°C a los 500°C. La contracción total de enfriamiento entre los 700°C y la temperatura ambiente es del 0.55% para ambas mezclas de arcillas y residuos. Este valor de contracción total refleja que no se deben presentar patologías de enfriamiento, siempre y cuando el enfriamiento en la zona de transformación del cuarzo β en cuarzo α se efectúe en condiciones controladas y adecuadas.

Tras realizar y analizar los análisis termodilatométricos, se procedió a realizar la cocción de las probetas a las temperaturas seleccionadas siguiendo el ciclo de cocción establecido en la Tabla 3.4, siendo las temperaturas de trabajo máximas seleccionadas 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C y 1050°C. El aspecto y color de cocción obtenido para cada valor de temperatura máxima de cocción de las mezclas que incorporan residuos en su composición se muestran en la Figura 4.9. Estas características de color y textura son relativamente similares a las de las mezclas de referencia R y RR, aunque el menor contenido de hierro de los residuos genere un cierto esclarecimiento de las piezas.

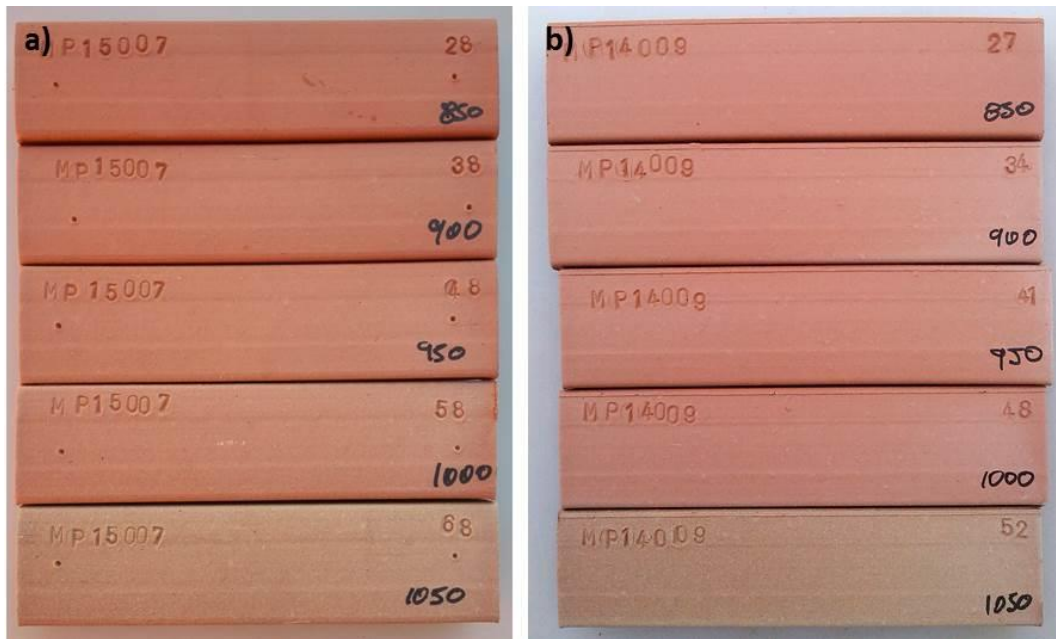


Figura 4.9: Color en cocido de las mezclas a) RSS10 y b) RR7OD a las diferentes temperaturas de sinterización

Para analizar el comportamiento térmico de las mezclas formuladas exclusivamente con residuos (materiales C y D, Tabla 3.3), sin materias primas arcillosas, sus curvas dilatométricas se muestran en la Figura 4.10. Siguiendo la evolución de dichas curvas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Las curvas termodilatométricas de las mezclas formuladas C y D, muestran que a partir de $\sim 800^{\circ}\text{C}$ se produce una contracción brusca, que tienen lugar hasta la temperatura final de ensayo, 1100°C , asociada al inicio del proceso de sinterización y que está influenciada por la fundencia que originan los óxidos constituyentes de las mezclas formuladas. La mezcla de residuos que menor contracción de sinterización presenta es la C, con un valor de contracción del 3,2%, frente al 10,4% de la mezcla D, que muestra una mayor tendencia a la vitrificación o gresificación. Esta menor capacidad de fundencia en la mezcla C se debe a que los óxidos responsables de la fundencia, como el CaO y el MgO, se encuentran dentro de estructuras cristalinas en fases como la akermanita y la merwinita, Tabla 4.3, por lo que no presentan esta capacidad. Además, el material D presenta un mayor contenido de óxido de hierro, Fe_2O_3 , Tabla 4.2, lo cual facilita la vitrificación de dicho material.

Este proceso de contracción de sinterización en la mezcla C alcanza la máxima velocidad de contracción, curva DDIL de la Figura 4.10, a 920°C , momento en el cual, sin dejar de contraer, se reduce drásticamente la velocidad de contracción, debido fundamentalmente a la aparición de un proceso expansivo relacionado con la formación de fases cálcicas cristalinas [2, 19-20].

En la mezcla de residuo D, la contracción se produce en dos etapas. La primera de ellas, curva DDIL de la Figura 4.10, tiene lugar hasta los 820°C. A partir de esta temperatura, la velocidad de contracción va disminuyendo progresivamente, hasta los 860°C, temperatura a la cual la velocidad de contracción aumenta hasta la temperatura final de ensayo.

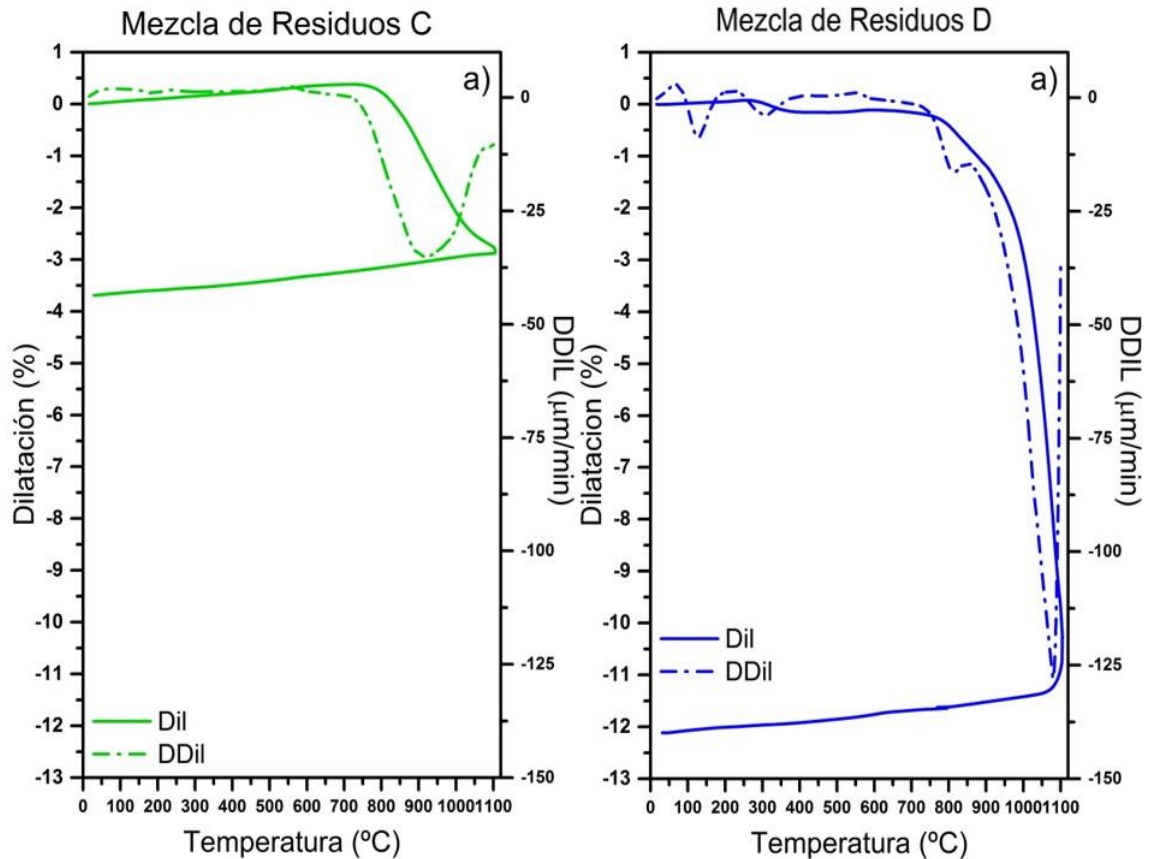


Figura 4.10: Curvas termodilatométricas de las mezclas C y D formulada únicamente con residuos

Tras realizar y analizar el análisis termodilatométrico a las mezcla C y D, formuladas únicamente con residuos, se recomienda realizar la cocción de estos materiales a una temperatura mínima de 1000°C, tal y como se muestra gráficamente en la Figura 4.11, ya que, a esa temperatura, ambas mezclas presentan un grado de avance en la contracción de sinterización lo suficientemente avanzado como para asegurar la correcta consolidación de los materiales sinterizados y, en el caso de la mezcla D, sin alcanzar contracciones típicas de gresificación. Adicionalmente, se fabricaron materiales a 1050°C y a 1100°C siguiendo el ciclo de cocción establecido en la Tabla 3.4. El color de cocción obtenido para cada valor de temperatura máximo de cocción de las mezclas C y D se muestra en la Figura 4.12, el cual se asemeja a la coloración característica de los materiales obtenidos con arcillas.

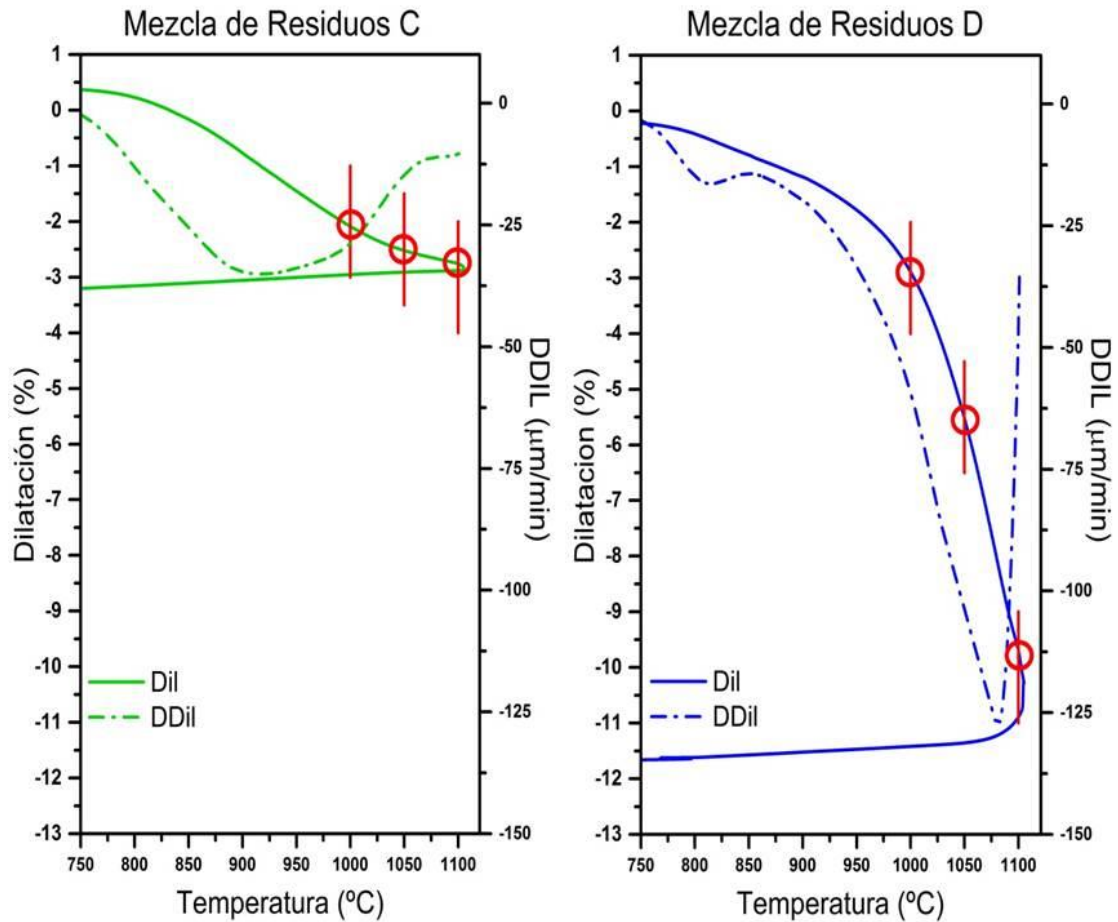


Figura 4.11: Selección de la temperatura de cocción en las mezclas C y D a partir de las curvas dilatométricas

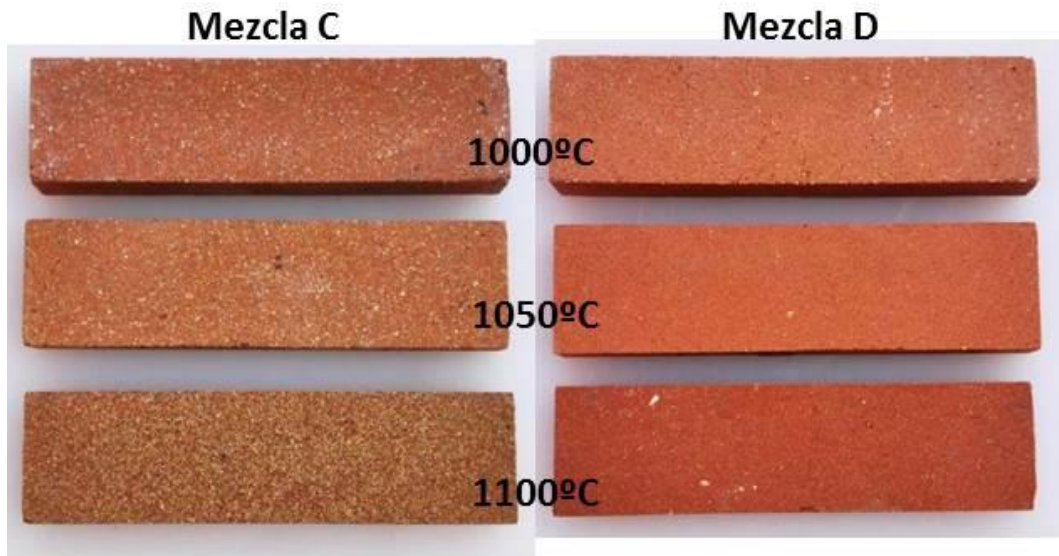


Figura 4.12: Color en cocido de las mezclas a) C y b) D a las diferentes temperaturas de sinterización

4.4.4 Caracterización en Cocido

La caracterización en cocido de los materiales conformados mediante extrusión ha consistido en determinar los valores de las propiedades finales que definen su uso como materiales cerámicos de construcción. Los parámetros que se han determinado son densidad aparente, resistencia mecánica a flexión, absorción de agua y contracción lineal de cocción. En un apartado independiente se discutirán los valores de conductividad térmica, debido a su importancia en cuanto a sostenibilidad.

4.4.4.1 Densidad Aparente en cocido

Al igual que la densidad aparente en seco, la Densidad Aparente en cocido es una medida de la compacidad, y ejerce una marcada influencia sobre las propiedades del producto cocido (dimensiones, absorción de agua, resistencia mecánica, etc.). La Densidad Aparente de los materiales sinterizados a las diferentes temperaturas seleccionadas se muestra en la Tabla 4.11, calculada como valor medio de cinco determinaciones. En arcillas para la fabricación de materiales cerámicos, el valor de densidad aparente en cocido está comprendido habitualmente entre los 1,75 y 1,85 g/cm³ para pastas cerámicas porosas. Valores superiores a 2,00 g/cm³ son característicos de mezclas para la fabricación de productos cerámicos de alta densidad y resistencia mecánica (materiales gresificados y klinker) [15].

Tabla 4.11: Densidad Aparente de las mezclas que incorporan residuos

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
850°C	1.80 g/cm ³	1.85 g/cm ³	+2.7%	1.84 g/cm ³	1.77 g/cm ³	-3.8%
900°C	1.80 g/cm ³	1.85 g/cm ³	+2.7%	1.84 g/cm ³	1.76 g/cm ³	-4.3%
950°C	1.79 g/cm ³	1.84 g/cm ³	+2.7%	1.84 g/cm ³	1.76 g/cm ³	-4.3%
1000°C	1.80 g/cm ³	1.84 g/cm ³	+2.7%	1.84 g/cm ³	1.73 g/cm ³	-5.9%
1050°C	1.87 g/cm ³	1.86 g/cm ³	-0.5%	1.86 g/cm ³	1.73 g/cm ³	-6.9%

Según los resultados obtenidos, ambas mezclas que incorporan residuos presentan valores dentro del intervalo considerado como normal para la obtención de materiales cerámicos porosos. Sin embargo, la mezcla RSS10 que incorpora escorias de acería aumenta la densidad del material con respecto a la mezcla de referencia R en torno a un $\approx 3\%$, debido a que el residuo es un material más denso que la propia mezcla de arcillas, Tabla 4.6. Sin embargo, la mezcla RR7OD que incorpora tierras filtrantes de aceite disminuye la densidad de la mezcla resultante con respecto a su mezcla de referencia RR en torno al $\approx 4\%$ hasta una temperatura de sinterización de 950°C , aumentando esta reducción de la densidad conforme aumenta la temperatura a 1000°C y 1050°C .

La evolución de la densidad aparente con respecto a la temperatura de sinterización se muestra en la Figura 4.13. Al aumentar la temperatura de sinterización, la mezcla RSS10 evoluciona de forma paralela con respecto a la mezcla de referencia R hasta los 1000°C . A partir de esta temperatura, la mezcla que incorpora un 10% de escorias de acería pierde la capacidad de fundencia que presenta su referencia al mantener el valor de densidad, poniendo de manifiesto el mayor carácter refractario de la mezcla RSS10 que se planteaba en las hipótesis de la presente investigación. Si analizamos la evolución de la mezcla RR7OD, observamos una disminución de los valores de densidad a partir de 950°C que no ocurre en la mezcla de referencia RR. Este hecho está directamente relacionado con la expansión volumétrica mostrada en la curva dilatométrica, Figura 4.8, asociada a la formación de fases cálcicas cristalinas de menor densidad y a la porosidad característica de este material. [20].

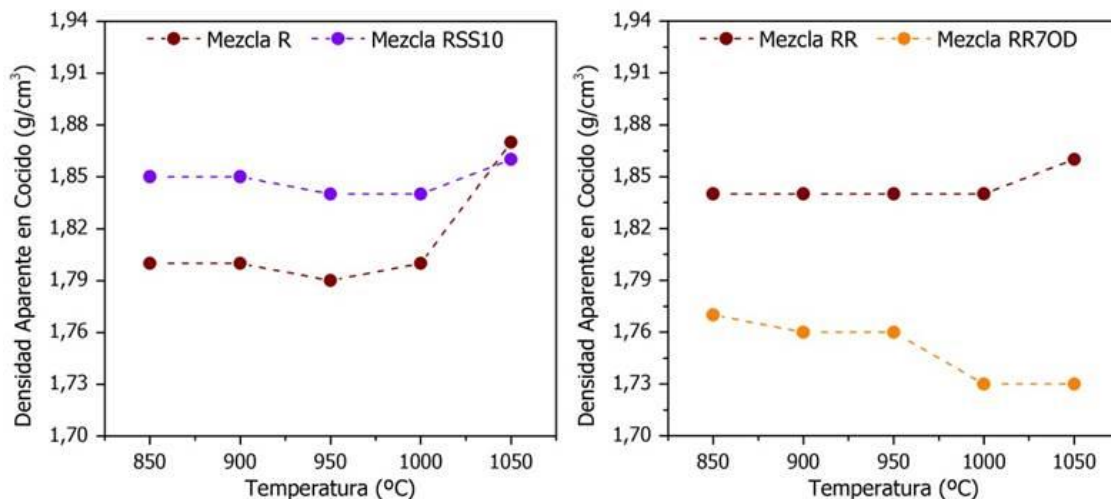


Figura 4.13: Evolución de la densidad aparente con respecto a la temperatura de sinterización

4.4.4.2 Absorción de Agua

La Absorción de Agua de una arcilla o de una mezcla viene determinada, fundamentalmente, por la cantidad de porosidad abierta en un material. La capacidad de absorción de agua de los materiales sinterizados a las diferentes temperaturas seleccionadas se muestra en la Tabla 4.12, calculados como valor medio de cinco determinaciones. En arcillas para la fabricación de materiales cerámicos, el valor de absorción de agua está comprendido habitualmente entre el 12% y el 20% para pastas cerámicas porosas, mientras que valores inferiores al 6% son característicos de materiales gresificados y clinker [15].

Tabla 4.12: Absorción de agua de las mezclas que incorporan residuos

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
850°C	14.1 %	17.9 %	+26.9%	15.4 %	17.7 %	+14.9%
900°C	16.6 %	17.8 %	+7.2%	16.2 %	18.2 %	+12.3%
950°C	17.3 %	17.8 %	+2.9%	16.5 %	18.2 %	+10.3%
1000°C	17.3 %	17.9 %	+3.4%	16.5 %	19.4 %	+17.5%
1050°C	14.9 %	17.1 %	+14.7%	15.6 %	19.0 %	+21.8%

Como muestran los datos de la tabla anterior, todos los valores obtenidos para ambas mezclas a las diferentes temperaturas de sinterización son característicos de materias primas adecuadas para la fabricación de materiales de construcción porosos. Además, la incorporación de los residuos genera estabilidad en los valores de absorción de agua con respecto a la temperatura de sinterización, tal y como se muestra en la Figura 4.14, especialmente en el caso de la adición de escorias.

Descartando los datos obtenidos a 850°C, la incorporación de un 7% de tierras filtrantes de aceite en la mezcla RR7OD genera un aumento en la capacidad de absorción de agua mayor que la incorporación de un 10% de escorias de acería en la mezcla RSS10 con respecto a sus mezclas de referencia RR y R. El mayor aumento experimentado por la mezcla RR7OD con respecto a la mezcla RSS10 se debe a la presencia de materia orgánica en su composición, que al combustionar durante el tratamiento térmico genera poros, y a la presencia de diatomitas porosas en su estructura

interna aportadas por el residuo, lo que también explica la disminución de la densidad aparente descrita en estos materiales. Por su parte, el aumento de porosidad y por tanto de absorción de agua en la mezcla RSS10 se deba probablemente a la aparición de fisuras en los bordes de los granos aportados por la escoria de acería, en una magnitud que no se traduce en una disminución de la densidad aparente.

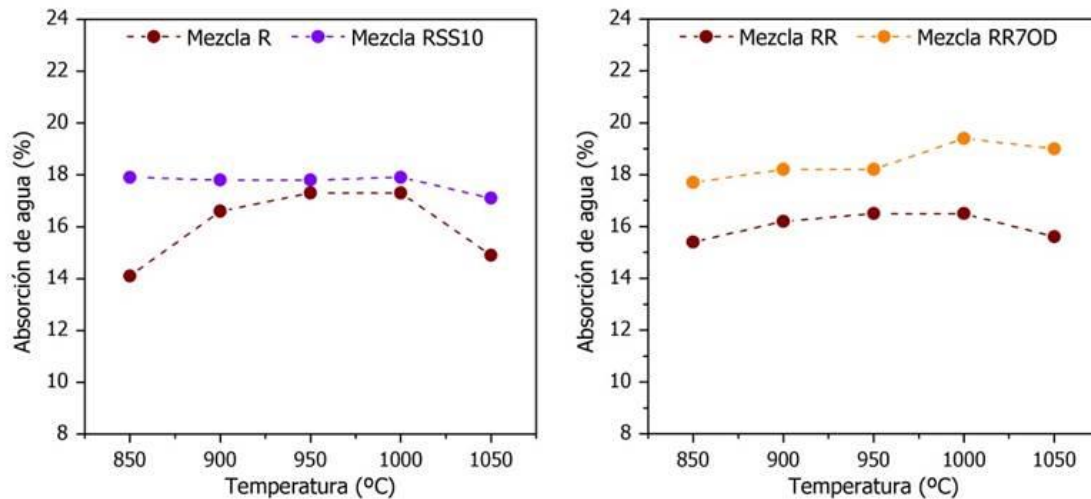


Figura 4.14: Evolución de la absorción de agua con respecto a la temperatura de sinterización

4.4.4.3 Resistencia Mecánica a Flexión del material cocido

La resistencia mecánica a flexión de las probetas cocidas constituye un parámetro básico a la hora de evaluar las características del producto cerámico obtenido, y comprobar que sus propiedades mecánicas son conformes con el tipo de producto que se pretende fabricar con dicha materia prima, así como con su uso previsto. Esta propiedad está directamente relacionada con su estructura interna, y con parámetros como la densidad aparente en cocido (si esta aumenta, la resistencia también), la absorción de agua (si esta aumenta, la resistencia disminuye, al tratarse de una medida indirecta de la porosidad abierta) y la composición mineralógica de la mezcla de arcillas de partida. A modo de ejemplo, en arcillas para la fabricación de materiales cerámicos mediante procesos de extrusión, la resistencia mecánica en cocido suele oscilar entre los 50 y 150 Kg/cm², valores superiores a 150 Kg/cm², son altos y posibilita el uso de la arcilla para la fabricación de productos con exigencias estructurales y valores superiores a 200 Kg/cm² son característicos de pastas para la fabricación de gres [15].

La resistencia de los materiales sinterizados a las diferentes temperaturas seleccionadas se muestra en la Tabla 4.13, calculada como valor medio de seis

determinaciones, mientras que la evolución que muestra la resistencia mecánica con la temperatura aparece representada en la Figura 4.15.

Tabla 4.13: Resistencia mecánica de las mezclas que incorporan residuos

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
850°C	141 Kg/cm ²	125 Kg/cm ²	-11.3%	134 Kg/cm ²	126 Kg/cm ²	-5.9%
900°C	167 Kg/cm ²	127 Kg/cm ²	-23.9%	132 Kg/cm ²	122 Kg/cm ²	-7.5%
950°C	192 Kg/cm ²	124 Kg/cm ²	-35.4%	137 Kg/cm ²	112 Kg/cm ²	-18.2%
1000°C	172 Kg/cm ²	125 Kg/cm ²	-27.3%	138 Kg/cm ²	116 Kg/cm ²	-15.9%
1050°C	204 Kg/cm ²	138 Kg/cm ²	-32.3%	163 Kg/cm ²	122 Kg/cm ²	-25.1%

Como muestran los datos de la tabla anterior, tanto la mezcla que incorpora un 10% de escorias de acería como la que incorpora un 7% de tierras filtrantes de aceite presenta valores adecuados para la fabricación de materiales cerámicos de construcción, con resistencia mecánicas muy similares en torno a los 125-130 Kg/cm². Sin embargo, la mezcla RSS10 genera una mayor reducción de los valores de resistencia mecánica con respecto a su mezcla de referencia que la mezcla RR7OD, aunque esta reducción contradice la proporcionalidad con la experimentada por la densidad aparente.

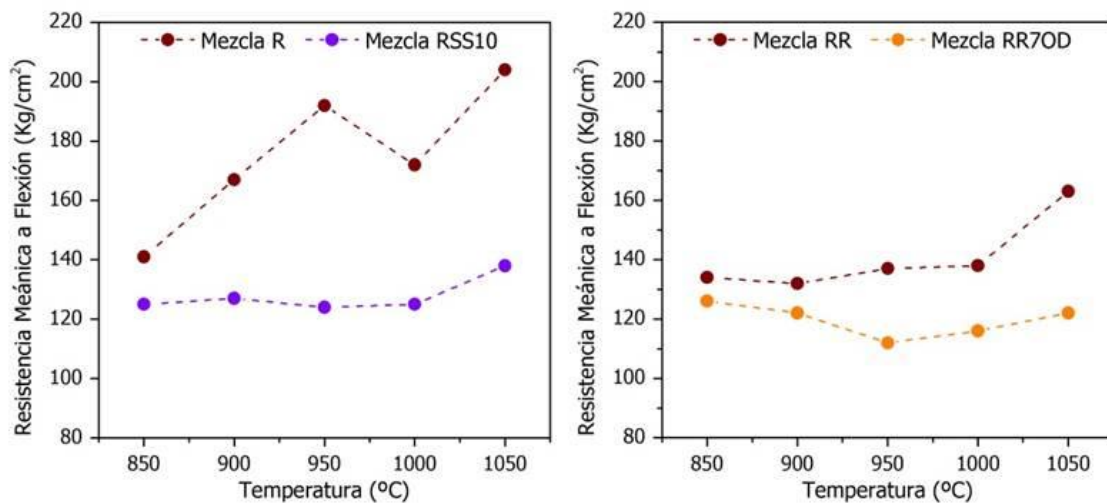


Figura 4.15: Evolución de la resistencia mecánica con respecto a la temperatura de sinterización

Al igual que ocurre con la densidad aparente, la mezcla RSS10 presenta un evidente comportamiento refractario al aumentar la temperatura de sinterización desde los 850°C hasta los 1050°C, ya que mantiene sus valores de resistencia mecánica prácticamente constantes, con un ligero aumento a partir de los 1000°C. Este ligero

aumento de resistencia mecánica también se muestra en la mezcla RR7OD, pero desde los 950°C, estando ambos relacionados con la formación de fases cálcicas cristalinas [17].

4.4.4.4 Contracción Lineal de Cocción

Los valores de contracción lineal de cocción determinados para las probetas cocidas de las mezclas de arcillas y residuos estudiadas se muestran en la Tabla 4.14, obtenidos como valor medio de cinco determinaciones, mientras que la evolución con la temperatura se muestra representada en la Figura 4.16. En arcillas para la fabricación de materiales cerámicos mediante procesos de extrusión, la contracción lineal de cocción suele ser inferior al 2%. Una contracción comprendida entre el 4% y el 6% suele ser característica de materiales gresificados, mientras que contracciones cercanas al 8% son características de materias primas destinadas a la fabricación de gres porcelánico [15].

Como muestran los datos de la Tabla 4.14, la mezcla RSS10 que incorpora escorias de acería sobre la mezcla de referencia R y la mezcla RR7OD que incorpora tierras diatomeas presentan una contracción lineal de cocción inferior a la de sus mezclas de referencia. En ambos casos, los valores de contracción de cocción son adecuados para la fabricación de materiales cerámicos de construcción porosos.

Tabla 4.14: Contracción lineal de cocción de las mezclas que incorporan residuos

	<i>Escorias de Acería</i>		<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>	
	R	RSS10	RR	RR7OD
850°C	1.0 %	0.6 %	0.1 %	0.0 %
900°C	1.1 %	0.6 %	0.1 %	-0.1 %
950°C	0.9 %	0.6 %	0.1 %	-0.1 %
1000°C	1.1 %	0.5 %	0.2 %	-0.6 %
1050°C	2.6 %	0.9 %	0.7 %	-0.4 %

El hecho de que la mezcla RSS10 presente una menor contracción de cocción, confirma la refractariedad de las fases que forman el residuo en sí y las obtenidas durante la cocción de estos materiales. En lo que respecta a la mezcla RR7OD, los valores negativos en la contracción lineal de cocción, sobre todo a partir de 1000°C, hacen que el material cocido presente una expansión lineal con respecto al material seco que entró al horno para su cocción. Valores del -0.1%, como los obtenidos a 900°C y

950°C, pueden ser asumibles industrialmente, pero los obtenidos a partir de 1000°C inhabilitan técnicamente la mezcla sinterizada para su uso industrial.

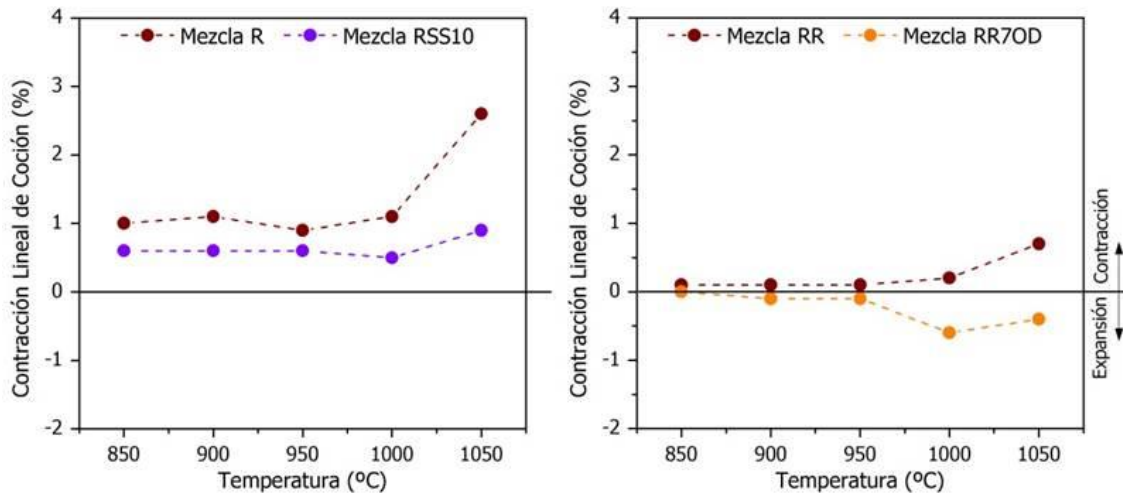


Figura 4.16: Evolución de la contracción lineal de cocción con respecto a la temperatura de sinterización

En general, en este Apartado 4.4.4 se pone de manifiesto que las propiedades finales de las mezclas RSS10 y RR7OD presentan valores adecuados para la fabricación de materiales cerámicos de construcción en el rango de temperaturas comprendido entre los 850°C y 950°C, siendo la temperatura óptima para ambas mezclas en torno a 900°C.

4.4.4.5 Materiales fabricados únicamente con residuos

En lo que respecta a las mezclas C y D fabricadas únicamente con residuos, en la Tabla 4.15 se muestran los valores obtenidos a las tres temperaturas de sinterización de las propiedades de densidad aparente, absorción de agua y resistencia mecánica.

Tabla 4.15: Propiedades finales de las mezclas fabricadas únicamente con residuos

	<i>Mezcla C</i>			<i>Mezcla D</i>		
	Densidad Aparente	Absorción de Agua	<i>Resistencia Mecánica a Flexión</i>	Densidad Aparente	Absorción de Agua	<i>Resistencia Mecánica a Flexión</i>
1000°C	1.87 g/cm ³	17.8 %	85 Kg/cm ²	1.57 g/cm ³	24.2 %	74 Kg/cm ²
1050°C	1.85 g/cm ³	18.9 %	96 Kg/cm ²	1.69 g/cm ³	20.1 %	131 Kg/cm ²
1100°C	1.83 g/cm ³	19.6 %	159 Kg/cm ²	1.86 g/cm ³	15.1 %	147 Kg/cm ²

Valores normales

Densidad Aparente: 1.75 – 1.85 g/cm³
 Absorción de Agua: 12 – 20 %
 Resistencia Mecánica a Flexión: 50 – 150 g/cm²

Aunque la comparación directa de estos materiales prensados con las formulaciones habituales de arcilla extruida está condicionada por el diferente método de procesamiento utilizado, desde la perspectiva de la producción industrial de materiales cerámicos de construcción, la mezcla C presenta valores adecuados en lo referente a densidad aparente y resistencia mecánica, y elevados, pero dentro del intervalo considerado como normal para la absorción de agua. En función de estos datos, la temperatura óptima de fabricación sería una temperatura comprendida entre los 1050°C y los 1100°C, para obtener una resistencia mecánica superior a los 100 Kg/cm².

En lo que respecta a la mezcla D, los valores obtenidos para la densidad aparente y absorción de agua a las temperaturas de 1000°C y 1050°C, quedan fuera del intervalo de valores considerado normal. Sin embargo, para una temperatura de sinterización de 1100°C se obtienen valores adecuados para la fabricación de materiales cerámicos de construcción.

Sin embargo, aunque las propiedades obtenidas para la mezcla C a una temperatura de 1050°C y para la mezcla D a 1100°C sean adecuadas, las temperaturas necesarias para la obtención de prestaciones suficientes inhabilitan técnicamente la producción industrial de estas mezclas debido a que los materiales arcillosos tradicionales permiten desarrollar las propiedades estructurales a temperaturas del orden de los 900°C, resultando, por lo tanto, mucho más económico desde el punto de vista del gasto de combustible. A esto hay que añadir que las instalaciones industriales dedicadas a la fabricación de materiales cerámicos porosos de uso en construcción (ladrillo hueco y macizo y bloques) no están diseñadas para alcanzar temperaturas superiores a 1050°C, con rangos de trabajo habituales desde los 850°C hasta los 970°C como máximo.

Si bien la utilización de estas mezclas de residuos para la fabricación de materiales de construcción porosos no resulta viable debido a las temperaturas de sinterización requeridas, la utilización de estas mezclas puede resultar atractiva para la fabricación de otro tipo de materiales de construcción, como pueden ser los pavimentos esmaltados, los cuales se fabrican a una temperatura del orden de los 1200°C y con un valor añadido más elevado.

4.4.5 Caracterización Microestructural

Analizados los parámetros que definen la viabilidad industrial de la fabricación de materiales cerámicos, en este apartado se estudiará como la microestructura afecta a las propiedades macroscópicas y a la conductividad térmica de las mezclas que incorporan residuos en su composición.

Para llevar a cabo la caracterización microestructural se han realizado observaciones de la microestructura mediante microscopia de barrido SEM-EDX de las superficies pulidas y se ha determinado el tamaño y distribución de poro mediante porosimetría de intrusión de mercurio.

4.4.5.1 Análisis microestructural mediante SEM-EDX

En el presente Apartado, se muestra de forma complementaria el análisis microestructural del material RSS10, que incorpora un 10% de escorias de acería en su composición y que no ha sido objeto de publicación en el artículo que constituye el Capítulo 5 de esta Tesis.

En la Figura 4.17 se muestra la microestructura desarrollado por la mezcla RSS10 a las temperaturas de sinterización de 850°C, 950°C y 1050°C, mientras que en la Figura 4.18 aparecen reflejadas las microestructuras desarrolladas por la mezcla RR7OD a las mismas temperaturas. En ambos casos, se muestra también la microestructura de las respectivas mezclas de referencia. Todas las microestructuras mostradas, se han obtenido a una magnificación de 1000 aumentos salvo la microestructura del material RR7OD que ha sido obtenida a 500 aumentos para reflejar la porosidad adicional aportada por la incorporación del residuo de tierras filtrantes de aceite.

Las micrografías de la Figura 4.17 muestran que en el material RSS10, especialmente a 950°C, la porosidad abierta desarrollada es incluso superior a la del material de referencia R. Esta observación concuerda con la expansión volumétrica mostrada en el análisis termodilatométrico, Figura 4.8, y con el carácter refractario desarrollado por este material ya que, como se ha descrito en la caracterización en cocido, las propiedades finales son poco dependientes de la temperatura de sinterización y tan sólo en los tratamientos a 1050°C se observa un cierto cierre de porosidad debido a una vitrificación incipiente o una recristalización de nuevas fases que conduce a una mayor resistencia mecánica. Esta microestructura ligeramente más porosa explica el

pequeño aumento de la absorción de agua y la pérdida de resistencia mecánica que supone la incorporación de este tipo de escorias. Se pone asimismo de manifiesto que el aumento de densidad aparente descrito en estos materiales obedece a la mayor densidad del residuo incorporado.

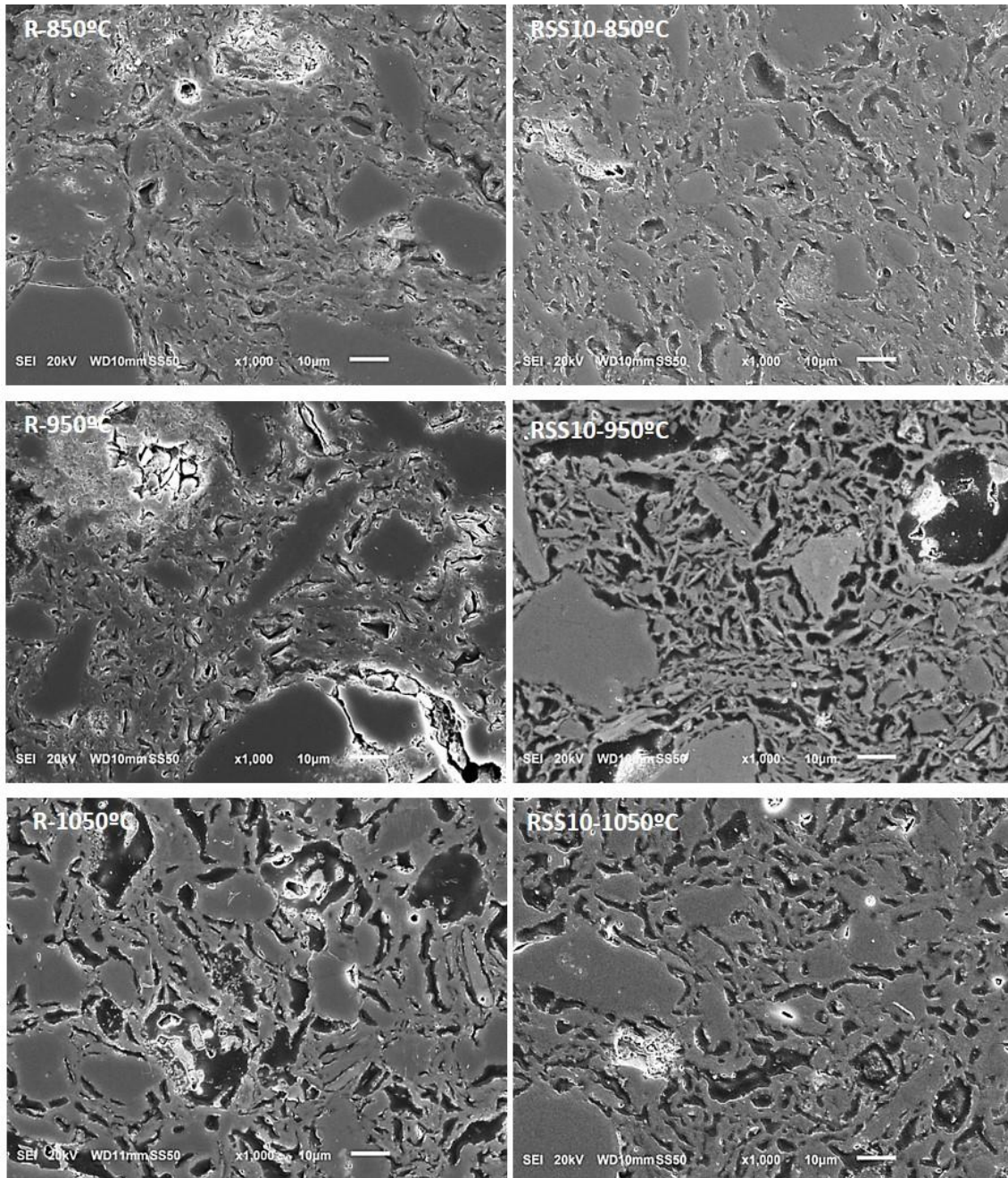


Figura 4.17: Microestructuras características del material de referencia R y del material RSS10, que incorpora un 10 % de escorias de acería en su composición, a diferentes temperaturas de sinterización

La microestructura desarrollada por el material RR7OD, Figura 4.18, se caracteriza por presentar una porosidad alargada similar a la del material de referencia RR, que se va desarrollando al aumentar la temperatura de sinterización. Además de

esta porosidad, aparecen en el material RR7OD unas estructuras blancas que presentan una gran cantidad de pequeños poros redondeados y cuyo origen se encuentra en el residuo diatomítico de la filtración de aceites, DO. El tamaño de esos poros redondeados aumenta considerablemente al aumentar la temperatura de sinterización de 950°C a 1050°C.

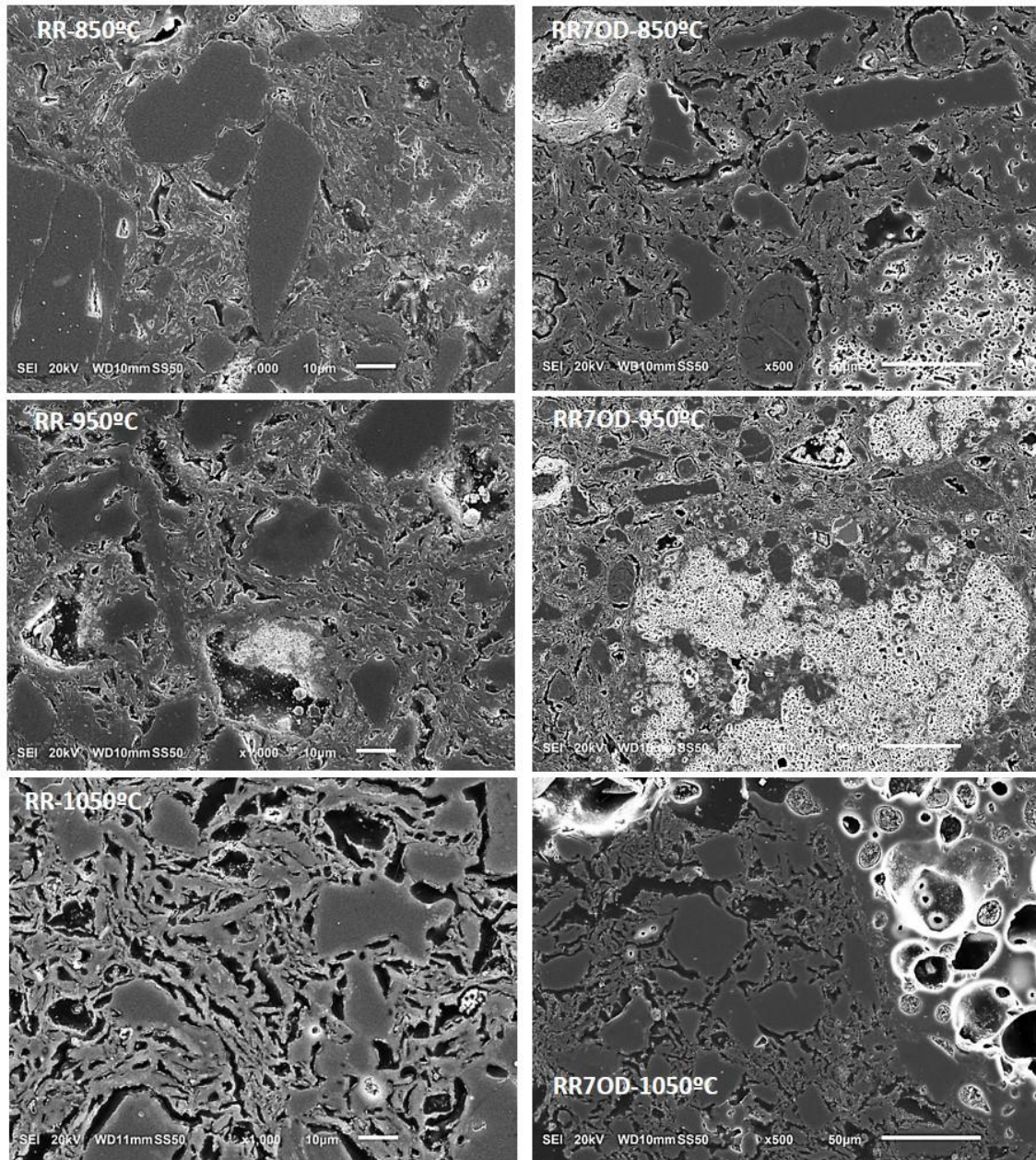


Figura 4.18: Microestructuras características del material de referencia RR y del material RR7OD, que incorpora un 7 % de tierras filtrantes de aceite en su composición, a diferentes temperaturas de sinterización

Esta porosidad adicional aportada por el residuo OD sobre la mezcla de referencia RR es la causante del descenso de la densidad aparente, Tabla 4.11 y la resistencia mecánica, Tabla 4.13, y del aumento de la capacidad de absorción de agua, Tabla 4.12, en el material RR7OD.

4.4.5.2 Porosidad y conductividad térmica

En la Tabla 4.16 se muestran los valores obtenidos para la conductividad térmica a la temperatura de sinterización de 850°C, 950°C y 1050°C tanto de las mezclas de referencia R y RR como de las mezclas que incorporan residuo en su composición, RSS10 y RR7OD, mientras que en la Figura 4.19 se muestran representados comparativamente los valores de conductividad térmica, absorción de agua y porosidad abierta.

Tabla 4.16: Conductividad térmica de las mezclas que incorporan residuos

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	<i>Variación</i>	RR	RR7OD	<i>Variación</i>
850°C	0.70 W/mK	0.68 W/mK	-2.8 %	0.70 W/mK	0.59 W/mK	-15.7 %
950°C	0.67 W/mK	0.66 W/mK	-1.5 %	0.68 W/mK	0.57 W/mK	-16.1 %
1050°C	0.74 W/mK	0.68 W/mK	-4.0 %	0.68 W/mK	0.57 W/mK	-16.1 %

Como se muestra en la tabla anterior, los valores de conductividad térmica de los materiales de referencia son superiores a los de las mezclas que incorporan residuo, debido fundamentalmente a que éstas últimas son mezclas más porosas que sus mezclas de referencia, tal y como muestran los incrementos de los valores de absorción de agua, Tabla 4.12.

Por otro lado, aunque la incorporación de cada residuo sobre su mezcla de referencia genere un descenso de los valores de conductividad térmica, éste no se produce por igual en ambas mezclas ya que mientras que la incorporación de un 10% de escorias de acería sobre la mezcla de referencia R genera un descenso en los valores de conductividad del $\approx 3\%$, la incorporación del 7% de tierras filtrantes de aceite sobre la mezcla de referencia RR genera una reducción del orden del $\approx 16\%$, en consonancia también con la variación experimentada por cada mezcla en lo que respecta a los valores de absorción de agua, Tabla 4.12. Se trata además de descensos de conductividad térmica del orden de los descritos para la adición de diferentes tipos de residuos recientemente revisados por Tarek et al [18].

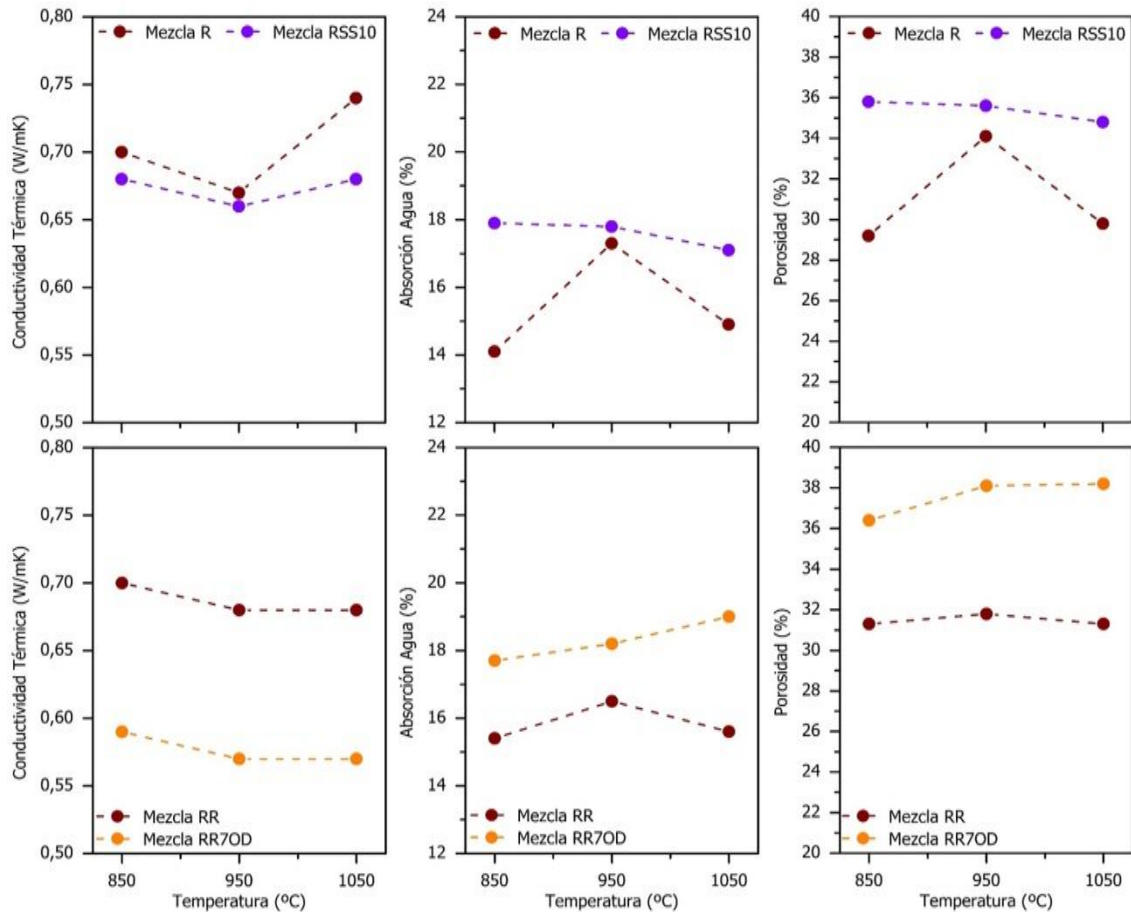


Figura 4.19: Evolución de la conductividad térmica, absorción de agua y porosidad abierta con respecto a la temperatura de sinterización

Por otra parte, en la Figura 4.20 se muestra la distribución de tamaños de poro tanto de las mezclas de referencia como de las mezclas que incorporan residuos en su composición. Como se observa en la Figura 4.20, la porosidad de la mezcla RSS10 no varía significativamente con respecto a su mezcla de referencia R ya que solo se aprecia un ligero aumento en el volumen de poros a 850°C y la tendencia a la formación de poros de mayor tamaño conforme se aumenta la temperatura de sinterización desde los 850°C a los 1050°C. Sin embargo, a 1050°C, el área de la curva de intrusión es más pequeña tanto en la mezcla RSS10 como en la referencia R ya que se produce una concentración de poros de mayor tamaño y una progresiva eliminación de la porosidad inferior a 0.1µm, señal de que la muestra comienza a fundir, reduciendo su porosidad y aumentando la conductividad térmica. Esta evolución de la porosidad está de acuerdo con las microestructuras mostradas en la Figura 4.17 y explica la evolución de la conductividad térmica.

Analizando las porosimetrías de la mezcla RR7OD con respecto a su mezcla de referencia RR, se observa como la porosidad inferior a 0.2 µm es mayor en la mezcla que

incorpora residuo, tanto a 850°C como 950°C. Cuando la temperatura de sinterización es de 1050°C se aprecia una considerable desaparición de la porosidad inferior a 0.2 μm y una concentración de poros con tamaños superiores a los 1.5 μm, estando de acuerdo con las microestructuras mostradas en la Figura 4.18.

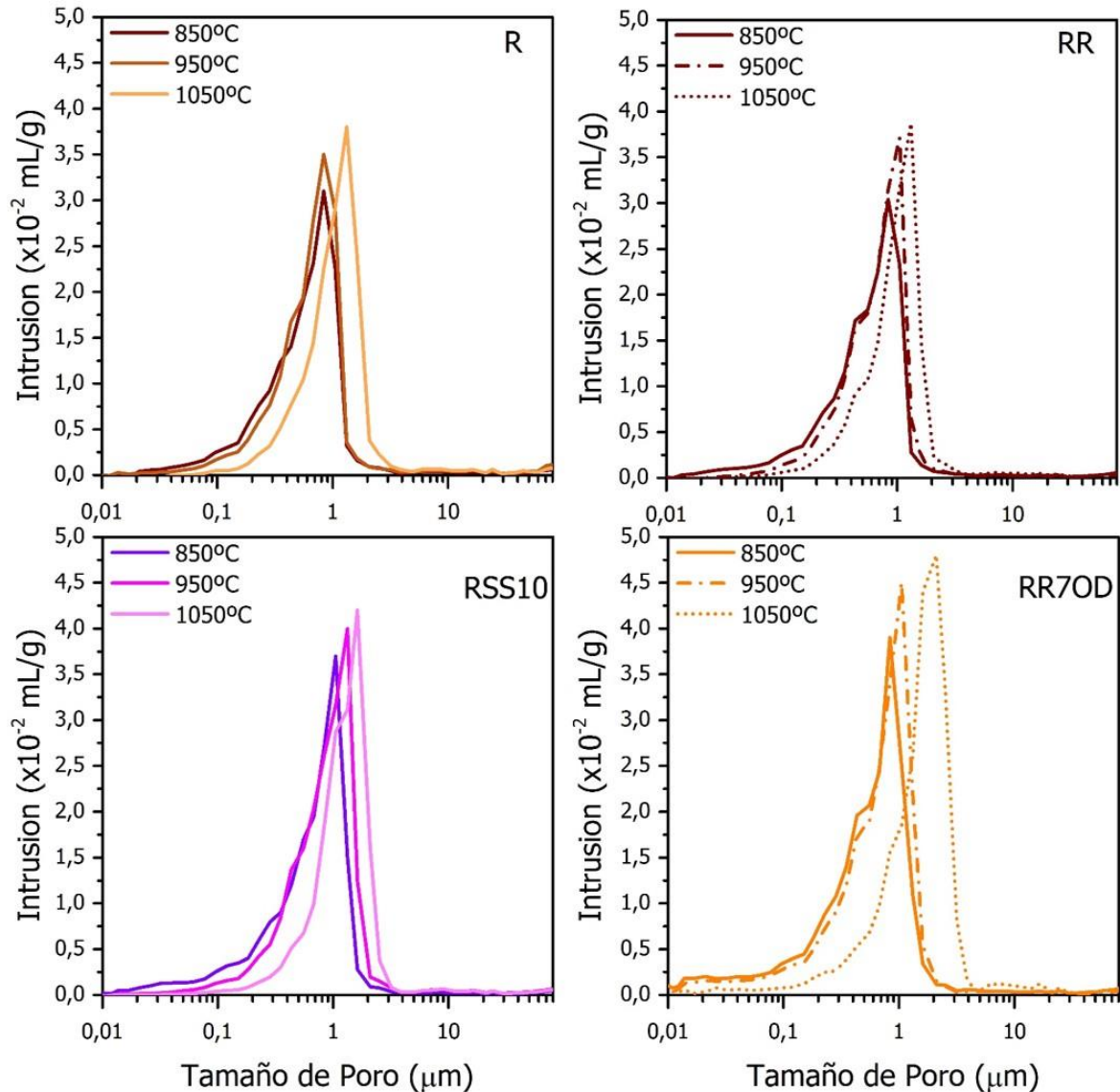


Figura 4.20: Porosimetría de intrusión de mercurio de las mezclas de referencia R y RR y las que incorporan residuo en su composición a diferentes temperaturas de sinterización

El mayor aumento de volumen de poro mostrado en la mezcla RR7OD con respecto a su mezcla de referencia RR, que el experimentado por la mezcla RSS10 con respecto a R se traduce en un mayor descenso de los valores de conductividad térmica en la mezcla que incorpora tierras filtrantes de aceite que en la que incorpora cenizas de acería.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que aunque la conductividad térmica en el material RSS10 disminuye con respecto a su referencia R, se produce un aumento de la densidad aparente del material, Tabla 4.11, aun siendo un material más poroso como demuestran los datos de absorción de agua, Tabla 4.12. Esto quiere decir que, aunque el material presenta un mayor volumen de poros, las cenizas de acería confieren una mayor densidad a la fracción sólida del material, favoreciendo los mecanismos de conducción del calor sobre los mecanismos de convección y radiación que se producen en los poros y que son menos efectivos a la hora de transmitir el calor.

4.5 Caracterización ambiental

En el presente Apartado, se muestran de forma complementaria los resultados de la cuantificación de la demanda energética y reducción de las emisiones de CO₂ del material RR7OD, que incorpora un 7% de tierras filtrantes de aceite en su composición y que no han sido objeto de publicación en el artículo que constituye el Capítulo 6 de esta Tesis. Para ello, se aplica la metodología de cálculo y las simplificaciones detalladas en el Capítulo 5. Hay que tener en cuenta, como se expone en la Introducción de la Tesis, que ambos parámetros: demanda energética y emisiones de CO₂ serán de obligada notificación en las futuras declaraciones ambientales de productos de construcción. Por ello, resulta atractivo disponer de herramientas ágiles que permitan diseñar formulaciones de los materiales de arcilla cocida sin necesidad de realizar Análisis de Ciclo de Vida completos que requieren una gran cantidad de datos de partida.

Para analizar como varía el consumo energético durante la incorporación de cenizas de acería y tierras filtrantes de aceite en el proceso de fabricación de materiales cerámicos, se va a realizar el cálculo de la cantidad de energía necesaria para fabricar dichos materiales, teniendo en cuenta solo el consumo de energía térmica. Para ello se calculará la entalpía de evaporización (proceso de secado) y la entalpía de las reacciones químicas (proceso de cocción), manteniendo constantes el resto de entradas y salidas de energía en el secadero y el horno.

La energía consumida durante el proceso de secado de los materiales conformados se emplea básicamente en evaporar el agua añadida a la mezcla para su conformado. En la Tabla 4.17, se muestran los valores de humedad de moldeo necesario para conformar las mezclas y la cuantificación energética del proceso de secado.

Tabla 4.17: Cuantificación energética del proceso de secado

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Humedad de Moldeo	22.0 %	21.3 %		19.8 %	19.2 %	
Entalpía de Vaporización	1.910 MW	1.849 MW		1.719 MW	1.667 MW	
Consumo de Gas Natural	184.4 Nm ³ /h	178.5 Nm ³ /h	-3.2 %	166.0 Nm ³ /h	160.9 Nm ³ /h	-3.0 %

Como muestran los datos de la Tabla 4.17, tanto al incorporar cenizas de acería sobre la mezcla de referencia R como tierras filtrantes de aceite sobre la mezcla de referencia RR, se produce un descenso del consumo energético debido a la reducción de la cantidad de agua a evaporar durante el secado. Esta reducción del consumo de combustible es del 3.2% para la mezcla RSS10 y del 3.0% para la mezcla RR7OD.

Por otro lado, para cuantificar la demanda energética necesaria para sinterizar los materiales secos hasta una temperatura de 950°C, se realizaron una serie de análisis térmicos a cada una de las mezclas estudiadas, para determinar la energía implicada en el proceso de sinterización por unidad de masa de las muestras, teniendo en cuenta las reacciones endotérmicas y exotérmicas que experimentan los materiales durante el ciclo térmico al que fueron sometidos.

En la Figura 4.21 se muestran las curvas de Calor Específico, Cs, de las mezclas de arcillas de referencia y las mezclas que incorporan residuos en su composición en función de la temperatura, mientras que en la Tabla 4.18 se muestran los valores de la capacidad calorífica de las mezclas sinterizadas durante los intervalos de temperatura donde se producen transformaciones físicas y/o químicas. La sumatoria de los valores de la capacidad calorífica de cada uno de los intervalos nos indica la demanda energética que presenta cada mezcla por unidad de masa para ser sinterizada a 950°C.

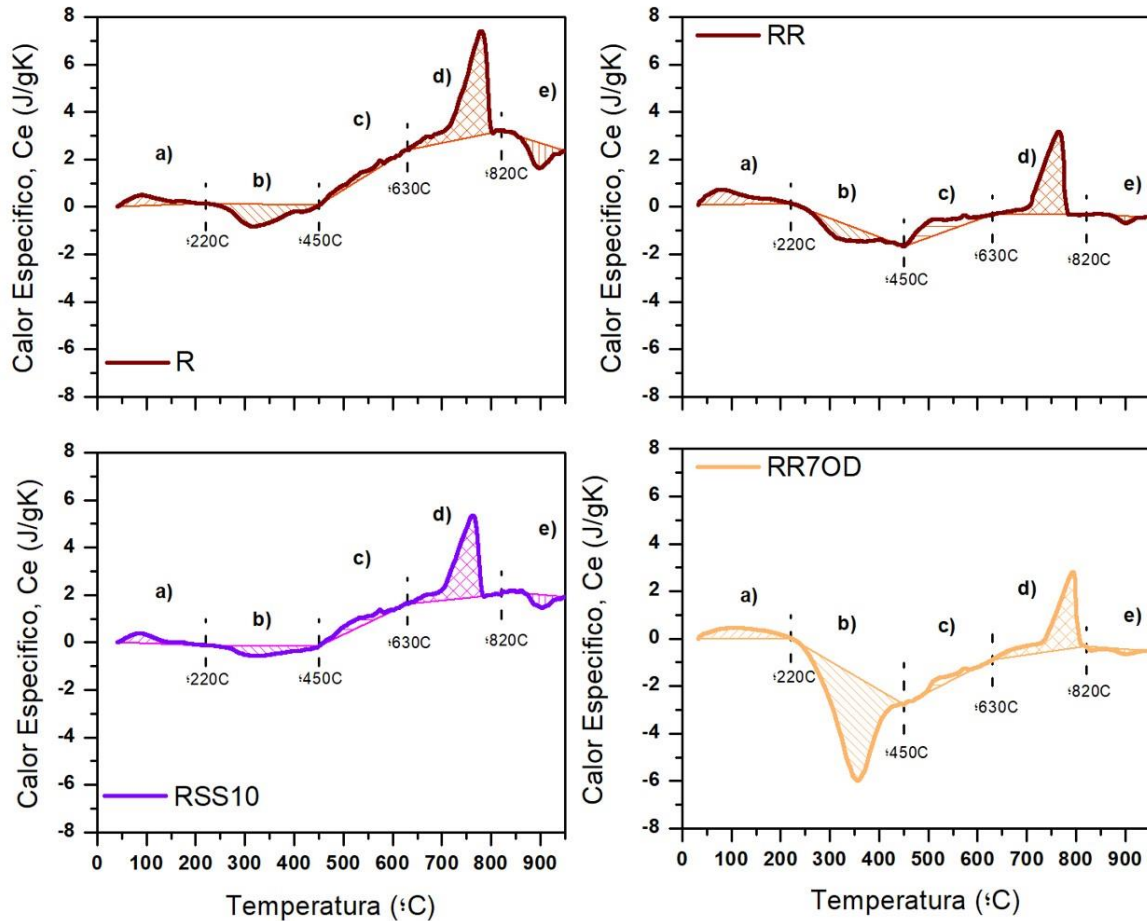


Figura 4.21: Calor específico, C_e , de las mezclas de referencia R y RR y las que incorporan residuo en su composición hasta 950°C

Tabla 4.18: Calor Específico (demanda energética) de las mezclas estudiadas en función de la temperatura

Tramo	ΔT [°C]	R	RSS10	RR	RR7OD	Origen
		$C_{e_x} \Delta T_x$ [J/g]*	$C_{e_x} \Delta T_x$ [J/g]*	$C_{e_x} \Delta T_x$ [J/g]*	$C_{e_x} \Delta T_x$ [J/g]*	
1	$T_{amb} - 220$	103.1	98.7	120.5	123.7	A
2	220 - 450	-145.9	-79.9	-143.4	-317.2	B
3	450 - 630	27.6	32.6	58.2	31.3	C
4	630 - 820	256.7	159.3	175.8	173.9	D
5	820 - 950	-49.3	-23.3	-19.8	-10.2	E
$C_e T_{amb} - 950^\circ C$		192.2 J/g	187.4 J/g	190.7 J/g	1.5 J/g	

*: Capacidad calorífica en los intervalos de temperatura citados

A: Pérdida de humedad y/o agua absorbida e hidróxidos; B: Oxidación de la materia orgánica; C: Deshidroxilación de los compuestos arcillosos y transformación alotrópica del cuarzo; D: Descomposición de los carbonatos; E: Formación de fase cristalinas

Como muestran los datos de la Tabla 4.18, las mezclas que incorporan residuo en su composición se caracterizan por presentar una demanda energética menor que sus respectivas mezclas de referencia. En el caso de la mezcla RSS10, la reducción de la demanda energética se debe fundamentalmente a la reducción del contenido de carbonatos, tal y como muestra el tramo 4. En el caso de la mezcla RR7OD, la reducción de la demanda energética se consigue a través de la liberación de energía del residuo incorporado al combustionar la materia orgánica presente en su composición, tal y como se observa en el tramo 2, elevando la energía liberada desde los 143.4 J/g en la mezcla de referencia debido a la oxidación de la materia orgánica presente en la mezcla de arcillas hasta los 317.2 J/g en la mezcla que incorpora un 7% de residuo.

De forma resumida, tal y como se expone en el Capítulo 5, la energía consumida durante el proceso de sinterización de los materiales conformados y secos se emplea básicamente en elevar la temperatura del material desde la temperatura de entrada al horno hasta la temperatura de sinterización y para llevar a cabo todas las transformaciones físicas y químicas que experimenta. En la Tabla 4.19, se muestran los valores de demanda energética necesaria para sinterizar los materiales y la cuantificación energética del proceso de sinterización, donde se muestra que la reducción del consumo de combustible durante el proceso de cocción es del 2.4% para la mezcla RSS10 y del 99.2% para la mezcla RR7OD.

Tabla 4.19: Cuantificación Energética del proceso de cocción

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Demanda Energética	192.2 J/g	187.4 J/g		190.7 J/g	1.5 J/g	
Entalpía de Reacción	0.556 MW	0.542 MW		0.552 MW	0.004 MW	
Consumo de Gas Natural	53.7 Nm ³ /h	52.4 Nm ³ /h	-2.4 %	53.3 Nm ³ /h	0.4 Nm ³ /h	-99.2 %

En la Tabla 4.20 se muestra la cuantificación energética del proceso global (secado + cocción) y la reducción del consumo de combustible que supone la introducción en el proceso de fabricación de materiales cerámicos de los distintos residuos analizado. Esta reducción alcanza valores del 3.0% para la incorporación de un

10% de cenizas de y el 26.4% para la incorporación de un 7% de tierras filtrantes de aceite.

Tabla 4.20: Cuantificación energética del proceso global (secado+cocción)

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Entalpía Secado + Cocción	2.446 MW	2.391 MW		2.271 MW	1.671 MW	
Consumo de Gas Natural	238.1 Nm ³ /h	230.9 Nm ³ /h	-3.0 %	219.2 Nm ³ /h	161.3 Nm ³ /h	-26.4 %

Una vez evaluada la modificación del consumo energético ocasionado en la fabricación de los materiales que incorporan diferentes tipos y cantidades de residuos, a continuación, se analiza la cuantificación de la reducción de emisiones de CO₂ como suma de las emisiones generadas por la combustión del combustible y el CO₂ emitido por la descomposición de los carbonatos presentes en la mezcla.

En función del contenido en carbonatos de las mezclas de referencia R y RR y de las mezclas que incorporan residuos en su composición, RSS10 y RR7OD, y suponiendo una producción diaria de 250 toneladas de producto cerámico cocido en el horno y que todos los carbonatos son carbonato cálcico, CaCO₂, con un factor de emisión de 0,44, la Tabla 4.21 muestra las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de descomposición de los carbonatos, mientras que la Tabla 4.22 muestra las emisiones asociadas al proceso de fabricación debido a la combustión del combustible utilizado, gas natural.

Tabla 4.21: Emisiones de CO₂ asociadas a la descomposición de los carbonatos

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	Variación	RR	RR7OD	Variación
Carbonatos	18.8 %	17.0 %	-	13.2 %	12.8 %	-
CO₂ emitido	861.7 Kg/h	779.2 Kg/h	-9.6 %	605.0 Kg/h	586.7 Kg/h	-3.0 %

Tabla 4.22: Emisiones de CO₂ asociadas a la combustión del combustible

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	<i>Variación</i>	RR	RR7OD	<i>Variación</i>
Consumo de Gas Natural	238.1 Nm ³ /h	230.9 Nm ³ /h	-	219.2 Nm ³ /h	161.3 Nm ³ /h	-
CO₂ emitido	511.9 Kg/h	496.4 Kg/h	-3.0 %	471.3 Kg/h	346.9 Kg/h	-26.4 %

Por tanto, en la Tabla 4.23, se muestra que la reducción global de las emisiones de CO₂ en la fabricación de materiales cerámicos con la incorporación de un 10% de cenizas de acería es del 7.1%, mientras que la incorporación de un 7.5% de tierras filtrantes de aceite genera una reducción del 13.3%.

Tabla 4.23: Emisiones de CO₂ asociadas al proceso de fabricación

	<i>Escorias de Acería</i>			<i>Tierras Filtrantes de Aceite</i>		
	R	RSS10	<i>Variación</i>	RR	RR7OD	<i>Variación</i>
CO₂ Carbonatos	861.7 Kg/h	779.2 Kg/h	-9.6 %	605.0 Kg/h	586.7 Kg/h	-3.0 %
CO₂ Combustible	511.9 Kg/h	496.4 Kg/h	-3.0 %	471.3 Kg/h	346.9 Kg/h	-26.4 %
CO₂ Total emitido	1373.5 Kg/h	1275.5 Kg/h	-7.1 %	1076.3 Kg/h	933.5 Kg/h	-13.3 %

Desde el punto de vista ambiental, tal y como se obtiene a través de los cálculos realizados, la incorporación de los residuos analizados en mezclas de arcillas para la fabricación de materiales cerámicos de construcción genera una reducción significativa tanto en el consumo energético asociado al proceso productivo como en las emisiones de gases efecto invernadero, como el CO₂.

En concreto, para una producción media de 250 ton/día utilizada para las estimaciones anteriores de demanda energética, la huella de carbono calculada para el conjunto de los procesos de secado y cocción sería de aproximadamente 132 y 122 Kg CO₂/tonelada de producto cocido en el caso de las mezclas R y RSS10 y de 103 y 90 Kg CO₂/tonelada de producto cocido en el caso de las mezclas RR y RR7OD. Estos valores están de acuerdo con el orden de magnitud de la huella de carbono descrita en el Análisis

de Ciclo de Vida del sector de ladrillos y tejas realizado por Hispalyt (con un valor de 236 Kg CO₂ eq / tonelada) para el conjunto de todas las etapas de fabricación). Así, la metodología descrita pone además de manifiesto la posibilidad de realizar formulaciones de productos en una fase inicial de investigación en el laboratorio teniendo en cuenta criterios ambientales extrapolables a la escala industrial.

La mejora en la eficiencia energética durante la etapa de fabricación obtenida a través de la incorporación de los residuos analizados facilitaría la obtención de certificaciones ecológicas para el sector de la edificación, como puede ser el Certificado Verde [21] analizado en la introducción de la presente Tesis. En este sentido, los porcentajes de incorporación de residuos propuestos y analizados en las mezclas RSS10 y RR7OD son en general superiores a los descritos para productos cerámicos con esta certificación.

Por otro lado, la reducción de los valores de conductividad térmica, Apartado 4.4.5.2, también implica una reducción de la demanda energética para mantener unas condiciones de confort dentro de los edificios, siguiendo los actuales criterios de construcción sostenible [18]

Finalmente, hay que destacar que esta importante mejora ambiental, acompañada de las adecuadas características tecnológicas para llevar a producción industrial la fabricación de mezclas que incorporan los residuos analizados, permitirían un escalado relativamente sencillo siempre y cuando se controlara la inertización de cromo para evitar lixiviados, en el caso de incorporar escorias de acería (Capítulo 5), y se controlara la porosidad adicional generada por la incorporación de tierras filtrantes de aceite (Capítulo 6).

4.6 Referencias de la Discusión Conjunta

- 1 González, I., Galán, E., Miras, A., Aparicio, P. (1998). New uses for brick-making clay materials from the Bailén area (southern Spain). *Clay Minerals*, 33 (3), 453-465
- 2 Galán-Arboledas, R.J., Merino, A., Bueno, S. (2013). Use of new raw materials and industrial wastes to improve the possibilities of using ceramic materials from Bailén Jaén, southern Spain. *Materiales de Construcción*, 63 (312), 553-568. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.03412>
- 3 Vázquez, M., Jiménez-Millán, J. (2004). Materias primas ricas en arcilla de las Capas Rojas Triásicas (Norte de Jaén, España) para fabricar materiales cerámicos de construcción. *Mater. Construcc.*, 54 (273), 5-20. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2004.v54.i273>
- 4 Harrati, A., Manni, A., Hassani, F., Sdiri, A. (2020). Potentiality of new dark clay-rich materials for porous ceramic applications in Ouled Sidi Ali Ben Youssef Area (Coastal Meseta, Morocco). *Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61, 130-145
- 5 Diko-Makia, L., Ligege, R. (2020). Composition and Technological Properties of Clays for Structural Ceramics in Limpopo (South Africa). *Minerals* 2020, 10, 700 ; doi:10.3390/min10080700
- 6 Marsagli, M. Dondi, M. (1997). Plasticità delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggatura. *L'industria dei laterizi*, n 46, 214-222
- 7 Referencia Poster Malpesa
- 8 Wolff, E., Schwabe, WK., Conceicao, SV. (2015). Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. *Journal of Cleaner Production*, 96, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.018>.
- 9 Romero, M., Rawlings, RD., Rincón, JM. (1999). Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incinerator. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (12) 2049-2058
- 10 García-Valles, M. et al. (2008). Acoustic barriers obtained from industrial wastes. *Chemosphere*, 72 (7) 1098-1102.
- 11 Pelino, M. (1998). Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramics materials. *Waste Management*, 20 (7), 561-568.
- 12 Barabini, AM. et al. (1998). New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass and rock-wool fibre. *Int Jour. Mineral Process.*, 53 (1-2), 121-134.

- 13 Karamanov, A., Taglieri, G., Pelino, M. (1999). Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (11) 3012-3016.
- 14 Gorokhovskiy, AV. (2001). Inorganic wastes in manufacturing of glass-ceramics: slurry of phosphorous fertilizer production and oil shale ash. *Materials Lett*, 51 (3), 281-284.
- 15 Fernández Abajo, Marcelino. Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos. Laboratorio Técnico Cerámico, España. Año 2000.
- 16 Monteiro, SN., Vieira, CMF. (2005). Effect of oily waste addition to clay ceramic. *Ceram. Int.*, 31 (2), (2005), 353-358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.002>
- 17 Fabbri, B., Dondi, M. (1995). Caratteristiche e difetti del laterizio. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza
- 18: D. Tarek et al. (2023). Energy Efficiency Coupled with Lightweight Bricks: Towards Sustainable Building: A review. *SVU-International Journal of Engineering Sciences and Applications*, 4 (1) 1-28. DOI 10.21608/svusrc.2022.155971.1063
- 19 Barba, A. et al. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2º Ed.
- 20 Serra, M.F. et al. (2014). Thermal evolution of the mechanical properties of calcareous earthenware. *Ceramics International*, 40, 1709-1716
- 21: Green Building Council España (2009). VERDE. Herramienta de evaluación de la sostenibilidad para la edificación. Disponible en: <https://gbce.es/certificacion-verde/>

CAPÍTULO 5

VALORIZACIÓN DE ESCORIAS

PUBLICACIÓN

**ENERGY, ENVIRONMENTAL AND TECHNICAL ASSESSMENT
FOR THE INCORPORATION OF EAF STAINLESS STEEL SLAG
IN CERAMIC BUILDING MATERIALS**

Galán-Arboledas, R. J., Álvarez de Diego, J., Dondi, M., Bueno, S.
Journal of Cleaner Production, 142, 1778-1788 (2017)

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.110>

ABSTRACT

The paper studies the addition of electric arc furnace stainless steel (EAF-SS) slag to clay raw materials for ceramic brick manufacturing in order to get more sustainable materials without compromising their final properties. Different amounts (10 wt.%, 20 wt.% and 30 wt.%) of EAF-SS slag were added to a reference clay material. The samples were processed by extrusion and the main technological properties were determined to characterize the behavior of the materials during the shaping and drying processes (working moisture, drying linear shrinkage and modulus of rupture) and the final properties of sintered materials (bulk density, linear shrinkage, water absorption and modulus of rupture) at five maximum temperatures (850, 900, 950, 1000 and 1050 °C). The environmental impact was evaluated by qualitatively analyzing gaseous emissions during firing and by leaching tests on laboratory specimens. Furthermore, energy demand and fuel (natural gas) required to produce the formulated compositions, according to a standard industrial scale, was calculated in both the dryer and the kiln. Calculation of CO₂ emissions during such theoretical industrial processing was also performed. Results show that the incorporation of EAF-SS leads in general to adequate technological properties and causes a potential saving of up to 17 % of natural gas consumption and a reduction in CO₂ emissions of up to 24 % during manufacturing materials with 30 wt.% of EAF-SS slag at 950 °C. However, in these materials the higher metals leaching potential would restrain the EAF-SS slag incorporation to a content of about 10 wt.% or less and to sintering temperatures >950 °C. Therefore, clay ceramics incorporating EAF-SS slag in their composition can be technologically feasible and environment-friendly depending on both sintering temperature and amount of waste addition.

KEYWORDS

EAF stainless steel slag, ceramic building materials, energy demand, environmental assessment, technology properties.

CAPÍTULO 6

VALORIZACIÓN DE TIERRAS DIATOMEAS

PUBLICACIÓN

EVALUATION OF SPENT DIATOMITE INCORPORATION IN CLAY BASED MATERIALS FOR LIGHTWEIGHT BRICKS PROCESSING

Galán-Arboledas, R. J., Cotes-Palomino, M. T., Bueno, S., Martínez-
García, C.

Construction and Building Materials, 144, 327-337 (2017)

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.202>

ABSTRACT

In this study, diatomaceous earth residues from two industrial processes, refining of vegetable oils and brewing, have been used as raw materials for brick making. The aim has been to substitute part of the clay traditionally used for the manufacturing of bricks, between 3 and 10 wt. %, with the aforementioned residues, so obtaining ceramic pieces at three firing temperatures: 850, 950 and 1050 °C. The studied properties were compared with those of conventional materials (100% clay), and the results show that these alternative raw materials can be considered technological “nutrients” whose addition improves the behaviour of the materials in the drying process. The incorporation of these materials also increases the open porosity of the fired pieces and reduces the bulk density by up to 10%. The increase in porosity is greater in materials that incorporate diatomites from oil filtration, reaching the maximum value (37 vol. %). These results are confirmed from the microstructure observed by SEM. With regard to mechanical properties, increasing the content of both residues generally decreases the bending strength to values exceeding 10 MPa, thus resulting admissible for use in construction. Moreover, the energy release from the residues during the firing stage is greater than the energy demand required for drying, while the thermal conductivity values of the final materials decreases with the amount of residue, which confers thermal insulating properties to the ceramic pieces and thus can reduce the energy consumption of buildings.

KEYWORDS

Spent diatomite waste, clay, ceramic processing, technological properties, ceramic bricks

CAPÍTULO 7

MATERIALES POROSOS PARA MEMBRANAS CERÁMICAS

PUBLICACIÓN

INFLUENCE OF WASTE ADDITION ON THE POROSITY OF CLAY-BASED CERAMIC MEMBRANES

Galán-Arboledas, R. J., Cotes, T., Martínez, C., Bueno, S.

Desalination and Water Treatment, 57(6), 2633-2639 (2016)

<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017011>

ABSTRACT

Incorporation of waste into ceramics can be an eco-friendly alternative for modification of their microstructure and related properties such as porosity, pore size and, therefore, permeability and mechanical properties. In this work, two wastes are added to a common clay mixture traditionally used for porous ceramics manufacturing: *Screen Glass, G*, from monitors and TV panels, and *Diatomaceous Earth, D*, from oil-filtering processes. Processing of the reference clay-based material (*R*) and two waste-containing formulations (10 wt.% of screen glass, *R10G*, and 10wt.% of diatomaceous earth, *R10D*) was carried out through vacuum extrusion shaping and firing of test specimens at three maximum temperatures: 850, 950 and 1050 °C. Final sintered specimens were characterized to determine density, bending strength and water absorption. Microstructure was observed by SEM while pore size distribution was determined by mercury intrusion porosimetry. Permeability coefficient was calculated from these experimental parameters.

Materials containing glass waste have lower porosity and larger pore size due to partial melting of glass. As a consequence, mechanical strength of *R10G* increases around 10 % due to the lower porosity while, contrary to expectations, permeability also increases due to the larger pore size. In the case of *R10D* materials, extra porosity created by oil combustion during sintering also leads to larger permeability values although a significant decrease of mechanical strength and reliability is observed.

KEYWORDS

Ceramics; Waste Valorization; Porosity; Mechanical Properties, Permeability

CAPÍTULO 8

MATERIALES FABRICADOS ÚNICAMENTE CON RESIDUOS

PUBLICACIÓN

TERNARY DIAGRAMS AS A TOOL FOR DEVELOPING CERAMIC MATERIALS FROM WASTE: RELATIONSHIP BETWEEN TECHNOLOGICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE

R.J. Galán-Arboledas, M.T. Cotes-Palomino, C. Martínez-García, J.M. Moreno-
Maroto, M. Uceda-Rodríguez, S. Bueno.

Environmental Science and Pollution Research, 26, 35574–35587 (2019)

<https://doi.org/10.1007/s11356-019-05343-3>

ABSTRACT

The present work proposes the manufacture of ceramic construction materials using raw materials which are only industrial wastes from different production processes (electric arc furnace steel slag, coal bottom ash, carbon fly ash, and oil-filtering diatomaceous-earth). From them, the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ equilibrium phase diagram has been used to formulate two materials compositions with the objective of obtaining ceramics whose chemical composition is located in the same area as a traditional clay-based material, but with two different technological behaviors: refractoriness due to calcium phase's development and densification due to a greater melting capacity. The waste-based pieces have been sintered at three firing temperatures (1000 °C, 1050 °C, and 1100 °C) and the mineralogical composition has been quantified by Rietveld refinement-XRD in order to establish the agreement between the phases foreseen by the formulations in the diagrams and the mineralogical compositions actually developed after the sintering treatment. In addition, fired materials have been subjected to a complete microstructural characterization by means of SEM-EDX and the pore size distribution has been determined by means of mercury intrusion porosimetry and helium pycnometry. In general, all obtained materials display adequate technological properties for their use as building materials so this characterization has allowed to show the suitability of the ternary diagram $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ for the design of ceramic compositions from industrial wastes. Therefore, extending the use of phase diagrams as a design tool is still little explored for waste-based ceramics, and those that have been mainly used for studying Mg-based phases can have an important contribution to a more sustainable construction sector.

KEYWORDS

Waste; Ceramic materials; Ternary phase diagram; Technological properties; Microstructure

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

9 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la presente Tesis permiten extraer las siguientes conclusiones principales:

- El análisis técnico-económico de las materias primas de partida muestra que las condiciones idóneas de fabricación de los materiales formulados con residuos resultan, en general, de fácil implantación en la industria cerámica, sin necesidad de grandes requisitos en cuanto a pretratamientos de acondicionamiento, más allá de la correcta homogenización y transporte de los residuos.
- Los dos grandes grupos de materiales propuestos, basados en escorias de acero inoxidable y en tierras diatomeas filtrantes de la industria agroalimentaria, mejoran la eficiencia de los procesos de moldeo y secado. En concreto, la huella hídrica o consumo de agua para el amasado se reduce en torno a un 3 %. En el caso de la contracción lineal de las piezas durante el secado, la reducción varía entre el 5 y el 13 %. Además, no se generan de forma adicional patologías propias de esta etapa del procesamiento como son las fisuraciones.
- La eficiencia energética del tratamiento térmico de los materiales resulta en general mejorada debido a diferentes mecanismos, según el tipo de residuo considerado. Así, la utilización de escorias permite la formulación de pastas con un menor contenido de carbonatos cuya descomposición, fuertemente endotérmica, condiciona la eficiencia energética de la fabricación cerámica. Por su parte, el uso de las tierras diatomeas filtrantes permite aprovechar el poder calorífico de su carga orgánica, reduciendo el consumo de combustibles fósiles. Esta eficiencia energética se traduce en una reducción neta de emisiones de CO₂ que, en el caso del uso de escorias puede resultar del orden del 7 % y de hasta un 13% con la incorporación de tierras filtrantes.
- El análisis microestructural y la cuantificación de las propiedades tecnológicas de los nuevos materiales sinterizados muestra que la incorporación de los residuos seleccionados no supone alteraciones significativas en el comportamiento de las mezclas durante la cocción. La variación del valor de las propiedades determinadas depende del carácter del residuo introducido. Destaca que se produce un aumento de la absorción de agua y un descenso de la resistencia mecánica a flexión debido a una mayor porosidad abierta, aunque el valor de ambas propiedades se mantiene dentro de los estándares de calidad recomendados para el uso en edificación.
- La capacidad de acondicionamiento térmico de los nuevos elementos cerámicos para edificación se ve mejorada. Mientras que en los materiales que incorporan

tierras filtrantes la mejora se debe a un descenso de la conductividad térmica en torno al 15 %, en los materiales fabricados con escorias de acería, la mejora de la capacidad de aislamiento térmico es más reducida.

- A las mejoras tecnológicas y de eficiencia energética señaladas hay que añadir la posibilidad de desarrollar nuevas funcionalidades dependiendo del tipo y dosificación de residuo incorporado, como por ejemplo el control de la permeabilidad de los materiales con tierras filtrantes acompañadas de residuos de vidrio.
- Los desarrollos planteados contribuyen positivamente a los diferentes indicadores ambientales de los nuevos sistemas de certificación de producto y de la sostenibilidad de las edificaciones. Esta validación puede reducir algunas barreras actualmente existentes para la comercialización de materiales que incorporan residuos.
- Con el objetivo final de maximizar las cantidades de residuo a incorporar, se evalúa además la viabilidad de la fabricación de productos exclusivamente a partir de los residuos seleccionados, sin la utilización de arcillas, lo que requiere de nuevas herramientas de diseño diferentes a las tradicionales. En estos materiales se demandan temperaturas de sinterización superiores a 1050°C para garantizar el cumplimiento de los estándares de calidad en edificación, lo que dirige a nuevos estudios de viabilidad y de aplicaciones o nichos de mercado alternativos para estos materiales.
- Las diferentes investigaciones realizadas en esta Tesis suponen para la industria cerámica andaluza un punto de partida para una futura cuantificación más exhaustiva de la mejora ambiental con la metodología del Análisis del Ciclo de Vida, de forma específica para cada caso de estudio y que vaya más allá del análisis sectorial nacional disponible hasta la fecha.

De estas conclusiones principales surgen una serie de conclusiones generales extraídas a partir del comportamiento de aquellas formulaciones con residuos consideradas óptimas, las cuales son:

- La correcta selección y dosificación de los recursos considerados (arcillas y residuos) y de los tratamientos térmicos de sinterización propuestos en las diferentes investigaciones planteadas permiten el desarrollo de materiales con prestaciones adecuadas para su uso como productos de edificación.

- Se ha demostrado la validez de las hipótesis de partida para conseguir mejoras en la eficiencia energética tanto del propio sector cerámico, durante la fabricación de algunos de los materiales propuestos, como durante la vida de los edificios debido al desarrollo de piezas más ligeras con menor conductividad térmica.
- Este ahorro de energía, junto con la reducción de la extracción del recurso mineral arcilla y la valorización de los residuos industriales considerados, contribuye a la implantación de una estrategia de economía circular en el sector de la construcción.
- La utilización de materias primas residuales o secundarias ha permitido diagnosticar nuevas funcionalidades que pueden incrementar las probabilidades de uso y el valor añadido de algunas de las formulaciones propuestas.
- Se ha incrementado el conocimiento científico-tecnológico disponible para la mejora ambiental en el sector cerámico estructural andaluz mediante la valorización material de residuos principalmente inorgánicos.

ANEXO I

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

ANEXO I: PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Se muestra a continuación, la principal producción científica (publicaciones y aportaciones a congresos) vinculada al desarrollo de la presente investigación. En el caso de las publicaciones, se indican los principales índices de calidad de las mismas, destacando un total de cuatro artículos recogidos en el Journal Citation Report (JCR) de los cuales dos se encuentran en el primer cuartil (Q1) de su Área.

PUBLICACIONES

- 1. Autores:** Galán-Arboledas, R. J., Álvarez de Diego, J., Dondi, M., & Bueno, S.

Título: Energy, environmental and technical assessment for the incorporation of EAF stainless steel slag in ceramic building materials.

Publicación: Journal of Cleaner Production, 142 (2017) 1778-1788.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.110>

Factor de impacto: 5.651 (JCR, 2017).

Posición y área: 7 / 50 (Q1); Engineering / Environmental.
- 2. Autores:** Galán-Arboledas, R. J., Cotes-Palomino, M. T., Bueno, S., & Martínez-García, C. (2017).

Título: Evaluation of spent diatomite incorporation in clay based materials for lightweight bricks processing.

Publicación: Construction and Building Materials, 144 (2017) 327-337.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.202>

Factor de impacto: 3.485 (JCR, 2017).

Posición y área: 11 / 128 (Q1); Engineering / Civil.
- 3. Autores:** Galán-Arboledas, R. J., Cotes-Palomino, M. T., Martínez-García, C., Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., & Bueno, S.

Título: Ternary diagrams as a tool for developing ceramic materials from waste: relationship between technological properties and microstructure.

Publicación: Environmental Science and Pollution Research, 26 (2019) 35574-35587

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05343-3>

Factor de impacto: 2.914 (JCR, 2018).

Posición y área: 91 / 250 (Q2); Environmental Sciences.

4. Autores: **Galán-Arboledas, R. J.**, Cotes, T., Martínez, C., & Bueno, S.
Título: Influence of waste addition on the porosity of clay-based ceramic membranes.
Publicación: Desalination and Water Treatment, 57(6) (2016) 2633-2639.
DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017011>
Factor de impacto: 1.631 (JCR, 2016).
Posición y área: 66 / 135 (Q2); Engineering / Chemical.
5. Autores: **Galán-Arboledas, R. J.**, Merino, A., & Bueno, S.
Título: Use of new raw materials and industrial wastes to improve the possibilities of using ceramic materials from Bailén Jaén, southern Spain.
Publicación: Materiales de Construcción, 63(312) (2013) 553-568.
DOI: <https://doi.org/10.3989/mc.2012.03412>
Factor de impacto: 0.734 (JCR, 2013)
Posición y área: 185 / 251 (Q3); Materials Science / Multidisciplinary
6. Autores: **Galán-Arboledas, R. J.**, & Bueno, S.
Título: Production of ceramic materials using only waste as raw materials.
Publicación: Key Engineering Materials, 663 (2016) 62-71.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.663.62>
Factor de impacto: 0.24; Scopus (CiteScore, 2016)
Posición y área: 412 / 526; Mechanical Engineering
7. Autores: **Galán Arboledas, R.J.**, Merino García, A., & Bueno, S. (2016).
Título: Lighter structural clay ceramics manufactured with marble cutting dust and paperboard based packaging waste.
Publicación: Key Engineering Materials, 663 (2016) 105-114.
DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.663.105>
Factor de impacto: 0.24; Scopus (CiteScore, 2016)
Posición y área: 412 / 526; Mechanical Engineering

APORTACIONES A CONGRESOS

COMUNICACIONES ORALES EN CONGRESOS INTERNACIONALES

Autores: MARÍA LINAREJOS NAVÍO-GONZÁLEZ; **ROSENDO J. GALÁN-ARBOLEDAS**; SALVADOR BUENO.
Título: CLAY-BASED CERAMIC FOAMS AS GREEN BUILDING MATERIALS.
Evento: 16th International Clay Conference. Clays, from the Oceans to Space.
Organiza: AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles)
Lugar y fecha: Granada, 17/07/2017 - 21/07/2017

Autores: **R. J. GALÁN ARBOLEDAS**, M. LINAREJOS NAVÍO-GONZÁLEZ; A. MERINO; J. A. LAGUNA; S. BUENO.
Título: ESTUDIO TECNOLÓGICO DE ESPUMAS CERÁMICAS OBTENIDAS A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE ARCILLAS Y RESIDUOS.
Evento: I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia.
Organiza: Universidad de Castilla La Mancha y col.
Lugar y fecha: Ciudad Real, 07/06/2017 - 09/06/2017

Autores: **ROSENDO J. GALÁN-ARBOLEDAS**; SALVADOR BUENO; JAVIER ÁLVAREZ.
Título: INCLUDING BIOMASS, WASTE AND SOLID FUELS AS RAW MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF HEAVY CLAY STRUCTURAL CERAMICS.
Evento: WASCON 2015 - Resource Efficiency in Construction.
Organiza: ISCOWA (International Society for the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials) y Universidad de Cantabria
Lugar y fecha: Santander, 10/06/2015 - 12/06/2015

Autores: J. ÁLVAREZ, **R.J. GALÁN-ARBOLEDAS**, S. BUENO
Título: SCALING UP WASTE VALORISATION IN CERAMIC INDUSTRIES. SOME PRACTICAL APPROACHES.
Evento: International Workshop on Processing Ceramics from Waste. A New Raw Material Source for a Global Change.
Organiza: Universidad Internacional de Andalucía
Lugar y fecha: Baeza (Jaén), 29/09/2014 – 01/10/2014.

Autores: R.J. GALÁN-ARBOLEDAS; C. BAUDÍN; S. BUENO.
Título: OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES AISLANTES EN LOS MATERIALES CERÁMICOS ESTRUCTURALES DE ARCILLA COCIDA.
Evento: IV Congreso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro.
Organiza: Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro
Lugar y fecha: Aveiro, Portugal, 16/11/2011 – 18/11/2011.

PÓSTERS EN CONGRESOS INTERNACIONALES

Autores: R.J. GALÁN-ARBOLEDAS, M.T. COTES-PALOMINO, C. MARTÍNEZ-GARCÍA, S. BUENO
Título: TERNARY DIAGRAMS AS A TOOL FOR DEVELOPING ECO-FRIENDLY MATERIALS. RELATIONSHIP BETWEEN TECHNOLOGICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE.
Evento: 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. NAXOS 2018.
Organiza: National Technical University of Athens et al.
Lugar y fecha: Naxos (Grecia). 13/06/2018 – 16/06/2018.

Autores: M.L. NAVÍO-GONZÁLEZ, R.J. GALÁN-ARBOLEDAS, L. PERÉZ-VILLAREJO, D. ELICHE-QUESADA, S. BUENO
Título: PROCESSING OF CELLULAR GEOPOLYMERS BY DIRECT FOAMING OF ALKALI-ACTIVATED CERAMIC CLAYS AND METALLURGICAL SLAGS.
Evento: Vitrogeowastes. Vitrification and Geopolymerization of Wastes for Immobilization or Recycling.
Organiza: Universidad Miguel Hernández - International Commission on Glass (ICG)
Lugar y fecha: Elche (Alicante). 14/09/2017 – 15/09/2017.

Autores: R. J. GALÁN-ARBOLEDAS; C. MARTÍNEZ; T. COTES; S. BUENO
Título: TECHNOLOGY PROPERTIES AND VALORISATION POTENTIAL OF STEEL ASH IN TRADITIONAL CLAY BASED BRICKS.
Evento: Sustainable Materials Science and Technology.
Organiza: Instituto Politécnico de Portalegre et al.
Lugar y fecha: Paris, Francia. 15/07/2015 - 17/07/2015

Autores: S. BUENO; **R. J. GALÁN-ARBOLEDAS.**
Título: PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS USING ONLY WASTE AS RAW MATERIALS.
Evento: International Workshop on Processing Ceramics from Waste. A New Raw Material Source for a Global Change.
Organiza: Universidad Internacional de Andalucía
Lugar y fecha: Baeza (Jaén), 29/09/2014 – 01/10/2014.

Autores: **R. J. GALÁN-ARBOLEDAS**
Título: EL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA COMO HERRAMIENTA PARA MEJORAR LOS PRODUCTOS CERÁMICOS. APLICACIÓN DEL PROYECTO KERAM-ECO. (Conferencia invitada)
Evento: International Symposium on Advanced Ceramic Materials and Sustainability
Organiza: Universidad de Jaén
Lugar y fecha: Linares (Jaén) 15/09/2014.

Autores: **R. J. GALÁN-ARBOLEDAS**; T. COTES; C. MARTÍNEZ; S. BUENO.
Título: INFLUENCE OF WASTE ADDITION ON THE POROSITY OF CLAY-BASED CERAMIC MATERIALS,
Evento: International Congress Water, Waste and Energy Management,
Organiza: Instituto Politécnico de Portalegre et al.
Lugar y fecha: Oporto, Portugal. 16/07/2014 - 18/07/2014.

Autores: C. MARTÍNEZ GARCÍA; M. T. COTES PALOMINO; D. ELICHE QUESADA; L. PÉREZ VILLAREJO; S. BUENO RODRÍGUEZ; **R. GALÁN-ARBOLEDAS.**
Título: USE OF LAND OF DIATOMS FROM BEER INDUSTRY FOR NEW MATERIALS MANUFACTURING,
Evento: International Congress Water, Waste and Energy Management,
Organiza: Instituto Politécnico de Portalegre et al.
Lugar y fecha: Oporto, Portugal. 16/07/2014 - 18/07/2014.

Autores: **R.J. GALÁN-ARBOLEDAS**; C. PLAZA; S. BUENO.
Título: OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES AISLANTES EN LOS MATERIALES CERÁMICOS DE ARCILLA COCIDA.
Evento: IV Congreso Luso-Espanhol de Cerâmica e Vidro.
Organiza: Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro
Lugar y fecha: Aveiro, Portugal, 16/11/2011 – 18/11/2011.

COMUNICACIONES ORALES EN CONGRESOS NACIONALES

Autores: R.J. GALÁN-ARBOLEDAS; C. BAUDÍN; S. BUENO
Título: COMPORTAMIENTO AISLANTE DE LOS MATERIALES DE ARCILLA COCIDA. CORRELACIÓN MATERIAS PRIMAS, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES.
Evento: LII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
Organiza: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
Lugar y fecha: Burgos, 03/10/2012 – 06/10/2012

PÓSTERS EN CONGRESOS NACIONALES

Autores: S. BUENO; J. ÁLVAREZ DE DIEGO; R.J. GALÁN-ARBOLEDAS.
Título: DETERMINACIÓN DE EFLORESCENCIAS EN MATERIALES CERÁMICOS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM-EDX.
Evento: LII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
Organiza: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Lugar y fecha: Burgos, 03/10/2012 – 06/10/2012

Autores: R.J. GALÁN-ARBOLEDAS; C. MARTÍNEZ; S. BUENO; T. COTES
Título: COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE CERÁMICAS TRADICIONALES QUE INCORPORAN RESIDUOS DE TIERRAS DIATOMEAS
Evento: XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos.
Organiza: Universidad de Jaén y col.
Lugar y fecha: Linares. 17/09/2014 – 19/09/2004.

